

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΑΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΟΖΟΝΙΣΜΟΥ
ΣΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΜΕΛΑΣΑ**

ΖΙΑΒΡΟΥ ΚΑΛΛΙΡΡΟΗ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΙ: ΚΑΘ. Α. ΖΟΥΜΠΟΥΛΗΣ

ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘ. Π. ΣΑΜΑΡΑΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

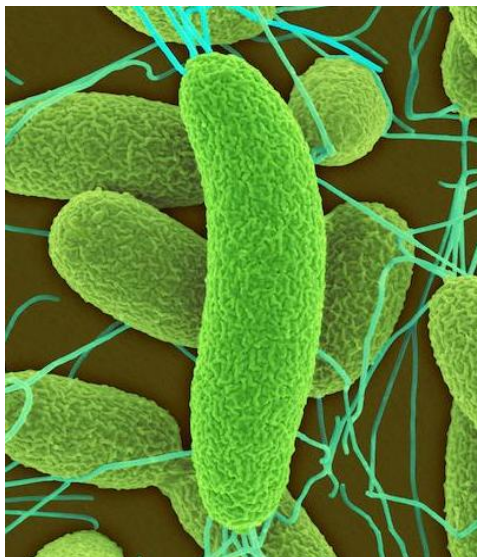
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΟΖΟΝΙΣΜΟΥ
ΣΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΜΕΛΑΣΑ**

ΖΙΑΒΡΟΥ ΚΑΛΛΙΡΡΟΗ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΙ: ΚΑΘ. Α. ΖΟΥΜΠΟΥΛΗΣ

ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘ. Π. ΣΑΜΑΡΑΣ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΖΙΑΒΡΟΥ ΚΑΛΛΙΡΡΟΗ, ΧΗΜΙΚΟΣ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΟΖΟΝΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ
ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΣΕ ΜΕΛΑΣΑ**

εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Νερού και Αποβλήτων του Τμήματος
Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής του
Αλεξάνδρειου Ανώτατου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Θεσσαλονίκης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΖΟΥΜΠΟΥΛΗΣ- Επιβλέπων Καθηγητής

Αναπλ. Καθηγητής ΠΕΤΡΟΣ ΣΑΜΑΡΑΣ- Επιβλέπων Καθηγητής

Αναπλ. Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ- Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε σύμφωνα με τη Γ.Σ.Ε.Σ. 254/4-3-2013, για τη κρίση της Διπλωματικής Εργασίας της Ζιάβρου Καλλιρρόης, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης την 04/04/2013, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της εργασίας με τίτλο ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΟΖΟΝΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΜΕΛΑΣΑ και την ενέκρινε με βαθμό 10.

Περίληψη

Τα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα παράγονται από μονάδες που χρησιμοποιούν τη μελάσα ως πρώτη ύλη κατά την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας και την αλκοολική ζύμωση. Περιέχουν σημαντικό ποσοστό οργανικών ενώσεων όπως επεξεργασμένα σάκχαρα, αλλά και μεγάλη ποσότητα σκούρου καφέ κλάσματος, των μελανοϊδινών. Οι μελανοϊδίνες είναι χρωμοφόρες ενώσεις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες. Ως αποτέλεσμα τα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα αποτελούν πολύπλοκο και δύσχρηστο οργανικό βιομηχανικό απόβλητο με υψηλές τιμές COD και BOD, που επιφέρουν σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις όταν απορρίπτονται στα υδάτινα οικοσυστήματα.

Η επεξεργασία των αποβλήτων αυτών συνήθως περιλαμβάνει αναερόβια χώνευση και αερόβια επεξεργασία. Περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας του αποβλήτου επιτυγχάνεται με εφαρμογή μεθόδων προχωρημένης επεξεργασίας όπως κροκίδωσης και οζονισμού. Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης των μεθόδων αυτών στην τοξικότητα. Δείγμα αποβλήτου από τον βιολογικό καθαρισμό Θεσσαλονίκης αναμίχθηκε με δείγμα αποβλήτου από μονάδα παραγωγής ζύμης αρτοποιίας (10% v/v) και το μίγμα υπέστη κροκίδωση και οζονισμό σε διάφορες συνθήκες (δόση και είδος κροκιδωτικού, ρύθμιση pH, δόση όζοντος και χρόνος αντίδρασης). Η οξεία τοξικότητα των αρχικών αποβλήτων, των μιγμάτων τους αλλά και των επεξεργασμένων δειγμάτων αξιολογήθηκε με προσδιορισμό της αναστολής της φωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio fischeri*.

Τα κροκιδωτικά τριχλωριούχος σίδηρος, ένυδρο θειικό αργίλιο, διχλωριούχος σίδηρος και χλωριούχο πολυαργίλιο (PAC-18) εξετάστηκαν κυρίως για την ικανότητά τους να μειώνουν το COD και το χρώμα. Το PAC-18 αποδείχθηκε ως το πιο αποδοτικό για τη μείωση του COD, του χρώματος και της τοξικότητας (μέγιστα ποσοστά μείωσης 32%, 98% και 100%, αντίστοιχα). Επιπλέον, βέλτιστες συνθήκες για την απόδοση της κροκίδωσης ήταν pH=7 και δόση του PAC-18 25 mg/L. Το δείγμα που προέκυψε μετά από κροκίδωση στις συνθήκες αυτές είχε τιμές COD=1234 (COD=2563 πριν την κροκίδωση), απορρόφηση στα 254 nm=0.246 και τοξικότητα 49.9%. Ο οζονισμός οδήγησε σε περεταίρω μείωση των παραμέτρων, η τιμή του COD μειώθηκε στα 873 mg/L. Ενώ η μείωση του χρώματος λάμβανε χώρα στα πρώτα στάδια του οζονισμού (μέσα σε 10 min) η μείωση του COD ήταν μικρότερη. Η τιμή του COD μειώθηκε μετά από 15 min εφαρμογής όζοντος στα 1038 mg/L, ενώ μετά από 1 h στα 873 mg/L. Παρότι ο οζονισμός μείωσε το ρυπαντικό φορτίο των δειγμάτων οδήγησε σε αύξηση της τοξικότητας, εξαιτίας της παραγωγής τοξικών προϊόντων: η μείωση της φωταύγειας του *Vibrio fischeri* ξεπερνούσε το 90% ανεξάρτητα από το χρόνο αντίδρασης.

Η εφαρμογή μεθόδων προχωρημένης επεξεργασίας στα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων αλλά σε μεγάλους χρόνους εφαρμογής. Εντούτοις στις συνθήκες αυτές είναι δυνατόν να αυξηθεί η τοξικότητα των αποβλήτων. Κρίνεται αναγκαία η χρήση δοκιμών τοξικότητας σε συνδυασμό με τον προσδιορισμό φυσικοχημικών παραμέτρων για τον καλύτερο χαρακτηρισμό της ποιότητας των αποβλήτων και την εκτίμηση των αρνητικών επιπτώσεων στα οικοσυστήματα.

Abstract

Molasses wastewater is produced from industrial processes using molasses as raw material such as baker's yeast production and alcohol fermentation. These wastewaters contain a relatively considerable amount of organic substances, with processed sugar being the main constituent, and a large amount of a dark brown pigment, the melanoidin. Melanoidins are brown recalcitrant compounds hardly biodegraded. Therefore, molasses wastewater represents complex and troublesome organic industrial effluent, having extremely high COD and BOD values, resulting to significant environmental impact upon their discharge to a water body. Nevertheless, treatment of these wastewaters is usually carried out by anaerobic treatment followed by an aerobic process; refinement of the biologically treated effluent is achieved by advanced treatment through coagulation followed by ozone oxidation aiming to the removal of biorefractory compounds. The objective of this work was the investigation of the effect of coagulation and ozonation on the toxicity of molasses wastewater effluents. Samples collected from the effluent of the municipal wastewater treatment plant of Thessaloniki were mixed with molasses biologically treated effluents (10% v/v) and were submitted to coagulation and ozonation under various conditions (coagulant dosage and type, pH, ozone reaction time and ozone dosage); the acute toxicity of the original, the mixed as well as the processed wastewater was evaluated by the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri*.

Ferric chloride, aluminum sulfate, ferrous chloride and PAC-18 were examined mainly for their capacity for COD and color removal; PAC-18 was proven as the most effective coagulant to reduce color, chemical oxygen demand (COD) and toxicity (98%, 32% and 100%, respectively). In addition, optimum conditions for the achievement of the highest removal rate of pollutants were pH=7.0 and a PAC-18 dosage of 25mg/L; effluent produced under these conditions presented COD=1234 (initial COD=2563), absorption at 254 nm=0.246 and toxicity to *Vibrio fischeri*=49.9%. Ozonation resulted in further reduction of chemical parameters of the treated samples; COD reduced to about 873 mg/L. Although color removal took place at the early stage of ozone reaction (at the first 10 minutes) the COD reduction rate was significantly lower; COD reduction after 15 min was 1038 mg/L, while after 1 hour COD was reduced to 873 mg/L. Although, ozonation reduced the pollutants content of the sample, it resulted in toxicity increase due to the production of toxic byproducts: *Vibrio fischeri* luminescence inhibition exceeded 90% and was not affected by reaction time.

It can be concluded that the advanced treatment of molasses wastewater might result in the reduction of pollutants loading, although at long reaction times; however, such a process could result in the increase of effluents toxicity. Therefore, bioassays should be used in conjunction to chemical analysis for the appropriate evaluation of the effluent properties and the assessment of their environmental impact.

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Αναστάσιο Ζουμπούλη για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και για τη συνεχή συνεργασία και συμπαράσταση για την υλοποίησή της, για τις χρήσιμες συμβουλές και διορθώσεις του τελικού κειμένου αλλά και γενικότερα για το αμείωτο ενδιαφέρον σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνεπιβλέποντα Αναπλ. Καθηγητή κ. Πέτρο Σαμαρά για την πολύπλευρη επιστημονική συνεισφορά στο σχεδιασμό και την υλοποίηση τόσο του πειραματικού μέρους όσο και του συγγραφικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Νικόλαο Λαζαρίδη για τη συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή, τον Δρ. Βασίλειο Τσιρίδη, Χημικό Μηχανικό για την ανεκτίμητη βοήθεια σε τεχνικά θέματα για τη διεξαγωγή των δοκιμών ελέγχου τοξικότητας αλλά και όλους όσους από το Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων του Αλεξάνδρειου ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης με βοήθησαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Απόβλητα Μονάδας Παραγωγής Ζύμης Αρτοποιίας	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Διαδικασία παραγωγής ζύμης	2
1.3 Παραγωγή και χαρακτηρισμός αποβλήτων	3
1.4 Επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα	5
1.5 Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι	7
2. Μέθοδοι Επεξεργασίας Αποβλήτων.....	9
2.1 Εισαγωγή.....	9
2.2 Κροκίδωση.....	9
2.2.1. Στάδια της κροκίδωσης	9
2.2.2. Κροκίδωση αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα	11
2.3 Επεξεργασία με Οζονισμό	12
2.3.1. Ιδιότητες-Παραγωγή-Χρήσεις όζοντος	12
2.3.2. Παραπροϊόντα οζονισμού	13
2.3.2. Οζονισμός αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα	14
3.Οικοτοξικολογία.....	16
3.1 Εισαγωγή.....	16
3.2 Ορισμοί.....	16
3.3 Βασικές αρχές.....	17
3.3.1. Αρχή δόσης-απόκρισης	17
3.3.2. Επίπεδα και μηχανισμοί τοξικής δράσης	19
3.3.3. Βιοδιαθεσιμότητα οργανικών και ανόργανων ρύπων	21
3.4 Δοκιμές ελέγχου τοξικότητας	21
3.5 Δοκιμή τοξικότητας με το βακτήριο εκπομπής φωτός <i>Vibrio fischeri</i>	22
3.6 Εφαρμογές των δοκιμών ελέγχου τοξικότητας	25
4.Τοξικότητα Αποβλήτων	28
4.1 Εισαγωγή.....	28
4.2 Μελέτες τοξικότητας αποβλήτων	29
4.3 Επίδραση της κροκίδωσης στην τοξικότητα αποβλήτων	30
4.4 Επίδραση του οζονισμού στην τοξικότητα των αποβλήτων	31

5. Υλικά και Μεθοδολογία	33
5.1 Εισαγωγή.....	33
5.2 Υγρά απόβλητα	33
5.3 Κροκιδωτικά.....	34
5.4 Αντιδραστήρια και υλικά για τη δοκιμή ελέγχου τοξικότητας	35
5.5 Αναλυτικές τεχνικές	36
5.6 Δοκιμή τοξικότητας με το βακτήριο <i>Vibrio fischeri</i>	39
5.7 Πειραματική διάταξη κροκίδωσης.....	44
5.8 Πειραματική διάταξη οζονισμού.....	45
5.9 Πειραματική διαδικασία.....	46
5.9.1. Προκαταρκτική επεξεργασία	46
5.9.2. Κροκίδωση μιγμάτων αποβλήτων.....	47
5.9.3. Επεξεργασία κροκιδωμένων μιγμάτων αποβλήτων με οζονισμό	48
6. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	49
6.1 Χαρακτηριστικά αποβλήτων	49
6.2 Εφαρμογή της κροκίδωσης στην επεξεργασία του μίγματος των αποβλήτων.....	51
6.2.1. Συσχέτιση παραμέτρων και τοξικότητας	61
6.2.2. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων κροκίδωσης.....	65
6.3 Ρύθμιση του pH	68
6.3.1. Συσχέτιση παραμέτρων και τοξικότητας	72
6.3.2. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων κροκίδωσης με ρύθμιση του pH.....	75
6.4 Επεξεργασία με όζον των κροκιδωμένων αποβλήτων	76
6.4.1. Μέτρηση των παραμέτρων μετά 24, 48 και 72 h.	79
6.4.2. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων οζονισμού.....	82
6.4.3. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων οζονισμού με βάση την τοξικότητα	85
6.5 Εφαρμογή κροκίδωσης-οζονισμού σε μίγμα αποβλήτων πιλοτικού βιολογικού καθαρισμού.....	86
7. Συμπεράσματα/Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.....	89
7.1 Συμπεράσματα	89
7.2 Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες	90
8. Βιβλιογραφία.....	91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 1 - Χαρακτηριστικές τιμές των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας [Blonskaja et al., 2006].</i>	5
<i>Πίνακας 2 - Παράμετροι που προσδιορίζουν την τοξικότητα μιας ουσίας [Κουτσελίνης 1997].</i>	17
<i>Πίνακας 3 – Χαρακτηριστικά κροκιδωτικών.</i>	35
<i>Πίνακας 4 - Τοξικότητα και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δειγμάτων αποβλήτων.</i>	50
<i>Πίνακας 5 - % μείωση φωταύγειας του <i>V. Fischeri</i> μετά από 5 min, 15 min και 30 min έκθεσης στο αρχικό μίγμα αποβλήτων και στα κροκιδωμένα δείγματα.</i>	57
<i>Πίνακας 6 - % μείωση φωταύγειας του <i>V. Fischeri</i> μετά από 5 min, 15 min και 30 min έκθεσης στο αρχικό μίγμα αποβλήτων και στα κροκιδωμένα δείγματα με ρύθμιση του pH.</i>	69
<i>Πίνακας 7 - % μείωση φωταύγειας του <i>V. Fischeri</i> μετά από 5 min, 15 min και 30 min έκθεσης στο αρχικό μίγμα αποβλήτων, στα κροκιδωμένο δείγμα και στα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με όζον.</i>	78
<i>Πίνακας 8 - % μείωση φωταύγειας του <i>V. Fischeri</i> μετά από 5 min, 15 min και 30 min έκθεσης στο αρχικό μίγμα αποβλήτων, στα κροκιδωμένο δείγμα και στα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με όζον. Εξέταση της τοξικότητας των δειγμάτων 0, 24, 48 και 72 h μετά τον οζονισμό.</i>	82

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 – Διάγραμμα ροής για την παραγωγή ζύμης [Ersahin et al., 2011a].....	3
Σχήμα 2 – Περιγραφή της διεργασίας της κροκιδώσης/συσσωμάτωσης με την επιπρόσθετη χρήση ενισχυτικού συσσωμάτωσης.	10
Σχήμα 3 – Κλασσική διεργασία κροκιδώσης.	11
Σχήμα 4 – Αναστολή της φωταύγειας υπο την επίδραση τοξικών ουσιών [Girotti et al., 2008].	24
Σχήμα 5 – Τοξικότητα δειγμάτων (α) απόβλητο βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας, (β) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με απιονισμένο νερό (10% v/v), (γ1) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) από την πρώτη δειγματοληψία, (γ2) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) από τη δεύτερη δειγματοληψία, (γ3) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) από την τρίτη δειγματοληψία.	51
Σχήμα 6 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στο COD.	52
Σχήμα 7 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην % μεταβολή του COD σε σχέση με το αρχικό ανεπεξέργαστο μίγμα αποβλήτων.	53
Σχήμα 8 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην απορρόφηση στα 254 nm.	54
Σχήμα 9 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην % μεταβολή του χρώματος σε σχέση με το αρχικό ανεπεξέργαστο μίγμα αποβλήτων.	54
Σχήμα 10 – Φάσματα απορρόφησης 200-800 nm (α) αρχικού μίγματος και όλων των δόσεων $FeCl_3$, (β) αρχικού μίγματος και όλων των δόσεων PAC-18, (γ) αρχικού μίγματος και όλων των δόσεων $FeCl_2$, και (δ) αρχικού μίγματος και όλων των δόσεων $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$	56
Σχήμα 11 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην τοξικότητα.	58
Σχήμα 12 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην % μεταβολή της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό ανεπεξέργαστο μίγμα αποβλήτων.	58
Σχήμα 13 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στο pH.	59
Σχήμα 14 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην αγωγιμότητα.	59
Σχήμα 15 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στα ολικά στερεά.	60
Σχήμα 16 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στη θολότητα.	60
Σχήμα 17 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στον όγκο της λάσπης.	61
Σχήμα 18 – % μεταβολή (μείωση) COD, χρώματος και τοξικότητας για (α) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/L του $FeCl_3$ (β) τις δόσεις 25, 50, 100, 200, 300, 400 mg/L του PAC-18 (γ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του $FeCl_2$ (δ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$	62
Σχήμα 19 – % μεταβολή (μείωση) αγωγιμότητας, ολικών στερεών και τοξικότητας για (α) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/L του $FeCl_3$ (β) τις δόσεις 25, 50, 100, 200, 300, 400 mg/L του PAC-18 (γ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του $FeCl_2$ (δ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$	63
Σχήμα 20 – Όγκος λάσπης, θολότητα και τοξικότητα για (α) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/L του $FeCl_3$ (β) τις δόσεις 25, 50, 100, 200, 300, 400 mg/L του PAC-18 (γ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του $FeCl_2$ (δ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$	64

Σχήμα 21 – Σύγκριση των δύο κροκιδωτικών με ρύθμιση του pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 στην ικανότητά τους για % μεταβολή (μείωση) (α) COD, (β) χρώματος, (γ) τοξικότητας, (δ) αγωγιμότητας, (ε) ολικών στερεών, αλλά και στην ικανότητά τους για παραγωγή (στ) λάσπης, (ζ) θολότητας.	71
Σχήμα 22 – Φάσματα απορρόφησης 200-800 nm (α) αρχικού μίγματος και FeCl ₃ στα 100 mg/L και pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, (β) αρχικού μίγματος και PAC-18 στα 25 mg/L και pH 4, 5, 6, 7, 8, 9.	72
Σχήμα 23 – Ρύθμιση pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 (FeCl ₃ 100 mg/L) (α) % μεταβολή (μείωση) χρώματος, COD, τοξικότητας, (β) % μεταβολή (μείωση) αγωγιμότητας, ολικών στερεών, τοξικότητας, (γ) όγκος λάσπης, θολότητα και % τοξικότητα.	73
Σχήμα 24 – Ρύθμιση pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 για το PAC-18 στα 25 mg/L (α) % μεταβολή (μείωση) χρώματος, COD, τοξικότητας, (β) % μεταβολή (μείωση) αγωγιμότητας, ολικών στερεών και τοξικότητας, (γ) όγκος λάσπης, θολότητα και % τοξικότητα.	74
Σχήμα 25 – Μελέτη της % μεταβολής (μείωση) χρώματος, COD, τοξικότητας, αγωγιμότητας, ολικών στερεών και θολότητας με την εφαρμογή όζοντος 20% για 1 h, 50% για 1 h, 100% για 1 h, 100% για 30 min και 100% για 15 min, σε σχέση με τις αντίστοιχες παραμέτρους του κροκιδωμένου μίγματος.	76
Σχήμα 26 – Φάσματα απορρόφησης 200-800 nm αρχικού μίγματος, κροκιδωμένου δείγματος και όλες τις δόσεις όζοντος και χρόνους επαφής.	77
Σχήμα 27 – Μελέτη της % μεταβολής (μείωση) παραμέτρων 0, 24, 48 και 72 h μετά την εφαρμογή όζοντος.	80
Σχήμα 28 – Φάσματα απορρόφησης (α) 20% όζον για χρόνο επαφής 1h (0, 24, 48 h), (β) 50% όζον για χρόνο επαφής 1h (0, 24, 48 h), (γ) 100% όζον για χρόνο επαφής 1h (0, 24, 48 h), (δ) 100% όζον για χρόνο επαφής 30min (0, 24, 48 h), (ε) 100% όζον για χρόνο επαφής 15min (0, 24, 48 h).	81
Σχήμα 29 – (α) % μεταβολή (μείωση) παραμέτρων του αρχικού μίγματος κατά την κροκίδωση και τον οζονισμό, (β) τοξικότητα δειγμάτων.	87
Σχήμα 30 – Φάσματα απορρόφησης για το αρχικό μίγμα, το κροκιδωμένο δείγμα και τα δείγματα οζονισμού.	87

1. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΖΥΜΗΣ ΑΡΤΟΠΟΙΙΑΣ

1.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη της βιομηχανίας τροφίμων και ποτών αλλά και άλλων βιομηχανιών στην κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων νερού, είναι γενικά αυτή που καθοδηγεί την έρευνα προς την αποκατάσταση, την ανακύκλωση και την αναβάθμιση των αποβλήτων τους. Οι διεργασίες που μελετώνται προς την κατεύθυνση αυτή πρέπει να έχουν χαμηλό κόστος, να είναι εφαρμόσιμες σε μεγάλο εύρος λειτουργικών αναγκών και όταν είναι εφικτό να επιτρέπουν την ανάκτηση αποβλήτων με σημαντική οικονομική αξία. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η αξιοποίηση της μελάσας ως βιοτεχνολογικό υπόστρωμα, καθώς αποτελεί συχνά πρώτη ύλη σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες ζύμωσης [Ryan et al., 2008].

Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων βιομηχανικών μονάδων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας αλλά και μέσα στην ίδια τη βιομηχανία και διαφέρουν από τα χαρακτηριστικά των αστικών αποβλήτων τα οποία έχουν σχετικά ποιοτικά και ποσοτικά σταθερή σύσταση. Αντιθέτως η διαχείριση των αποβλήτων βιομηχανικών μονάδων αποτελεί πολύπλοκο πρόβλημα εξαιτίας αφενός μεν του μεγάλου εύρους ενώσεων που μπορεί να περιέχουν και αφετέρου εξαιτίας του μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων των ενώσεων αυτών. Γίνεται σαφές πως η μελέτη των βιομηχανικών αποβλήτων τις περισσότερες φορές περιορίζεται από την έλλειψη δεδομένων. Εφόσον η ακριβής σύσταση των αποβλήτων καθίσταται δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια, είναι και κατά συνέπεια δύσκολος ο προσδιορισμός των ενδιάμεσων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους. Ως αποτέλεσμα συνήθως η μελέτη τέτοιων αποβλήτων περιορίζεται σε μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (TOC) ή του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Παρότι μελέτες σε μοντέλα αποβλήτων υπάρχουν διαθέσιμα στη βιβλιογραφία και παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τη βελτιστοποίηση της επεξεργασίας των αποβλήτων αυτές οι πληροφορίες δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστούν απευθείας στα πραγματικά απόβλητα των βιομηχανικών μονάδων. Απαιτείται η εφαρμογή πειραμάτων σε πραγματικά απόβλητα με έλεγχο των θεωρητικών δεδομένων [Oller et al., 2011].

Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία περιλαμβάνει πλήθος οδηγιών που αφορούν τη βιομηχανία και καθορίζουν περιβαλλοντικά θέματα. Ειδικότερα, σε ότι αφορά στη διαχείριση και επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων, που αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας, η κύρια Ευρωπαϊκή Οδηγία είναι 96/61/EC, σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (Integrated Prevention Pollution Control, IPPC). Στόχος της οδηγίας είναι η αποφυγή ή ελαχιστοποίηση των αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές και γεωργικές εγκαταστάσεις στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η οδηγία καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις οι οποίες πρέπει να τηρούνται για κάθε σχετική βιομηχανική εγκατάσταση. Από την άλλη όσον αφορά στην ποιότητα των υδάτων αυτή καθορίζεται από την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/60/EC και την συμπληρωματική της 2008/105/EC (Water Framework Directive, WFD).

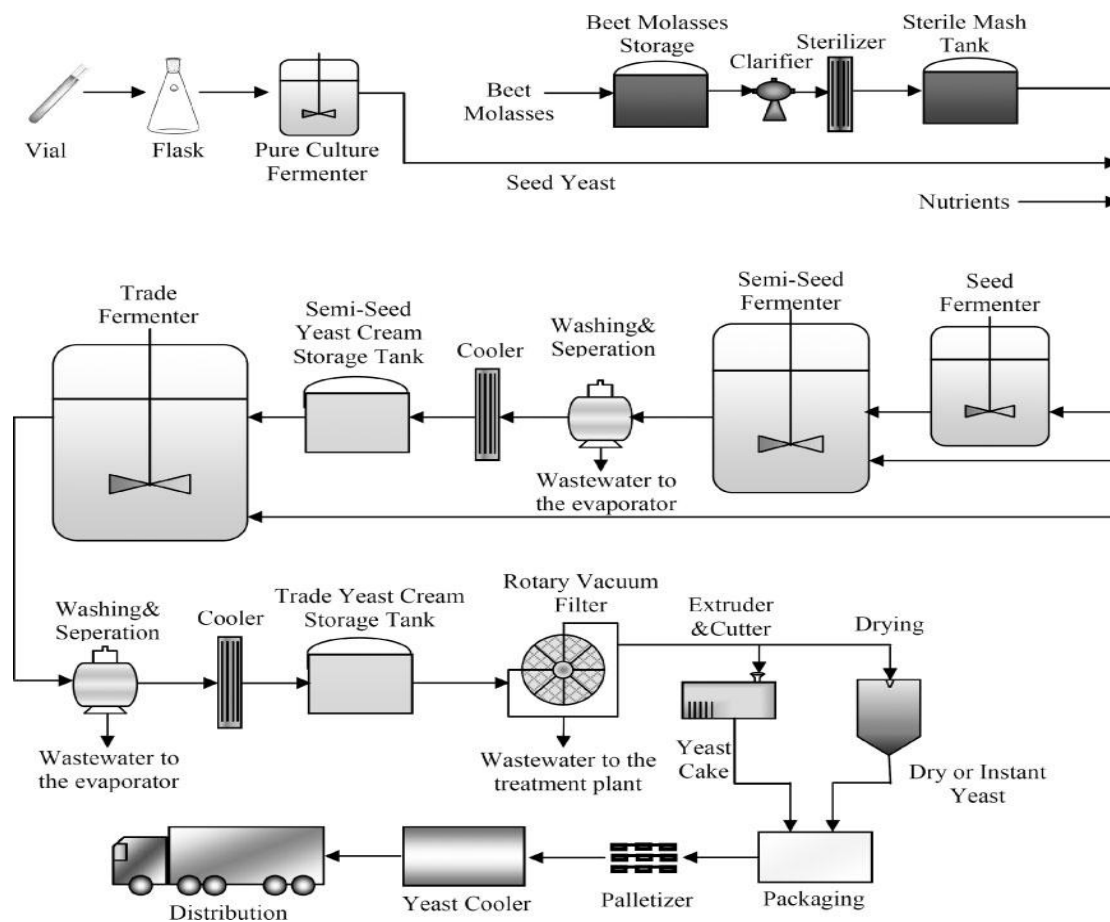
Σε ότι αφορά στην εθνική νομοθεσία ο Νόμος 1650/1986 για την προστασία του περιβάλλοντος, όπως τροποποιήθηκε από το Νόμο 3010/2002, αποτελεί το βασικό νομοθετικό πλαίσιο που ορίζει την προστασία του περιβάλλοντος ως θεμελιώδες και αναπόσπαστο μέρος της πολιτιστικής και αναπτυξιακής διαδικασίας και πολιτικής και ως απαραίτητη προϋπόθεση ώστε ο άνθρωπος να ζει σε ένα υψηλής ποιότητας περιβάλλον. Σκοπός του νόμου είναι η θέσπιση θεμελιωδών κανόνων και η καθιέρωση κριτηρίων και μηχανισμών για την προστασία του περιβάλλοντος.

1.2 Διαδικασία παραγωγής ζύμης

Ο σακχαρομύκητας *Sacharomyces cerevisiae* αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας. Οι ιδιότητες των κυττάρων του σακχαρομύκητα, όπως η ικανότητα ανάπτυξης, η ανθεκτικότητα και το άρωμα που προσδίδουν στα προϊόντα, εξαρτώνται τόσο από τις συνθήκες καλλιέργειας και ανάπτυξης όσο και από τις γενετικές πληροφορίες που φέρουν τα διάφορα στελέχη. Εκτός από τις αμιγείς αποικίες του σακχαρομύκητα για την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας βασική πρώτη ύλη αποτελεί και η μελάσα. Η μελάσα από ζαχαροκάλαμο ή από ζαχαρότευτλο, είναι η κύρια πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη της ζύμης και περιέχει 45–55% w/w ζυμωμένα σάκχαρα υπό τη μορφή σακχαρόζης, γλυκόζης και φρουκτόζης. Συνήθως ένα μίγμα που αποτελείται και από τους δύο τύπους μελάσας χρησιμοποιείται για την ζύμωση [EPA, 1994].

Αφού αναμιχθούν οι δύο τύποι μελάσας, ρυθμίζεται το pH μεταξύ 4.5 και 5.0, για την αποφυγή ανάπτυξης βακτηρίων η οποία ευνοείται σε αλκαλικό pH. Το μίγμα μελάσας διαυγάζεται, ώστε να απομακρυνθεί πιθανή λάσπη και έπειτα αποστειρώνεται με ατμό υψηλής πίεσης. Μετά την αποστείρωση αραιώνεται με νερό και αφήνεται σε δεξαμενές αποθήκευσης [EPA, 1994]. Η παραγωγή της ζύμης περιλαμβάνει διεργασίες όπως ανάπτυξη καλλιέργειας, ζύμωση, διαχωρισμός, καθαρισμός και φιλτράρισμα [Ersahin et al., 2011b, Catalkaya and Sengul 2006].

Για την παραγωγή ζύμης απαιτείται επίσης μία ποικιλία θρεπτικών συστατικών και βιταμινών. Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά και μεταλλικά συστατικά περιλαμβάνουν το άζωτο, το κάλιο, τα φωσφορικά, το μαγνήσιο και το ασβέστιο και ίχνη σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού, μαγγανίου και μολυβδαινίου. Το άζωτο παρέχεται προσθέτοντας αμμωνιακά άλατα, ένυδρη ή άνυδρη αμμωνία στην τροφοδοσία. Φωσφορικά και μαγνήσιο προσθέτονται με τη μορφή φωσφορικού οξέος ή φωσφορικών αλάτων και αλάτων μαγνησίου. Επίσης απαιτούνται και βιταμίνες για την ανάπτυξη της ζύμης (βιοτίνη, βινοσιτόλη, παντοθενικό οξύ και θειαμίνη). Η θειαμίνη προστίθεται στην τροφοδοσία ενώ οι περισσότερες από τις υπόλοιπες βιταμίνες και τα θρεπτικά συστατικά υπάρχουν ήδη σε επαρκείς ποσότητες στο υπόστρωμα της μελάσας [Zeng et al., 2009].



Σχήμα 1 – Διάγραμμα ροής για την παραγωγή ζύμης [Ersahin et al., 2011a].

1.3 Παραγωγή και χαρακτηρισμός αποβλήτων

Η βιομηχανική παραγωγή ζύμης αρτοποιίας ως προϊόν ζύμωσης που κατά κανόνα χρησιμοποιεί τη μελάσα ως πρώτη ύλη λόγω του χαμηλού κόστους, της ευρείας διαθεσιμότητας και της υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρο, περιλαμβάνει διεργασίες όπως προετοιμασία της μελάσας, ζύμωση, διαχωρισμό και ξήρανση της ζύμης οι οποίες παράγουν μεγάλη ποσότητα αποβλήτων [Satyawali and Balakrishnan, 2008b, Zhou et. al., 2008]. Στην ουσία παράγονται δύο είδη αποβλήτων ένα υψηλής αντοχής που προέρχεται από την κυρίως διεργασία όπως το διαχωρισμό της ζύμης (yeast separator), φυγοκεντρήσεις (centrifuges) και περιστρεφόμενα φίλτρα κενού (rotary vacuum filters) αλλά και ένα μέτριας ή χαμηλής αντοχής που προέρχεται από τις πλύσεις των χώρων της βιομηχανίας και του εξοπλισμού [Kalyuzhnyi et. al., 2005]. Χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές τιμές COD (80.000-100.000 mg/L) και BOD (40.000-50.000 mg/L), ιδιάζουσα έντονη μυρωδιά και σκούρο καφέ χρώμα [Sowmeyan and Swaminathan, 2008, Zhou et. al., 2008].

Η μελάσα, που είναι το κύριο υποπροϊόν της επεξεργασίας ζαχαρότευτλων για την παραγωγή ζάχαρης, χρησιμοποιείται επίσης ως πρώτη ύλη εκτός από την εμπορική παραγωγή ζύμης και για την παραγωγή αιθανόλης σε μονάδες παραγωγής οίνου και αποστακτήρα, τα απόβλητα των οποίων παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες και

χαρακτηριστικά και γενικώς αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα. Οι περισσότερες από τις προσμείξεις που συναντώνται στα υγρά απόβλητα είναι συνέπεια της χρήσης μελάσας ως κύρια πρώτη ύλη [Zeng et al., 2009]. Ως υποπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης, η μελάσα περιέχει 45–50% υπολειμματικά σάκχαρα, 15–20% μη σακχαρούχες οργανικές ουσίες, 10–15% τέφρα (μεταλλικά) και περίπου 20% υγρασία. Στα απόβλητα αυτά συναντάμε υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά όπως άζωτο, νάτριο, φωσφορικά, ασβέστιο ή θειικά, σημαντικό κλάσμα φαινόλων και μελανοϊδινών, προϊόντα καραμελοποίησης, τανίνες και γενικά ποικιλία προϊόντων αποικοδόμησης της ζάχαρης [Acharya et al., 2008, Mohana et al., 2007].

Οι χρωστικές ουσίες, που εμφανίζονται στα πλαίσια της παραγωγής ζάχαρης και αποτελούν βασικά κλάσματα που εμφανίζονται στα απόβλητα μονάδων παραγωγής προϊόντων ζύμωσης, μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες ομάδες ως σακχαρούχες (προϊόντα καραμελοποίησης, μελανοϊδίνες) και μη σακχαρούχες (ενώσεις φαινόλης-σιδήρου, μελανίνες).

- Προϊόντα καραμελοποίησης. Οι ουσίες αυτές είναι αποτέλεσμα της θερμικής αποσύνθεσης (συμπεριλαμβανομένου της απώλειας νερού) της σακχαρόζης, ενώ δεν περιέχουν άζωτο.
- Ενώσεις φαινόλης-σιδήρου. Η πυροκατεχόλη (χρωστική ουσία των φυτών) που βρίσκεται στην επιδερμίδα και την κορυφή των τεύτλων, οδηγεί στο σχηματισμό κιτρινοπράσινου χρώματος κατά τον αποχρωματισμό του χυμού της ζάχαρης. Είναι γνωστό ότι αυτή η αλλαγή οφείλεται στο σχηματισμό ενώσεων πυροκατεχόλης-σιδήρου. Αυτές δεν απομακρύνονται εντελώς κατά τη διάρκεια της διαύγασης του χυμού της ζάχαρης και μπορεί να βρεθεί στη μελάσα.
- Μελανίνες. Η τυροσινάση των τεύτλων, που ανήκει στις οξειδάσες πολυφαινόλης, περιέχουν χαλκό στο ενεργό άκρο τους. Σε επαφή με οξυγόνο μπορεί να προκαλέσει οξείδωση σε πολλές αρωματικές ενώσεις (πυροκατεχόλη, τυροσίνη) και να παραχθεί σκούρος γκρι χρωματισμός. Η αντίδραση αυτή, γνωστή ως σχηματισμός μελανίνης, απαιτεί μόνο οξείδωση με ενζυμική κατάλυση για την πραγματοποίησή της. Οι μελανίνες σπάνια εμφανίζονται στη μελάσα.
- Μελανοϊδίνες. Οι μελανοϊδίνες είναι ετερογενή, μεγάλου μοριακού βάρους, όξινα πολυμερή κολλοειδή, αρνητικά φορτισμένα εξαιτίας της διάσπασης καρβοξυλικών και φαινολικών ομάδων, με παρόμοιες χημικές ιδιότητες με τις χουμικές ενώσεις. Ο σχηματισμός τους περιλαμβάνει μία σειρά διαδοχικών και παράλληλων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα σε υδατάνθρακες και αμινοξέα, πεππίδια ή πρωτεΐνες κατά τη διάρκεια της μη ενζυμικής αντίδρασης Maillard. Το μοριακό τους βάρος αυξάνεται όσο περισσότερο αυξάνεται η θερμοκρασία που θερμαίνονται η ζάχαρη και τα αμινοξέα, ο χρόνος της αντίδρασης και η αλκαλικότητα του διαλύματος [Coca et al., 2005, Pena et al., 2003] και μπορεί να έχει εύρος 290-12400. Κατά την αντίδραση Maillard από τη διάσπαση των σακχάρων παράγονται αλδεΐδες, κετόνες, φουράνια, πυρόλες, κινολίνες και ινδόλες. Στα τελικά στάδια της αντίδρασης παράγεται σκούρος χρωματισμός και το σκούρο κλάσμα των μελανοϊδινών μέσω της αλδολικής συμπύκνωσης και του πολυμερισμού

καρβονυλικών ενώσεων [Kitts et al., 1993]. Φέρουν συζευγμένους διπλούς δεσμούς άνθρακα άνθρακα στη δομή τους οι οποίοι ευθύνονται για το σκούρο καφέ χρώμα. Γενικά η δομή τους ακόμα και σήμερα θεωρείται σχετικά άγνωστη εξαιτίας της πολυπλοκότητας της αντίδρασης Maillard, παρόλα αυτά έχει προταθεί η παρακάτω δομή: Η βασική δομή περιλαμβάνει α-δικαρβονυλικά ενδιάμεσα της αντίδρασης, μερικώς διακλαδισμένα από αμινομάδες και με πολλά ενεργά κέντρα που καθιστούν δυνατές αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης και αφυδάτωσης. Η χημική τους δομή εξαρτάται από τη φύση και τη μοριακή δομή των αντιδρώντων της αντίδρασης Maillard αλλά και από τις συνθήκες της αντίδρασης όπως το pH, τη θερμοκρασία, το χρόνο θέρμανσης αλλά και τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία [Yaylayan and Kaminsky, 1998].

Όλες οι παραπάνω κατηγορίες ενώσεων συνθέτουν ένα απόβλητο, με συστατικά ανθεκτικά στην θερμότητα και στο φως, με χρωστικές που έχουν παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα, γεγονός που καθιστά δύσκολη την επεξεργασία με φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους [Blonskaja et al., 2006, Guimareas et al., 1999].

Πίνακας 1 - Χαρακτηριστικές τιμές των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας [Blonskaja et al., 2006].

COD (mg/L)	Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (mg/L)	Ολικό άζωτο (mg/L)	Ολικό φώσφορο (mg/L)	Θειικά άλατα (mg/L)
25020	23420	1470	100	2940

1.4 Επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα

Η χρήση της μελάσας στη διαδικασία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας έχει συνδεθεί, μετά την ανάκτηση του κυρίως προϊόντος, με το υπόλειμμα της ζύμωσης που παράγεται και περιέχει μεγάλη συγκέντρωση χρωστικών με κυριότερο το σκούρο καφέ κλάσμα των μελανοϊδινών, το οποίο παρουσιάζει υψηλή αντοχή στη βιολογική επεξεργασία, είναι ανθεκτικό στη βιοαποικοδόμηση, και όχι μόνο δεν εξαφανίζεται αλλά είναι δυνατόν να αυξηθεί εξαιτίας του επαναλαμβανόμενου πολυμερισμού των χρωστικών που περιέχει [Agarwal et al., 2010, Pant and Adholeya, 2007]. Οι μελανοϊδίνες μπορούν να απομακρυνθούν με φυσικοχημικές διεργασίες οι οποίες απαιτούν μεγάλες δόσεις αντιδραστηρίων και παράγουν μεγάλη ποσότητα λάσπης. Έχουν εφαρμοστεί επίσης και βιολογικές επεξεργασίες με ορισμένα βακτήρια και μύκητες, οδηγώντας σε χαμηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης χρώματος [Raghukumar et al., 2004, Sirianuntapiboon et al., 2004, Miyata et al., 2000]. Εντούτοις η ακριβής δομή των μελανοϊδινών και τα χαρακτηριστικά τους δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως μέχρι σήμερα εξαιτίας της πολυπλοκότητας της αντίδρασης Maillard (με πολλά ενδιάμεσα στάδια και προϊόντα) [Martins et al., 2000], με αποτέλεσμα να μην είναι ακόμα εφικτή η ανάπτυξη μεθόδων που να οδηγούν στην πλήρη απομάκρυνση από τα απόβλητα των καταστροφικών για το περιβάλλον αυτών ενώσεων [Satyawali and Balakrishnan, 2008b].

Για την επεξεργασία των αποβλήτων μπορούν να εφαρμοστούν βιολογικές διεργασίες όπως αναερόβιες και αερόβιες, φυσικοχημικές διεργασίες όπως προσρόφηση, χρήση μεμβρανών, αντίστροφη όσμωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση και ηλεκτροχημική κροκίδωση αλλά και διεργασίες οξειδωσης όπως οζονισμός, χρήση αντιδραστηρίου Fenton και οξειδωση με υπερκρίσιμο νερό. Σύγχρονα, η επεξεργασία των αποβλήτων αυτών περιλαμβάνει συνδυασμό αναερόβιας χώνευσης που ακολουθείται από αερόβια επεξεργασίας (διεργασίες ενεργού ιλύος), διεργασίες που οδηγούν στην επιτυχή μείωση του BOD σε αποδεκτά όρια, αλλά που δεν μπορούν όμως να διαχειριστούν αποτελεσματικά ούτε το σκούρο χρώμα αλλά ούτε και το COD, τα οποία παραμένουν και περιορίζουν την επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση των αποβλήτων [Gengec et al., 2012, Satyawali and Balakrishnan, 2008b, Pant and Adholeya, 2007]. Ο συνδυασμός των τεχνολογιών αυτών οδηγεί στην απομάκρυνση των μελανοιδινών, που αποτελεί το βασικό κλάσμα που προσδίδει το χρώμα, μόνο κατά 6-7% [Guimareas et al., 1999]. Άλλα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν οι διάφορες τεχνικές που εφαρμόζονται στην επεξεργασία των συγκεκριμένων αποβλήτων είναι το υψηλό κόστος και σε κάποιες περιπτώσεις η ταυτόχρονη παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων, ενώ η αναερόβια επεξεργασία είναι μια αργή διεργασία και απαιτεί μεγάλους χρόνους εκκίνησης. Οι τεχνικές οξειδωσης από την άλλη γενικά είναι αποδοτικές όσον αφορά στο χρώμα αλλά όχι για το COD, η χρήση μεμβρανών υπόκειται σε fouling [Satyawali and Balakrishnan, 2008a, Mutlu et al., 2002], ενώ κατά την αντίστροφη όσμωση προκύπτει κλάσμα με μεγάλη αλατότητα δύσκολο στην εναπόθεσή του [Nataraj et al., 2006]. Η χημική κροκίδωση και η προσρόφηση απομακρύνουν το χρώμα και μειώνουν το COD σε κάποιο βαθμό αλλά παρουσιάζουν μειονεκτήματα όπως απαίτηση σε μεγάλες ποσότητες ανόργανου κροκιδωτικού, αναγέννηση του προσροφητικού και μεγάλο κόστος για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Ο αποχρωματισμός μέσω χημικής επεξεργασίας με όζον [Battimelli et al., 2010], αντιδραστήριο Fenton [Pala and Erden, 2005] και H₂O₂/UV [Catalkaya and Sengul, 2006] οδηγούν σε προσωρινή απομάκρυνση του χρώματος εξαιτίας του μετασχηματισμού των χρωμοφόρων ουσιών με αποτέλεσμα να μην προτιμώνται ως διεργασίες. Οι παραπάνω τεχνικές για την επεξεργασίας των αποβλήτων μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας χαρακτηρίζονται γενικώς από υψηλό κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας, χαμηλή απόδοση στον αποχρωματισμό αλλά και σχηματισμό τοξικών παραπροϊόντων. Για τους λόγους αυτούς απαιτείται η μελέτη και εφαρμογή εναλλακτικών τεχνολογιών για την απομάκρυνση του χρώματος του COD και του TOC πριν την ασφαλή εναπόθεσή τους στο περιβάλλον [Onodera et al., 2013, Satyawali and Balakrishnan, 2008b].

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί ελκυστική μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων καθώς με αυτή μπορεί να επιτευχθεί και μείωση των ρύπων αλλά και ανάκτηση ενέργειας. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν τα χαμηλά επίπεδα παραγόμενης βιολογικής λάσπης, περιορισμένη απαίτηση σε θρεπτικά συστατικά αλλά και η παραγωγή μεθανίου το οποίο είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας για θέρμανση και ηλεκτρισμό αλλά κυρίως ως υποκατάστατο καύσιμο για την παραγωγή ατμού για τη διεργασία της ζύμωσης [Chynoweth, et al., 2001]. Παρόλα αυτά η παρουσία οργανικών ανθεκτικών

στην επεξεργασία ουσιών όπως οι φαινόλες μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλή απόδοση μεθανίου και αστάθεια στην εφαρμογή της διεργασίας περιορίζοντας της ευρεία εφαρμογή της μεθόδου αυτής [Chen et al., 2008]. Ως αποτέλεσμα είναι δυνατόν να εφαρμοστούν τεχνικές προεπεξεργασίας για την απομάκρυνση των οργανικών αυτών ενώσεων από τα απόβλητα. Τέτοιες τεχνικές είναι η φωτοοξειδωση, η χημική κροκίδωση, η καθίζηση, η χρήση φίλτρων, η απολύμανση ή η προσρόφηση [Lafi and Al-Qodah, 2006]. Κατά την προεπεξεργασία των αποβλήτων με αυτές τις τεχνικές είναι δυνατή η μερική απομάκρυνση των ουσιών αυτών. Επομένως είναι επιθυμητή η εφαρμογή προεπεξεργασίας ικανής να μετατρέπει τις ανθεκτικές οργανικές ενώσεις σε πιο απλές δομές χαμηλότερου μοριακού βάρους που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς κατά την αναερόβια χώνευση [Martin et al., 2002, Malato et al., 2000]. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων εναλλακτικών τεχνικών προεπεξεργασίας όπως η χρήση πιο ισχυρών οξειδωτικών ή όπως αποκαλούνται βελτιωμένες οξειδωτικές τεχνικές (advanced oxidation processes, AOPs). Τέτοιες τεχνικές είναι δυνατόν να εφαρμοστούν ώστε αποδοτικά να οξειδωθούν οι οργανικές αυτές ενώσεις καθώς περιλαμβάνουν την παραγωγή μη εκλεκτικών υδροξυλίων (OH[•]). Το υδροξύλιο αποτελεί ένα από τα πιο ισχυρά οξειδωτικά.

1.5 Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι

Μια μεσαίου μεγέθους μονάδα η οποία παράγει προϊόντα ζύμωσης χρησιμοποιεί περίπου 50 τόνους μελάσας την ημέρα και έχει υπολογιστεί πως παράγει περίπου 1.5 τόνους COD την ημέρα [Deveci and Ciftci, 2001]. Κατ' επέκταση η άμεση απόρριψη τέτοιων αποβλήτων είναι δυνατόν να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στα γύρω οικοσυστήματα αλλά ακόμα και σε άλλες μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων.

Το σκούρο καφέ χρώμα των αποβλήτων παρεμποδίζει την απορρόφηση του φωτός γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της φυσικής διεργασίας των φωτοχημικών αντιδράσεων για τον αυτοκαθαρισμό των επιφανειακών υδάτων, τη μείωση τη φωτοσυνθετικής ικανότητας και των επιπέδων διαλυμένου οξυγόνου [Gengec et al., 2012, Coca et al., 2005]. Η παρεμπόδιση της φωτοσυνθετικής ικανότητας αποτελεί άμεσο κίνδυνο για το υδάτινο οικοσύστημα αφού δημιουργούνται αναερόβιες συνθήκες που μπορούν να σκοτώσουν μεγάλο μέρος της αερόβιας υδάτινης πανίδας και χλωρίδας [Özgunerge, 2008]. Έχουν παρατηρηθεί αιματολογικές μετατροπές στα γατόψαρα *Channa punctatus* που εκτέθηκαν σε απόβλητα αποστακτηρίων [Mohana et al., 2009], ενώ η απόρριψη των αποβλήτων αυτών στο περιβάλλον προκαλεί ευτροφισμό των υδάτων εξαιτίας του μεγάλου ρυπαντικού τους φορτίου [Rajasundari and Murugesan, 2011, Agarwal et al., 2010, Pant and Adholeya, 2007]. Επιπλέον, η παρουσία ενώσεων όπως σκατόλες, ινδόλες και άλλων θειικών ενώσεων οι οποίες δεν αποικοδομούνται από το σακχαρομύκητα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης σε αποστακτήρια, έχει βρεθεί πως είναι υπεύθυνες για την έντονη μυρωδιά των αποβλήτων που αποχύθηκαν σε κανάλια και ποτάμια [Rajasundari and Murugesan, 2011, Jiranuntiporn, 2009, Mohana et al., 2009, Pant and Adholeya, 2007]. Επιπρόσθετα, η εναπόθεση μελανοϊδινών στο περιβάλλον πιθανόν να οδηγήσει σε αλληλεπίδραση με μεταλλικά

ίόντα μέσω πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων με αποτέλεσμα το σχηματισμό προϊόντων εξαιρετικά ανθεκτικών στην αποικοδόμηση από μικροοργανισμούς γεγονός που μπορεί να επηρεάσει το σύνολο των βιογεωχημικού κύκλου πολλών ουσιών των φυσικών υδάτων [Agarwal et al., 2010, Chandra et al., 2008]. Κατά την απόρριψη των αποβλήτων στο έδαφος μειώνεται η αλκαλικότητα του εδάφους αλλά και η διαθεσιμότητα του μαγγανίου, μειώνεται η εκβλάστηση και επηρεάζεται γενικότερα η ανάπτυξη της χλωρίδας [Verma et al., 2011, Agarwal et al., 2010]. Τέλος, εκτός από το ότι προσδίδουν χρώμα στο νερό και στο έδαφος, τα κλάσματα των μελανοϊδινών έχουν τοξικό αποτέλεσμα στους μικροοργανισμούς των οικοσυστημάτων [Verma et al., 2011].

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Η συνήθης, συμπληρωματική διεργασία για την ανάκτηση-επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία τους είναι η κροκίδωση/συσσωμάτωση σε συνδυασμό συνήθως με καθίζηση ή διήθηση (coagulation/flocculation, C/F). Η διεργασία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική στη σύγχρονη βιομηχανία. Οι πιθανές εφαρμογές τις περιλαμβάνουν τη βιοχημεία (π.χ. απομόνωση και κατεργασία συγκεκριμένων πρωτεϊνών), τη γαλακτοβιομηχανία, τη μεταλλουργία, τη βιομηχανία χάρτου, την κατεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Στην περίπτωση της κατεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων θεωρείται βασικό και αναπόσπαστο στάδιο σε κάθε σύγχρονο σύστημα κατεργασίας, ανεξάρτητα από την προέλευσή τους. Χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση διαφόρων κατηγοριών ρύπων, όπως αιωρούμενα σωματίδια (οργανικά και μη), κolloειδή συστατικά, διαλυτές οργανικές ενώσεις, ενώ στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων απομακρύνονται επιπλέον ιόντα τοξικών μετάλλων, ενώσεις του φωσφόρου, χρώμα και οσμή [Metcalf and Eddy, 2003]. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι πως οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά προκαλούν πτώση του pH, έχουν υψηλό κόστος, αλλά και προκαλείται αύξηση των διαλυμένων ενώσεων στο τελικό απόβλητο δημιουργώντας ενδεχομένως προβλήματα για την επαναχρησιμοποίησή του [Ryan et al., 2008].

Το στάδιο της απολύμανσης είναι συνήθως το τελικό, πριν από την τελική διάθεση των υγρών αποβλήτων. Η ευρύτατα χρησιμοποιούμενη χημική απολύμανση βασίζεται στην προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού χημικού μέσου, όπως είναι το χλώριο, το όζον, ή το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Το όζον (O_3) έχει πολλές επιθυμητές ιδιότητες για την επεξεργασία των αποβλήτων. Είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό, ικανό για την οξειδωτική διάσπαση πολλών οργανικών ενώσεων, ενώ επιπλέον τα προϊόντα οξειδωσής του είναι βιοαποικοδομήσιμα. Η χρήση όζοντος επίσης έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου στο σύστημα, που οδηγούν σε μεγαλύτερη δυνατότητα οξειδωσης [Metcalf and Eddy, 2003].

2.2 Κροκίδωση

2.2.1. Στάδια της κροκίδωσης

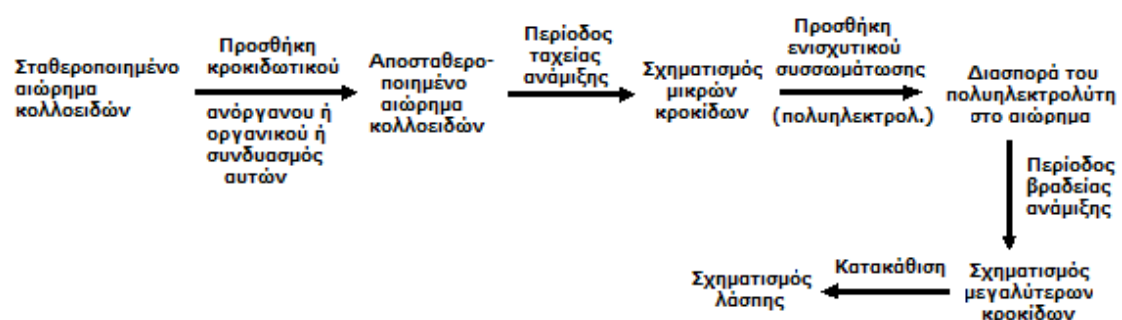
Η συνολική διεργασία της C/F μπορεί να διαχωριστεί σε δύο ανεξάρτητες υπο-διεργασίες (στάδια), την κροκίδωση και τη συσσωμάτωση. Η κροκίδωση αναφέρεται στη διεργασία κατά την οποία ένα σταθερό διάλυμα ή αιώρημα αποσταθεροποιείται, ενώ η συσσωμάτωση αναφέρεται στη διεργασία κατά την οποία προκαλείται η επαφή, ή η σύγκρουση των συστατικών του αποσταθεροποιημένου διαλύματος ή αιωρήματος, ώστε να προκληθεί ο σχηματισμός μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά λόγω του αυξημένου μεγέθους και του σχετικά μεγαλύτερου ειδικού βάρους τους, μπορούν να καθιζάνουν σε σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα, ακόμη και μόνο με την επίδραση της βαρύτητας και

επομένως, να διαχωρίζονται. Στόχος της κροκίδωσης είναι να υπερνικηθούν οι παράγοντες που ενισχύουν τη σταθερότητα των διαλυμάτων ή αιωρημάτων και αποτελεί κατά βάση μια χημική κατεργασία, ενώ η συσσωμάτωση θεωρείται συνήθως ως φυσική διεργασία και έπεται πάντα της κροκίδωσης. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται σημαντική μείωση της θολότητας των αποβλήτων, ελάττωση του οργανικού φορτίου, αλλά και απομάκρυνση άλλων συστατικών, όπως φώσφορος και μεταλλικά στοιχεία.

Ευρέως χρησιμοποιούμενα ανόργανα κροκιδωτικά είναι το θειϊκό αργίλιο, το χλωριούχο αργίλιο, ο χλωριούχος και ο θειϊκός σίδηρος. Τα άλατα αυτά υδρολύονται στο νερό, αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των σωματιδίων προκαλώντας αποσταθεροποίηση των κολλοειδών. Συχνά, για την αύξηση της αποδοτικότητας της διεργασίας, τα ανόργανα κροκιδωτικά χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με οργανικούς πολυηλεκτρολύτες. Οι συγκεντρώσεις των κροκιδωτικών εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων και κυμαίνονται μεταξύ 1 και 50 mg/L [Metcalf and Eddy, 2003].

Η χημεία της κροκίδωσης σε αστικά λύματα μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία τους είναι περίπλοκη και όχι πλήρως κατανοητή μέχρι σήμερα. Μολονότι δεν υφίσταται ένας γενικά αποδεκτός ορισμός της κροκίδωσης σε θέματα που σχετίζονται με την κατεργασία των αποβλήτων, ισχύει ο ακόλουθος ορισμός κατά τον οποίο η διεργασία της κροκίδωσης περιλαμβάνει τρία στάδια [Μήτρακας, 2001]:

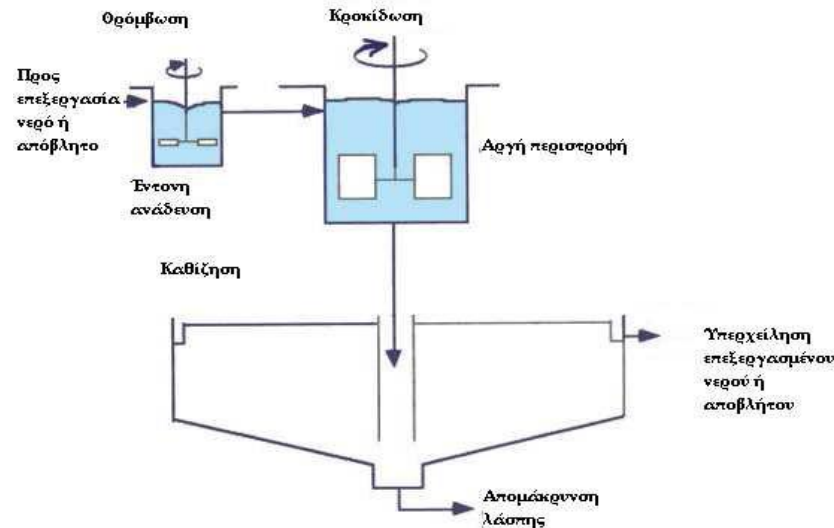
1. Την προσθήκη χημικών μέσων, γνωστών ως κροκιδωτικών. Το στάδιο αυτό είναι το βασικό στάδιο της κροκίδωσης (coagulation).
2. Συνένωση των κολλοειδών σωματιδίων που προσεγγίζουν το ένα το άλλο με αποτέλεσμα την δημιουργία ορατών θρόμβων. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται θρόμβωση (flocculation).
3. Την απομάκρυνση των σχηματισμένων μεγάλων συσσωματωμάτων με καθίζηση (sedimentation).



Σχήμα 2 – Περιγραφή της διεργασίας της κροκίδωσης/συσσωμάτωσης με την επιπρόσθετη χρήση ενισχυτικού συσσωμάτωσης.

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας της κροκίδωσης και ο/οι μηχανισμός/οί με τους οποίους επιτυγχάνεται, εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες. Παράμετροι όπως το pH του διαλύματος, το είδος του κροκιδωτικού καθώς και η δοσολογία του, η συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων και η παρουσία άλλων ιόντων (πχ. ανόργανων-οργανικών) έχουν αναγνωριστεί ότι επηρεάζουν σημαντικά την κροκίδωση. Οι γρήγορες συνθήκες ανάμιξης

έχουν επίσης προταθεί ως σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την όλη διεργασία. Επιπρόσθετα, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και πολυηλεκτρολύτες είτε ως κυρίως κροκιδωτικά είτε ως βοηθητικά για την αύξηση του ρυθμού καθίζησης, τη μείωση του κόστους, τη βελτίωση της ποιότητας του νερού και για την καλύτερη αφυδάτωση της λάσπης αλλά και για την ελάττωση του όγκου της.



Σχήμα 3 – Κλασσική διεργασία κροκίδωσης.

2.2.2. Κροκίδωση αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα

Η κροκίδωση/συσσωμάτωση είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για την απομάκρυνση κολλοειδών και οργανικών ενώσεων (χουμικές ενώσεις) από το νερό και τα υγρά απόβλητα [Sinha et al., 2004]. Οι μελανοϊδίνες έχουν παρόμοια δομή με τις χουμικές ενώσεις έτσι η διεργασία αυτή αναμένεται να είναι αποδοτική και για τις ενώσεις αυτές. Γενικά η κροκίδωση θεωρείται απλή και οικονομική μέθοδος για τον αποχρωματισμό των αποβλήτων μελάσας [Liang et al., 2009b, Zhou et al., 2008]. Διάφορα ανόργανα κροκιδωτικά έχουν χρησιμοποιηθεί για τον σκοπό αυτό, με τα άλατα του αργιλίου και του σιδήρου να αποτελούν τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κροκιδωτικά. Ο τριχλωριούχος σίδηρος έχει αναφερθεί ως πιο αποδοτικό κροκιδωτικό σε σχέση με το ένυδρο θειϊκό αργίλιο, το χλωριούχο αργίλιο, το θειϊκό σίδηρο και τον πολυηλεκτολύτη του, με μείωση του COD κατά 89% και του χρώματος κατά 98%, κατά την κροκίδωση βιολογικά επεξεργασμένων αποβλήτων μελάσας. Βέβαια, στη μελέτη αυτή σημειώθηκε χαμηλή ικανότητα καθίζησης για τον τριχλωριούχο σίδηρο και σε συνδυασμό με τον όξινο διαβρωτικό χαρακτήρα του κροκιδωτικού αυτού αμφισβητείται η χρήση του στη βιομηχανία. Γενικά τα άλατα του σιδήρου αποδείχτηκαν πιο αποδοτικά από τα άλατα του αργιλίου ενώ άλατα με χλώριο βρέθηκαν να είναι πιο αποδοτικά από τα αντίστοιχα με θειϊκή ρίζα [Liang et al., 2009b]. Επιπρόσθετα όσον αφορά στα ιόντα αργιλίου, τα τελευταία χρόνια έχει δημιουργηθεί ζήτημα δημόσιας υγείας για τα υπολειμματικά ιόντα του στα υγρά που έχουν υποστεί κροκίδωση λόγω της συσχέτισής τους με πρόκληση της νόσου Alzheimer's [Liang et al., 2009a].

Η ρύθμιση του pH όπως και η ταχύτητα της ανάδευσης επιβεβαιώθηκαν ως σημαντικοί παράγοντες για τη διεργασία [Liang et al., 2009a]. Πολυηλεκτρολύτες είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν ως κροκιδωτικά ή βοηθητικά της κροκιδώσης, για την ενίσχυση των κροκιδών και της ικανότητας καθίζησης, ενώ το κατιόν πολυακρυλαμιδίου βρέθηκε πως βελτιώνει σημαντικά την ικανότητα καθίζησης των αποβλήτων μελάσας στην κροκιδώση με τριχλωριούχο σίδηρο, σε αντίθεση με το ανιόν που είχε μικρή επίδραση [Liang et al., 2009b]. Παρόλα αυτά τα πολυακρυλαμίδια βελτίωσαν πολύ λίγο την απομάκρυνση χρώματος και COD. Τέλος, σε άλλη μελέτη πραγματοποιήθηκε σύγκριση της ηλεκτροκροκιδώσης με την χημική κροκιδώση στην ικανότητά τους στην απομάκρυνση του χρώματος και του COD από απόβλητα μελάσας [Ryan et al., 2008].

Παρότι αρκετές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τον αποχρωματισμό με κροκιδώση των αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα [Ryan et al., 2008, Chaudhary et al., 2007], εντούτοις απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου, των πιο σημαντικών παραμέτρων όπως pH και δόση κροκιδωτικού αλλά και για την αύξηση της απόδοσης της κροκιδώσης [Liang et al., 2009a].

2.3 Επεξεργασία με Οζονισμό

2.3.1. Ιδιότητες-Παραγωγή-Χρήσεις όζοντος

Το όζον (O_3) είναι από τους πιο ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες με ταχεία δράση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία υδάτων και υγρών αποβλήτων, είτε σαν απολυμαντικό μέσο, είτε σαν οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση ενός μεγάλου αριθμού ρύπων. Το όζον περιέχει τρία άτομα οξυγόνου, είναι διαλυτό στο νερό και αποικοδομείται γρήγορα για το σχηματισμό ελευθέρων ριζών όπως OH^\cdot , HO_3^\cdot , HO_4^\cdot και O_2^\cdot . Αυτές οι ελεύθερες ρίζες, με πιο ισχυρό το OH^\cdot , είναι έτοιμες να αντιδράσουν άμεσα με κάθε οργανική ένωση που τυχόν υπάρχει στο νερό όπως χρωστικές, φαινόλες, φυτοφάρμακα, οργανοχλωριωμένες ενώσεις και αμμωνιακά [Sreethawong and Chavedej, 2008]. Σαν οξειδωτικό μέσο θεωρείται περιβαλλοντικά ασφαλές, αφού σε κανονικές συνθήκες δεν σχηματίζονται επιβλαβή παραπροϊόντα, ή τελικά προϊόντα, όπως π.χ. οι χλωριωμένες οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη χλωρίωση ή ο σχηματισμός λάσπης κατά την κροκιδώση.

Το όζον μπορεί να παραχθεί τεχνητά από αέρα ή οξυγόνο στις γεννήτριες όζοντος με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Ο σχηματισμός του όζοντος επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός πεδίου ηλεκτρικής εκκένωσης, όπως στους οζονιστήρες τύπου στεμματοειδούς εκκένωσης (corona discharge), ή με υπεριώδη ακτινοβολία (οζονιστήρες τύπου UV) [Μήτρακας, 2001]. Η επεξεργασία με όζον πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες υγρής αέριας φάσης. Το όζον σε αέρια φάση μεταφέρεται στην υγρή φάση του αποβλήτου όπου αντιδρά με τους ρύπους. Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την απορρόφηση του όζοντος στο νερό αλλά και από το ρυθμό της χημικής αντίδρασης με τους ρύπους που βρίσκονται διαλυμένοι σε αυτό. Δυστυχώς το όζον είναι ασταθές και αποσυντίθεται γρήγορα σε μοριακό οξυγόνο σε ένα αέριο

σύστημα [Coca et al., 2007]. Ως αποτέλεσμα δεν είναι δυνατόν να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις αλλά ούτε και να αποθηκευτεί, αλλά μόνο να παραχθεί για άμεση χρήση.

Γενικά, το όζον χρησιμοποιείται στις παρακάτω εφαρμογές [Μήτρακας, 2001]:

- Απολύμανση. Το όζον καταστρέφει τους παθογόνους μικροοργανισμούς (βακτήρια και ιούς) που απαντούν στο νερό. Δρα πιο γρήγορα και πιο αποτελεσματικά από τα άλλα απολυμαντικά. Συγκεντρώσεις 0.1-0.2 mg/L είναι αρκετές για την παραγωγή νερού ελεύθερου από μικροοργανισμούς σε διάστημα λίγων δευτερολέπτων.
- Απομάκρυνση του χρώματος των αποβλήτων.
- Απομάκρυνση οργανικών ενώσεων. Το όζον οξειδώνει μερικώς τις οργανικές ενώσεις αλλά δεν μπορεί να προκαλέσει τη συσσωμάτωση των κolloειδών σωματιδίων.
- Απομάκρυνση οσμών. Το όζον καταστρέφει την πλειοψηφία των ενώσεων που είναι υπεύθυνες για την ανεπιθύμητη γεύση και οσμή του νερού.
- Απομάκρυνση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, όπως είναι το παραθείο, το μαλαθείο και το μεθυλοπαραθείο, είναι δυνατή με χρήση όμως ικανής συγκέντρωσης όζοντος.
- Απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών.

2.3.2. Παραπροϊόντα οζονισμού

Το όζον είναι ένα πολύ αποτελεσματικό απολυμαντικό και ένα εκλεκτικό οξειδωτικό. Είναι ασταθές στο νερό και διασπάται σε ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες αντιδρούν ταχύτατα με πολλά συστατικά που περιέχονται στο νερό. Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι ενδιάμεσα ή σταθερά και εξαρτώνται από τη δοσολογία του όζοντος και τη φύση του υπό επεξεργασία υδατικού δείγματος. Ανάμεσα στα παραπροϊόντα του όζοντος περιλαμβάνονται οξέα, αλδεΐδες, κετόνες και υπεροξειδία [Gottschalk et al., 2000]. Έχει βρεθεί ότι κατά τον οζονισμό επιφανειακών υδάτων σχηματίζονται αλδεΐδες που περιέχουν μέχρι 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους [Schechter and Singer, 1995]. Κατά τον οζονισμό δευτεροβάθμιων αστικών εκροών παρατηρήθηκε ο σχηματισμός καρβοξυλικών οξέων, αλκοολών, αλκανίων, κετονών, αμινοξέων και κορεσμένων λιπαρών οξέων με μικρό μήκος αλυσίδας (6-9 άτομα άνθρακα).

Η αντίδραση οξείδωσης του όζοντος και των υδροξυλικών ριζών με τα βρωμιούχα ιόντα οδηγεί στο σχηματισμό βρωμο-οργανικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές είναι ύποπτες για καρκινογενέσεις, οπότε το ενδιαφέρον για την αποφυγή σχηματισμού τους είναι έντονο [Gottschalk et al., 2000]. Το ανώτατο όριο των επιτρεπτών συγκεντρώσεων των βρωμικών ιόντων είναι αρκετά χαμηλό στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική, καθιστώντας δύσκολη, σε ορισμένες περιπτώσεις, την επαρκή απολύμανση και την τήρηση των ανωτάτων αυτών ορίων. Παρόλα αυτά, σε πολλές περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των βρωμικών ιόντων είναι πολύ χαμηλότερες από τα επιτρεπτά όρια και δεν υιοθετούνται επιπλέον μέτρα ελέγχου. Έχει βρεθεί ότι η παρουσία αμμωνιακού αζώτου παρεμποδίζει το σχηματισμό βρωμο-οργανικών ενώσεων, επειδή σχηματίζεται αυθόρμητα μονο-βρωμο-αμίνη (η σταθερά της αντίδρασης αυτής είναι μεγαλύτερη από τη σταθερά σχηματισμού των βρωμο-οργανικών ενώσεων) [Von Gunten et al., 2003]. Τα στοιχεία για το σχηματισμό παραπροϊόντων κατά τον οζονισμό προέρχονται από σποραδικές μελέτες [Paraskeva and Graham 2002].

2.3.2. Οζονισμός αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα

Ο οζονισμός έχει χρησιμοποιηθεί σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών από την παραγωγή πόσιμου νερού έως την επεξεργασία αποβλήτων και αποτελεί ελκυστική διεργασία αφού μπορεί να καταστρέφει επικίνδυνες οργανικές ενώσεις όπως χρωστικές, φαινολικές ενώσεις, φυτοφάρμακα, οργανοφωσφορικά και αμμωνιακές ενώσεις [Tanaka and Matsumura, 2003, Wu and Masten, 2002, Koch et al., 2002, Chiron et al., 2000]. Παρότι αποτελεί πολλά υποσχόμενη μέθοδο επεξεργασίας ακόμα και για τα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα, εντούτοις λίγες σχετικές εργασίες υπάρχουν στη βιβλιογραφία [Sangave et al., 2007, Coca et al., 2005, Pena et al., 2003]. Στις περισσότερες εργασίες είτε χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά απόβλητα ή αραιωμένα απόβλητα ή μεγάλοι χρόνοι εφαρμογής όζοντος [Sreethawong and Chavedej, 2008].

Το όζον είναι αποδοτικό απέναντι σε ενώσεις που περιλαμβάνουν συζευγμένους διπλούς δεσμούς, οι οποίες συνήθως σχετίζονται με το χρώμα, και αντιδρά με τις οργανικές ενώσεις είτε ως μοριακό όζον είτε μέσω των ελευθέρων ριζών του. Τα αποτελέσματα εργασίας έδειξαν πως η άμεση οξειδωση με όζον κυριαρχεί στα πρώτα στάδια του οζονισμού σε σχέση με την οξειδωση που λαμβάνει χώρα μέσω των ελευθέρων ριζών. Το όζον επιτίθεται στις χρωμοφόρες ομάδες πιθανόν με ταυτόχρονο σχηματισμό του υπεροξειδίου. Μπορεί κανείς να υποθέσει πως στα επόμενα στάδια του οζονισμού όπου δεν υπάρχει πια διαθέσιμος χώρος για την άμεση οξειδωση του όζοντος κυριαρχεί η οξειδωση των ριζών. Η διεργασία πρέπει να πραγματοποιείται στο pH του αποβλήτου αν και σε ισχυρά αλκαλικό pH αυξάνεται η απομάκρυνση του χρώματος. Τα απόβλητα μελάσας είναι τόσο πολύπλοκα συστήματα που άλλες ενώσεις είναι δυνατόν να ανταγωνίζονται με τις οργανικές χρωστικές για την αντίδραση με το όζον και τις ρίζες του με αποτέλεσμα σε κάποιες περιπτώσεις μετά τον οζονισμό να αυξάνεται το COD. Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στον αποχρωματισμό και τη μείωση του COD με την βέλτιστη θερμοκρασία στους 40 °C όπου καταγράφηκε μείωση του χρώματος και του COD κατά 90% και 37%, αντίστοιχα για εφαρμογή 30 min. Εντούτοις το χαμηλό κόστος λειτουργίας (ως κόστος από την παραγωγή όζοντος και την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για τη θέρμανση του αποβλήτου) που προκύπτει για θερμοκρασία 25 °C την καθιστά θερμοκρασία επιλογής με μείωση στο χρώμα και το COD, 86% και 27%, αντίστοιχα [Coca et al., 2005].

Σε μια άλλη μελέτη καταγράφηκε ότι το όζον οξειδώνει ακόρεστους δεσμούς και οδηγεί σε μερικώς οξειδωμένα προϊόντα με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό. Παρόλα αυτά ο οζονισμός σπάνια οδηγεί στην πλήρη ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Για το λόγο αυτό οι τιμές TOC παρέμειναν υψηλές καθόλη τη διάρκεια του οζονισμού. Επιτεύχθηκε μεν απομάκρυνση του χρώματος από τη μείωση της συγκέντρωσης των χρωστικών αλλά δεν σχηματίστηκαν ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Το όζον οξειδώνει μεν λειτουργικές ομάδες που προσδίδουν το χρώμα αλλά μόνο μετατρέπει τις χρωστικές και δεν τις διασπά σε μικρότερες ενώσεις [Pena et al., 2003].

Σε σχετική μελέτη [Sangave et al., 2007], πρόσφατα υποστηρίχτηκε η εφαρμογή οζονισμού πριν την αερόβια οξειδωση για την επεξεργασία αποβλήτων αποστακτηρίου. Λίγες

μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τον οζονισμό τέτοιων αποβλήτων που ακολουθείται από την αναερόβια χώνευση [Coca et al., 2007, Martin et al., 2005, 2003, Pena et al., 2003, Martin et al., 2002]. Υποστηρίχθηκε πως ο οζονισμός ως προεπεξεργασία οδηγεί σε μειωμένη απαίτηση του όγκου του αναερόβιου αντιδραστήρα, χαμηλώνοντας έτσι το κόστος και βελτιώνοντας την απόδοση σε μεθάνιο [Siles et al., 2011]. Σε άλλη εργασία υποστηρίχθηκε ότι ο συνδυασμός χημικής και βιολογικής επεξεργασίας μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης των οργανικών ενώσεων. Η προεπεξεργασία με όζον είναι δυνατόν να ενισχύσει την επακόλουθη αερόβια οξειδωση, 27% μείωση του COD σημειώθηκε στο στάδιο του οζονισμού, αφήνοντας στο αρχικό αυτό στάδιο το απόβλητο με λιγότερο ρυπαντικό φορτίο. Προτάθηκε η εφαρμογή όζοντος λιγότερο από μία ώρα και αναλόγως τη φύση του αποβλήτου ο χρόνος αυτός θα πρέπει να περιορίζεται όσο το δυνατόν περισσότερο λόγω του μεγάλου κόστους εφαρμογής του οζονισμού [Beltran et al., 1999] σε σχέση με την αερόβια επεξεργασία. Ο ρυθμός της αερόβιας οξειδωσης βρέθηκε 2,5 φορές υψηλότερος σε σχέση με το ρυθμό που καταμετρήθηκε για απόβλητα που δεν είχαν υποστεί οζονισμό πριν την αερόβια οξειδωση. Επιπλέον εφαρμογή του οζονισμού και μετά την αερόβια επεξεργασία οδήγησε στον πλήρη αποχρωματισμό του αποβλήτου και 25% επιπλέον μείωση στο COD μέσα σε μισή ώρα εφαρμογής. Τέλος θεωρήθηκε πως ο συνδυασμός όζον-αερόβια οξειδωση-όζον είναι αποδοτικός για την επεξεργασία αποβλήτων μελάσας αφού οδήγησε σε μείωση στο COD 79% και πλήρη αποχρωματισμό [Sangave et al., 2007]

Ένα μεγάλο μειονέκτημα της εφαρμογής του οζονισμού αποτελεί το μεγάλο λειτουργικό κόστος που προκύπτει κυρίως από το υψηλό κόστος της μονάδας παραγωγής όζοντος και το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Για τη μείωση του κόστους της μεθόδου συνιστάται η εφαρμογή της σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες. Μια τέτοια λύση προκύπτει από την χρήση καταλυτών κατά τον οζονισμό, χαμηλού κόστους και μη τοξικών [Carbajo et al., 2007, Beltran et al., 2005, Ernst et al., 2004, Kasprzyk-Hordern et al., 2003]. Διακρίνουμε την οξειδωση με όζον με ομογενή κατάλυση και την οξειδωση με ετερογενή κατάλυση. Η ετερογενής κατάλυση είναι πιο πολλά υποσχόμενη μέθοδος εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της ικανότητας ανάκτησης του καταλύτη, χωρίς να δημιουργούνται δευτερογενείς ρύποι. Μέχρι σήμερα ετερογενής κατάλυση οξειδωσης με όζον έχει αναφερθεί σε αρκετές εργασίες με χρήση οξειδίων μετάλλου όπως MnO_2 [Tong et al., 2003, Andreozzi et al., 2001], Al_2O_3 [Ernst et al., 2004], TiO_2 [Beltran et al., 2002], SnO_2 [Zeng et al., 2009] και ενισχυμένα μέταλλα ή οξειδία μετάλλου [Li et al., 2007] αλλά και ενεργού άνθρακα [Qu et al., 2007]. Σε άλλη μελέτη η χρήση Fe_2O_3 κατά τον οζονισμό μείωσε τα επίπεδα του COD και το χρώμα καθώς ο καταλύτης βρέθηκε πως ήταν υπεύθυνος για την ενίσχυση της παραγωγής υδροξυλίου [Sreethawong and Chavadej, 2008].

3.ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Η οικοτοξικολογία (ο όρος αποδίδεται στον Truhaut, 1977) είναι μια φυσική προέκταση της τοξικολογίας και της περιβαλλοντικής τοξικολογίας. Λαμβάνει υπόψη της τις οικολογικές διαστάσεις και την πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των οργανισμών αλλά και των οργανισμών με το φυσικό περιβάλλον μέσα στο οποίο αναπτύσσονται, διεύρυνε τις τοξικολογικές μελέτες στο σύνολο του οικολογικού κύκλου που περιβάλλει τους ζωντανούς οργανισμούς και στην αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανισμών σε συνδυασμό με τις παραμέτρους του φυσικού περιβάλλοντος. Η περιβαλλοντική τοξικολογία μαζί με τις περιβαλλοντικές επιστήμες και την οικοτοξικολογία μπορούν να διερευνήσουν τις λεπτές βιοχημικές μεταβολές σε ζωντανούς οργανισμούς και τα οικοσυστήματα, καθώς και τις τοξικολογικές επιπτώσεις από τις συγκεντρώσεις τοξικών ρύπων σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα [Βαλαβανίδης, 2008]. Στόχος σε κάθε περίπτωση είναι η πρόβλεψη και κατά συνέπεια ο περιορισμός των παραγόντων που προκαλούν βλαβερές συνέπειες στο περιβάλλον [Κούγκολος, 2007].

3.2 Ορισμοί

Η οικοτοξικολογία σήμερα μελετά την επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων σε ζωντανούς οργανισμούς. Αποτελεί μια θεμελιώδη επιστήμη για τον αποτελεσματικό προσδιορισμό των περιβαλλοντικών κινδύνων που προκύπτουν από την απόρριψη των χημικών ουσιών στους υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος. Οι ανόργανες και οργανικές ουσίες που απορρίπτονται στο περιβάλλον μέσω των βιομηχανικών και άλλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όταν είναι σε σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις, μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιδράσεις στις διάφορες βιολογικές διεργασίες. Αυτές οι επιδράσεις μπορεί να είναι άμεσες (οξεία επίδραση) ή μακροχρόνιες (επίδραση μακράς περιόδου). Πολλές από τις τοξικές ουσίες συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς και μπορεί να έχουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία μέσω της τροφικής αλυσίδας [Κούγκολος, 2007].

Με τον όρο τοξικότητα προσδιορίζεται η ικανότητα μιας ουσίας να επηρεάζει της ζωτικές λειτουργίες ενός βιολογικού συστήματος, ενός ζώντος οργανισμού. Προϋπόθεση απαραίτητη για μια τέτοια δράση αποτελεί η δυνατότητα της ουσίας αυτής ή /και των μεταβολιτών της ή καλύτερα των προϊόντων βιομετατροπής της να φτάσουν στον κατάλληλο υποδοχέα του βιολογικού συστήματος και να παραμείνουν εκεί σε μια επαρκώς υψηλή συγκέντρωση για ένα ικανό χρονικό διάστημα. Έτσι είναι αυτονόητο ότι αλλαγές στη δόση, στην οδό χορήγησης και στη διάρκεια επίδρασης ενός τοξικού παράγοντα, μπορεί να επηρεάσουν, κατά τρόπο σαφή και καθορισμένο την ανταπόκριση του βιολογικού συστήματος σε αυτόν, χωρίς όμως να αποκλείεται και η εμφάνιση μιας μεγάλης ποικιλίας άλλων αντιδράσεων, ακόμα και όταν οι παράμετροι αυτές παραμένουν σταθερές [Κουσελίνης 1997]. Οι παράμετροι που προσδιορίζουν την τοξικότητα μιας ουσίας, συνοψίζονται στον Πίνακα 2 .

Είναι προφανές ότι η τοξικότητα ενός συγκεκριμένου παράγοντα εξαρτάται όχι μόνο από τη χημική σύσταση αυτής καθ' εαυτής της ουσίας, αλλά και από τη σύσταση του συγκεκριμένου δείγματος που χρησιμοποιείται. Προσμίξεις ή ρύποι, περισσότερο ή λιγότερο τοξικοί από τον ελεγχόμενο παράγοντα, μπορεί να συνυπάρχουν με αυτόν με αποτέλεσμα να τροποποιούν την ανταπόκριση του βιολογικού συστήματος και το αποτέλεσμα να είναι αυξημένο ή μειωμένο [Τσούκαλη-Παπαδοπούλου, 2008, Κουτσελίνης, 1997]. Είναι επομένως απαραίτητη η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων όλων των χημικών ουσιών που γενικά κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες [Τσούκαλη-Παπαδοπούλου, 2008]:

1. Αθροιστικό αποτέλεσμα συμβαίνει όταν οι συνδυασμένες δράσεις δύο χημικών ουσιών είναι το άθροισμα των επιμέρους δράσεων.
2. Συνεργιστικό αποτέλεσμα συμβαίνει όταν οι συνδυασμένες δράσεις δύο χημικών ουσιών είναι αυξημένες σε σχέση με το άθροισμα των επιμέρους δράσεων.
3. Δυναμικό αποτέλεσμα συμβαίνει όταν μια ουσία δεν έχει συγκεκριμένη τοξική δράση αλλά όταν προστεθεί σε μια άλλη χημική ουσία την κάνει τοξική.
4. Ανταγωνιστικό αποτέλεσμα συμβαίνει όταν χορηγούνται δύο ουσίες συγχρόνως και η μια παρεμβαίνει στη δράση της άλλης.

Πίνακας 2 - Παράμετροι που προσδιορίζουν την τοξικότητα μιας ουσίας [Κουτσελίνης 1997].

Παράμετροι που σχετίζονται με τον τοξικό παράγοντα	Παράμετροι που σχετίζονται με τις συνθήκες έκθεσης	Παράμετροι ενδογενείς του βιολογικού συστήματος	Παράμετροι εξωγενείς (περιβαλλοντικοί) του βιολογικού συστήματος
χημική σύσταση	δόση	είδος και ποικιλία	θερμοκρασία
προσμίξεις ή ρυπαντές	απορρόφηση-κατανομή-απέκκριση	βάρος σώματος	βαρομετρική πίεση
φυσικά χαρακτηριστικά (φυσική κατάσταση, μέγεθος σωματιδίων, τάση ατμών κτλ)	βιομετατροπή	ηλικία	ακτινοβολία
Έκδοχα και αδρανείς ουσίες	συγκέντρωση και όγκος χορήγησης	φύλο και ορμονική κατάσταση	
Διαλυτότητα του τοξικού παράγοντα στα βιολογικά υγρά	θέση και ρυθμός χορήγησης	διαιτητική κατάσταση	
	διάρκεια και συχνότητα έκθεσης	παρουσία νόσου	
	χρόνος χορήγησης (ώρα, εποχή κτλ)	ιδιοσυγκρασία-υπερευαισθησία	
		εξάρτηση	
		παρουσία άλλων ουσιών (συνέργεια-ανταγωνισμός)	

3.3 Βασικές αρχές

3.3.1. Αρχή δόσης-απόκρισης

Μεμονωμένη απάντηση στην ερώτηση πόσο τοξική είναι μια ένωση ή ένα δείγμα δεν μπορεί να δοθεί. Η τοξικότητα δεν είναι ένα απόλυτο δυαδικό μέγεθος (τοξικό ή μη τοξικό) αλλά ένα μέγεθος, που εξαρτάται από τη δόση ή τη συγκέντρωση [Libralato et al., 2010]. Εκτός από τη γνωστή ρήση «η δόση ξεχωρίζει το φάρμακο από το δηλητήριο», οι επιστήμονες γνωρίζουν πως η τοξικότητα λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες συνθήκες που

σχετίζονται με τη γενικότερη κατάσταση των οργανισμών που ελέγχονται, την ευαισθησία των βιολογικών υποδοχέων, το είδος και την έκταση της έκθεσης αλλά και τη συγκέντρωση των τοξικών παραγόντων και την διασπορά τους. Ως συνέπεια δεν εξασφαλίζεται και η επανάληψη των εργαστηριακών αποτελεσμάτων και στο πεδίο [Chapman et al., 2002].

Δόση είναι η ποσότητα εκείνη της ουσίας που όταν εισαχθεί στον οργανισμό μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση κάποιας βιολογικής αντίδρασης. Μεταξύ δόσης και αντίδρασης του βιολογικού συστήματος υπάρχει μια σχέση που εξαρτάται κατά τρόπο άμεσο από την ποσότητα, τη θέση και τον τρόπο χορήγησης της ουσίας, ενώ το είδος της αντίδρασης εκτείνεται από μια απλή βιοχημική μεταβολή που συνεπάγεται κάποια απλή και ανατάξιμη βλάβη ενός οργάνου ή συστήματος, μέχρι την επέλευση του θανάτου η οποία αποτελεί την ακραία αντίδραση. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δεν παρατηρούνται βλαβερές επιπτώσεις. Μάλιστα, σε ορισμένες περιπτώσεις οργανισμοί που εκτίθενται σε χαμηλές δόσεις ρύπων, διεγείρονται και παρουσιάζουν αυξημένους ρυθμούς ανάπτυξης [Κουσελίνης, 1997].

Η σχέση μεταξύ της δοσολογίας και της βιολογικής επίδρασης, ονομάζεται σχέση «δόσης-αποτελέσματος». Σε διάφορες δόσεις μιας ουσίας ή συγκεντρώσεις ενός δείγματος εκτίθενται οργανισμοί και μετά το πέρας του πειράματος προσδιορίζεται η επίδραση για κάθε μια από αυτές. Στη συνέχεια, σχεδιάζεται η γραφική παράσταση της επίδρασης ως προς τη δόση ή συγκέντρωση, η μορφή της οποίας είναι συχνά σιγμοειδής, οπότε υπολογίζονται οι δυο χαρακτηριστικές παράμετροι:

- Η συγκέντρωση ή δόση που προκαλεί 50% μεταβολή της μετρούμενης παραμέτρου-επίδρασης (ενδιάμεσο σημείο).
- Η κλίση της γραμμικής περιοχής της καμπύλης που περνά από το ενδιάμεσο σημείο.

Το ενδιάμεσο σημείο αναφέρεται ως LC50, LD50, EC50 και IC50:

- LC50: η συγκέντρωση που προκαλεί 50% θνησιμότητα των οργανισμών.
- LD50: η δόση (ποσότητα ουσίας που εισέρχεται στους οργανισμούς) που προκαλεί 50% θνησιμότητα στους οργανισμούς.
- EC50: η συγκέντρωση που προκαλεί 50% επίδραση (διαφορετική από τη θανάτωση) στους οργανισμούς.
- IC50: η συγκέντρωση που προκαλεί 50% αναστολή στη φυσιολογική απόκριση ενός οργανισμού. Συνήθως, ο όρος αυτός χρησιμοποιείται όταν μελετάται ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροφυκών και των βακτηρίων.

Στην περίπτωση που οι κλίσεις καμπύλων δόσης-απόκρισης δύο ουσιών είναι περίπου ίσες, είναι πιθανόν οι ουσίες αυτές να δρουν με παρόμοιο τρόπο στον υπό μελέτη οργανισμό.

Η διεγερτική απόκριση (stimulation) ενός οργανισμού (π.χ. αύξηση ρυθμού ανάπτυξης ή γονιμότητας), περίπου 30 έως 60% σε σχέση με το τυφλό, η οποία παρατηρείται για συγκεντρώσεις ουσίας 10 φορές μικρότερες από τη συγκέντρωση NOEC (No Observed Effect Concentration-Συγκέντρωση για την οποία δεν παρατηρείται αρνητική επίδραση), ονομάζεται φαινόμενο "hormesis" [Chapman, 2002]. Δηλαδή, κάτω από συνθήκες χαμηλού στρες, οι οργανισμοί μπορούν όχι μόνο να ανακάμψουν και να ξεπεράσουν τυχόν βλάβη αλλά και να εξουδετερώσουν οποιοδήποτε ίχνος θα μπορούσε να είχε απομείνει και να προκαλέσει

κάποια ανασταλτική δράση στο μέλλον. Ο όρος “hormesis” αποδόθηκε το 1943 από τους Southam και Ehrlich, οι οποίοι κατά τη μελέτη επίδρασης εκχυλίσματος κέδρου σε μύκητες, παρατήρησαν ασυνήθιστες καμπύλες δόσης-αποτελέσματος [Calabrese, 2002]. Η απόκριση “hormesis” έχει παρατηρηθεί σε πλήθος οργανισμών, όπως πρωτόζωα, βακτήρια, μύκητες, ασπόνδυλα και σπονδυλωτά συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων, ανεξάρτητα από το μετρούμενο μέγεθος (π.χ. ανάπτυξη, επιβίωση, αναπαραγωγή) και τη φύση της ουσίας (οργανική ή ανόργανη). Τα αίτια εμφάνισής του είναι ποικίλα, εξετάζονται κυρίως σε φαρμακολογικές μελέτες και εστιάζονται περισσότερο στην απόκριση συστημάτων των υποδοχέων. Ωστόσο, το φαινόμενο αυτό δεν έχει μελετηθεί σε βάθος και για το λόγο αυτό δεν έχουν τεθεί κανόνες που να το ορίζουν επακριβώς και να το διακρίνουν από άλλα φαινόμενα, ούτε λαμβάνεται υπόψη από όλους τους επιστήμονες. Πάντως, το φαινόμενο “hormesis” υποδεικνύει αποκρίσεις οργανισμών, στατιστικά και βιολογικά σημαντικές, που παρατηρούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων (κάτω από NOEC). Έτσι, διατυπώνονται τουλάχιστον βάσιμες αμφιβολίες σχετικά με την καταλληλότητα διαφόρων μεθόδων προεκβολής των καμπύλων δόσης-απόκρισης [Calabrese and Baldwin, 2001]. Επιπλέον, έχει θεωρηθεί ότι η έκθεση ενός οργανισμού σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ενός ρύπου (οπότε παρατηρείται “hormesis”), αυξάνει την αντοχή και την ανεκτικότητά του σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, οπότε μπορεί να παρατηρηθεί μετατόπιση των χαρακτηριστικών δόσεων, π.χ. EC50, IC50. Η σημασία του φαινομένου, καθώς και η τελική επίδρασή του στους οργανισμούς (θετική, αρνητική ή ουδέτερη) δεν έχει διευκρινιστεί για πολλές περιπτώσεις [Πεταλά, 2006, Chapman, 2002].

3.3.2. Επίπεδα και μηχανισμοί τοξικής δράσης

Η επίδραση ουσιών σε βιολογικά και οικολογικά συστήματα μπορεί να συμβεί στα εξής επίπεδα:

- Αλληλεπίδραση σε μοριακό επίπεδο. Η συνεισφορά των φυσικοχημικών ιδιοτήτων μιας ουσίας στην τοξικότητα που προκαλεί ορίζεται ως “ποσοτική σχέση δομής-δράσης” (Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR).
- Βιοσυσσώρευση/Βιομεταμόρφωση/Βιοαποικοδόμηση. Βιοσυσσώρευση είναι η αύξηση της συγκέντρωσης ενός συστατικού στους ιστούς και παρατηρείται κυρίως για τις υδρόφοβες ενώσεις. Οι υδρόφοβες ενώσεις παρουσιάζουν την τάση να διαχέονται στις κυτταρικές μεμβράνες και κατά συνέπεια να επαναρροφώνται, σε αντίθεση με τις υδρόφιλες που αποβάλλονται. Η αντίσταση ενός οργανισμού προς τις υδρόφοβες ενώσεις γίνεται μέσω μηχανισμών βιομεταμόρφωσης που μετατρέπουν τις ουσίες σε υδρόφιλες. Βιοαποικοδόμηση είναι η διεργασία κατά την οποία μια ουσία διασπάται από τον οργανισμό σε απλούστερες μορφές, κυρίως σε CO₂ και H₂O.
- Επίδραση σε συγκεκριμένους υποδοχείς.
- Βιοχημική και μοριακή επίδραση. Στο επίπεδο αυτό περιλαμβάνεται ένα ευρύ φάσμα επιδράσεων που μπορεί να προκαλέσουν οι ουσίες, όπως αλλαγή στο DNA,

καταστροφή του γενετικού υλικού και των κυτταρικών μεμβρανών, και καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος του οργανισμού.

- Επίδραση στη φυσιολογία και συμπεριφορά. Η φυσιολογία και συμπεριφορά των οργανισμών αποτελούν σημαντικούς δείκτες στην εκτίμηση της κατάστασης υγείας ενός πληθυσμού κατά την έκθεσή του σε κάποιο περιβάλλον, αν και η προεκβολή των αποτελεσμάτων από ένα συγκεκριμένο αριθμό οργανισμών (συνήθως μικρό) σε επίπεδο πληθυσμού ίσως αποτελεί κάποιο μειονέκτημα. Στο επίπεδο αυτό μελετώνται οι βλάβες και η νέκρωση ιστών, η ανάπτυξη όγκων, η ικανότητα αναπαραγωγής και η θνησιμότητα.
- Παράμετροι πληθυσμών. Χρησιμοποιείται ένα ευρύ φάσμα δεικτών, συμπεριλαμβανομένων της έκτασης, της πυκνότητας ή της κατανομής ενός πληθυσμού, και των αλλαγών στα γενετικά χαρακτηριστικά.
- Επίδραση σε κοινότητες οργανισμών. Ένας από τους δείκτες που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την περίπτωση είναι η αλλαγή της σύνθεσης των βιοκοινωνιών.
- Επίδραση σε οικοσυστήματα. Μεταβολές στη σύνθεση και το μεταβολισμό των ειδών που συναντώνται σε ένα οικοσύστημα είναι καθορισμένες. Για παράδειγμα, η αύξηση των θρεπτικών σε ένα οικοσύστημα αυξάνει το ρυθμό του ευτροφισμού, καθώς και η αύξηση της θερμοκρασίας (σε παγκόσμια κλίμακα) επηρεάζει την κατανομή των ειδών και διαταράσσει με τον τρόπο αυτό τα οικοσυστήματα.

Οι χημικοί παράγοντες που προκαλούν τοξικότητα περιλαμβάνουν όχι μόνο χημικές ουσίες, αλλά και τους ενεργούς μεταβολίτες αυτών (activated metabolites). Γενικά, οι παράγοντες αλληλεπιδρούν με τα συστατικά των κυττάρων, με αποτέλεσμα την εκκίνηση αλληλουχίας τοξικών δράσεων. Η τοξική δράση μπορεί να προκαλέσει αναστολή του οξειδωτικού μεταβολισμού ή παρεμπόδιση της λειτουργίας του κεντρικού νευρικού συστήματος ενός οργανισμού, αλληλεπίδραση με τα νουκλεϊκά οξέα και επακόλουθη καρκινογένεση ή επιπλοκές στο αναπαραγωγικό σύστημα. Η βιολογική δράση της τοξικής ουσίας μπορεί να τερματιστεί λόγω βιομεταμόρφωσης, αποθήκευσης ή αποβολής. Παρόλο που ο ακριβής μηχανισμός δράσης δεν έχει προσδιοριστεί πλήρως για αρκετές ουσίες, ωστόσο οι κυριότεροι μηχανισμοί είναι τέσσερις:

- Αλλοίωση ή καταστροφή της κυτταρικής δομής. Ένας ρύπος μπορεί να έχει βλαβερές συνέπειες σε κάποιο όργανο, προκαλώντας καταστροφή των ιστών του. Για παράδειγμα, εισπνοή όζοντος επιφέρει καταστροφή του αναπνευστικού επιθηλίου. Παρατεταμένη έκθεση σε όζον προκαλεί πνευμονικό οίδημα, δηλαδή καταστροφή του ιστού του πνεύμονα.
- Απευθείας χημική σύνδεση (αντίδραση) με τα κυτταρικά συστήματα. Ένας ρύπος μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκο με κυτταρικά συστήματα, προκαλώντας έτσι δυσλειτουργία σε όργανα του οργανισμού. Για παράδειγμα, το μονοξειδίο του άνθρακα (CO) στο αίμα αντιδρά αυθόρμητα με την αιμογλοβίνη (Hb) σχηματίζοντας έτσι την καρβοξυ-αιμογλοβίνη (COHb), η οποία ενοχοποιείται για δυσλειτουργίες των πνευμόνων και ιστών.

- Επίδραση στα ένζυμα. Ορισμένοι ρύπιο μπορούν να απενεργοποιήσουν ενζυμικά συστήματα μέσω κατάληψης κάποιου ενεργού τους κέντρου, απενεργοποίησης ενός συμπαραγόντα (cofactor), ανταγωνιστικής δράσης με συμπαραγόντες για την κατάληψη ενεργών κέντρων ή σχηματισμού τοξικού μεταβολίτη.
- Δευτερογενής δράση. Η παρουσία ενός ρύπιο μπορεί να προκαλέσει την απελευθέρωση ουσιών που τραυματίζουν ή καταστρέφουν τα κύτταρα. Για παράδειγμα, ουσίες είναι δυνατόν να σχηματίσουν σύμπλοκα με πρωτεΐνες και να προκαλέσουν έτσι, την απελευθέρωση απαραίτητων ιχνοστοιχείων, την ακόλουθη αποβολή τους και άρα τη μείωση της δραστηριότητας ενζύμων.

3.3.3. Βιοδιαθεσιμότητα οργανικών και ανόργανων ρύπιων

Η βιοδιαθεσιμότητα των ρύπιων αποτελεί σημαντικό παράγοντα της τοξικής τους δράσης. Στην περίπτωση των υδατινών συστημάτων, η χημεία του νερού καθορίζει τη μορφή των χημικών ουσιών που βρίσκονται σε αυτά, και κατά συνέπεια τη βιοδιαθεσιμότητά τους. Για παράδειγμα, η τιμή του pH επηρεάζει τη μορφή της αμμωνίας που υπάρχει σε ένα υδατικό διάλυμα, εξαιτίας της ισορροπίας: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$. Η ουδέτερη μορφή της αμμωνίας, NH_3 , διαπερνά ευκολότερα την κυτταρική μεμβράνη με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμη. Γίνεται φανερό ότι η επίδραση ενός υδατικού διαλύματος αμμωνίας σε έναν οργανισμό θα εξαρτάται από τα χημικά χαρακτηριστικά του διαλύματος. Η τοξική δράση των μετάλλων επηρεάζεται συνήθως από τη χημική μορφή τους μέσα σε ένα διάλυμα. Τα κατιόντα των μετάλλων ανταγωνίζονται άλλα κατιόντα σε ενεργές θέσεις συμπλοκοποίησης που διαθέτουν ορισμένα μόρια. Για παράδειγμα, οι διαλυμένες οργανικές ενώσεις που συναντώνται σε επιφανειακά νερά ή τα απόβλητα, όπως τα χουμικά οξέα, σχηματίζονται σύμπλοκα με μέταλλα με αποτέλεσμα να μεταβάλουν την βιοδιαθεσιμότητά τους. Εκτός από οργανικές ενώσεις, ορισμένα ανόργανα ανιόντα, όπως Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , σχηματίζουν επίσης σύμπλοκα. Επιπλέον, τα μόρια του νερού σχηματίζουν σφαίρες ενυδάτωσης στην περιφέρεια των κατιόντων. Η κατανομή των μορφών ενός μετάλλου μέσα σε ένα διάλυμα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως συγκέντρωση, pH, θερμοκρασία, ιοντική ισχύς και μπορεί να προβλεφθεί με τη χρήση κατάλληλων μοντέλων. Γενικά, στις περισσότερες περιπτώσεις θεωρείται ότι η πιο βιοδιαθέσιμη μορφή ενός μετάλλου είναι αυτή του ελεύθερου κατιόντος [Πεταλά, 2006].

3.4 Δοκιμές ελέγχου τοξικότητας

Οι δοκιμές ελέγχου τοξικότητας στηρίζονται στην βιολογική απόκριση ενός ζωντανού οργανισμού (βιοδείκτης) ως αποτέλεσμα της συνδυαστικής επίδρασης, ανταγωνιστικής και συνεργιστικής, όλων των πιθανών ρύπιων που περιέχονται στο ελεγχόμενο δείγμα. Με τον τρόπο αυτό, εκτιμάται η επίδρασή του σε μία κατηγορία οργανισμών και κατ' επέκταση μπορεί να αξιολογηθεί η επικινδυνότητά του. Γενικά, τα πειράματα ελέγχου τοξικότητας δίνουν πληροφορίες σχετικά με το αποτέλεσμα της διάθεσης ουσιών στο περιβάλλον, ενώ οι χημικές αναλύσεις μπορούν να υποδείξουν τα αίτια της τοξικής επίδρασης.

Οι δοκιμές ελέγχου τοξικότητας χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με:

- τη διάρκεια: σε μικρή και/ή μακράς διάρκειας,
- τη μέθοδο προσθήκης των υπό μελέτη δειγμάτων: πειράματα στατικά, περιοδικής ανανέωσης (static renewal) ή συνεχούς ανανέωσης (flow through),
- τον τύπο του πειράματος: εργαστηριακού τύπου πειράματα ή πειράματα πεδίου.

Ενδεικτικά, ορισμένα από τα πλέον διαδεδομένα πειράματα ελέγχου τοξικότητας είναι [Κούγκολος, 2007]:

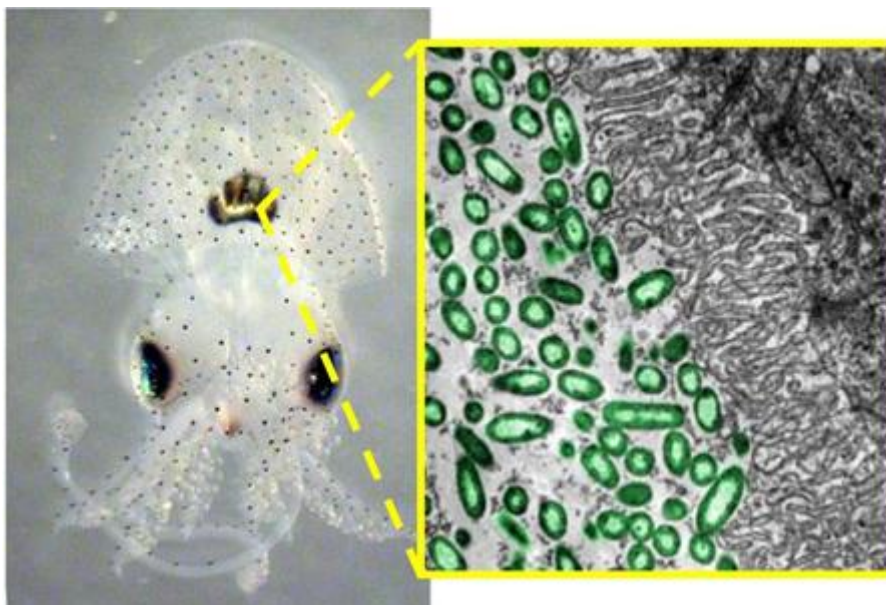
- Το πείραμα μέτρησης της αναστολής της βιοφωταύγειας του φωτοβακτηρίου *Vibrio fischeri* (γνωστό και ως Microtox test). Στο πείραμα ελέγχεται η αναστολή της φωταύγειας που προκαλεί η έκθεση του βακτηρίου στο δείγμα για χρόνο 15 ή 30 min.
- Το πείραμα ακινησίας *Daphnia*. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, ελέγχεται το ποσοστό των οργανισμών που έχουν ακινητοποιηθεί, 24 ή 48 ώρες μετά την έκθεσή τους σε τοξικές ουσίες.
- Το πείραμα αναπαραγωγής των βραγχιόποδων *Ceriodaphnia dubia*, διάρκειας 7 ημερών.
- Το πείραμα της ανάπτυξης μικροφυκών π.χ. της *Chlorella ellipsoidea* ή *Pseudokirchneriella subcapitata*, συνήθως για χρόνο έκθεσης 72 h.
- Τα πειράματα με ψάρια. Έχουν το πλεονέκτημα ότι χρησιμοποιούν οργανισμούς πολύ πιο κοντά στον άνθρωπο (σπονδυλωτά). Μειονέκτημα είναι ο μικρός αριθμός των οργανισμών ανά πείραμα και η μεγάλη διάρκεια των πειραμάτων.
- Τα πειράματα με καλλιεργημένα κύτταρα ψαριών. Αυτά είναι πιο ευαίσθητα από τα πειράματα με ολόκληρα ψάρια και διαρκούν λιγότερο.
- Τα πειράματα με μύκητες (π.χ. *Sacharomyces cerevisiae*). Αυτά διαρκούν λιγότερο από τα πειράματα με μικροφύκη, ωστόσο η χρήση των μυκήτων ως οργανισμών δεικτών δεν είναι διαδεδομένη.
- Τα πειράματα μεταλλαξιγένεσης με χρήση των βακτηρίων *Salmonella typhimurium*.

Τα κριτήρια για την επιλογή ενός πειράματος τοξικότητας, σε γενικές γραμμές, είναι το κόστος, ο χρόνος διάρκειας του πειράματος, η ευαισθησία του οργανισμού, η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων και η δυνατότητα πραγματοποίησης πολλών πειραμάτων, ώστε να ελέγχονται ταυτόχρονα όσο το δυνατόν περισσότερα δείγματα [Κούγκολος, 2007].

3.5 Δοκιμή τοξικότητας με το βακτήριο εκπομπής φωτός *Vibrio fischeri*

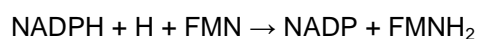
Η δοκιμή τοξικότητας που βασίζεται στη μείωση της φωταύγειας στηρίζεται σε ένα θαλάσσιο gram-αρνητικό βακτήριο το *Vibrio fischeri* (με παλαιότερη ονομασία: *Photobacterium phosphoreum*). Το στέλεχος του *V. Fischeri* που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για το λόγο αυτό είναι το NRRL B-11177, το οποίο επιλέχθηκε εξαιτίας της υψηλής του ευαισθησίας σε μεγάλο εύρος χημικών ουσιών.

Το *V. fischeri* συναντάται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε φωσφορίζοντα μέρη του σώματος μεγαλύτερων πολυκύτταρων οργανισμών που ζουν κυρίως στο βυθό των θαλασσών. Το μέγεθός του είναι πολύ μικρό (μικρότερο από 1 μm), προσφέροντας έτσι υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο. Τα συγκεκριμένα φωτοβακτήρια έχουν σχετικά απλή μορφολογία χωρίς επιπλέον λειτουργικά συστήματα στο εσωτερικό των κυττάρων, οπότε διαθέτουν αρκετά σημεία κοντά ή στην επιφάνεια της κυτταρικής μεμβράνης όπου μπορεί να δράσει μια ουσία. Τα βακτήρια αυτά, εφόσον αναπυχθούν κατάλληλα, παράγουν φως ως παραπροϊόν της κυτταρικής αναπνοής. Η αναπνοή είναι θεμελιώδους σημασίας για τον κυτταρικό μεταβολισμό και όλες τις σχετικές κυτταρικές λειτουργίες. Η παραγωγή φωτός είναι ευθέως ανάλογη της μεταβολικής δραστηριότητας και της αναπνοής του πληθυσμού και κάθε αναστολή της ενζυμικής δραστηριότητας προκαλεί ανάλογο μειωμένο ρυθμό αναπνοής και την αντίστοιχη μείωση στην ένταση της παραγόμενης φωταύγειας. Η αναστολή της φωταύγειας σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα του βακτηρίου να προσλαμβάνει οξυγόνο. Μια τοξική ουσία προκαλεί μεταβολές στην κατάσταση του κυττάρου, οι οποίες μάλιστα μπορεί να είναι σε διαφορετικά επίπεδα (κυτταρικό τοίχωμα, κυτταρική μεμβράνη, αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων, συστατικά κυτοπλάσματος) και κατά συνέπεια προκαλεί μείωση του εκπεμπόμενου φωτός [Johnson, 2005].



Εικόνα 1 – Δεξιά τα φωτοβακτήρια *Vibrio fischeri* που συναντώνται στα φωσφορίζοντα μέρη ενός είδους καλαμαριού, *Eurytemora scoloripes* (αριστερά), φωτογραφία Eric Stabb, Πανεπιστήμιο Georgia.

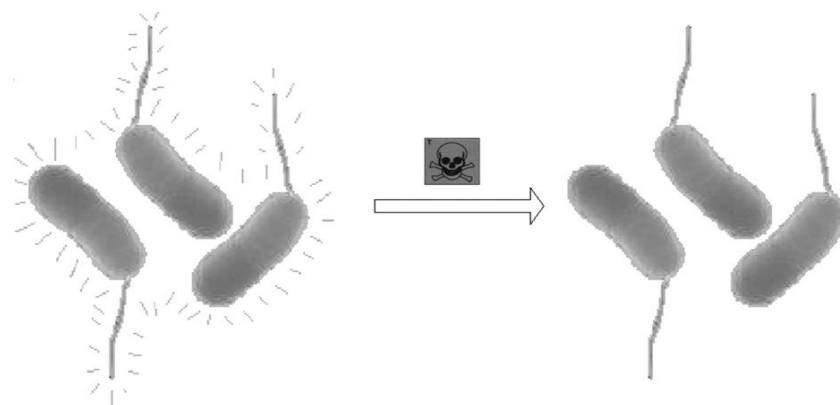
Τα βασικότερα συστατικά που συντελούν στην εκπομπή φωταύγειας από το βακτήριο είναι το συνένζυμο φλάβινο μονονουκλεοτίδιο (flavin mononucleotide, FMN), ένα μεγαλομόριο αλδεϋδης, το οξυγόνο και το ένζυμο λουσιφεράση. Το συνένζυμο FMN αντιδρά με την ανοιγμένη μορφή του φωσφορικού νικοτινάμιδο-αδένινο-δινουκλεοτιδίου (NADPH) με την παρουσία του ενζύμου φλαβινοαναγωγάση (flavin reductase):



Το ανοιγμένο FMNH₂ οξειδώνεται στη συνέχεια προς FMN και H₂O μετά από αντίδραση με μοριακό οξυγόνο παρουσία της αλδεΐδης και του ενζύμου της λουσιφεράσης [Farre et al., 2002], σύμφωνα με την αντίδραση:



Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται μπλε-πράσινο φως που παρουσιάζει μέγιστη ένταση στα 490 nm στην ορατή περιοχή. Η φωταύγεια είναι προϊόν της αντίδρασης στην οποία καταναλώνεται ενέργεια με ποσοστό που φτάνει μέχρι και το 20% της συνολικής ενέργειας του κυττάρου [Wegrzyn and Czyz, 2002]. Ο ρυθμός αναπνοής του βακτηρίου είναι περίπου 10-100 φορές υψηλότερος από αυτόν των κυττάρων των θηλαστικών, ενώ ο αριθμός που χρησιμοποιείται ανά πείραμα είναι πολύ μεγάλος (περίπου 10⁶), οπότε το παραγόμενο φως είναι μετρήσιμο.



Σχήμα 4 – Αναστολή της φωταύγειας υπο την επίδραση τοξικών ουσιών [Girotti et al., 2008].

Στην αγορά διατίθενται ποικίλος εξοπλισμός για τη διενέργεια των βιοδοκιμών όπως το Microtox (Deltatox), LUMIStox TOXAlert και TOXcontrol, που στηρίζονται στο στέλεχος NRRL B-11177 [Lopez-Roldan et al., 2012, Farre and Barcelo, 2003]. Το πείραμα ελέγχου οξείας τοξικότητας (acute toxicity) με το φωτοβακτήριο *V. fischeri* αναπτύχθηκε από την AZUR ENVIRONMENTAL Αμερικής. Εξελίχθηκε εμπορικά και κυκλοφόρησε στην αγορά για πρώτη φορά το 1979. Σήμερα κυκλοφορεί στο εμπόριο και χρησιμοποιείται ευρύτατα παγκοσμίως, με αποτέλεσμα να υπάρχει εκτεταμένη βιβλιογραφία για πλήθος ουσιών και δειγμάτων. Μια τοξικολογική τράπεζα πληροφοριών έχει δημιουργηθεί για το πείραμα Microtox από Καναδούς επιστήμονες [Kaiser and Ribo, 1991]. Χρησιμοποιείται για διάφορες εφαρμογές προσδιορισμού τοξικότητας, συμπεριλαμβανομένης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, των βιολογικών τοξινών, της τοξικότητας φαρμακευτικών προϊόντων, των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων, των πετροχημικών και της ποιότητας πόσιμου νερού.

Η δοκιμή τοξικότητας Microtox test, είναι μια σχετικά απλή, εύχρηστη, σύντομη, ευαίσθητη και τυποποιημένη δοκιμή τοξικότητας με πιστοποιήσεις από μεγάλους διεθνείς οργανισμούς πιστοποίησης (ISO 11348-3, DIN, ASTM). Τα βακτήρια παρέχονται από τον κατασκευαστή σε λυοφιλιωμένη μορφή και μπορούν να αποθηκευτούν για μήνες μέχρι να χρησιμοποιηθούν [Rizzo, 2011]. Χρησιμοποιώντας έναν κατάλληλο αναλυτή για τον εντοπισμό των αλλαγών στην εκπομπή φωτός, μπορούν να υπολογιστούν οι κίνδυνοι που

παρουσιάζονται από τις τοξικές ουσίες. Στην περίπτωση που η τοξικότητα των δειγμάτων πλησιάζει το 100%, τότε υπολογίζεται η τιμή IC50, δηλαδή η συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί 50% αναστολή στη φωταύγεια των βακτηρίων, συγκρινόμενο με αυτό ενός τυφλού (control).

3.6 Εφαρμογές των δοκιμών ελέγχου τοξικότητας

Οι κυριότερες εφαρμογές των πειραμάτων ελέγχου τοξικότητας είναι [Κούγκολος, 2007]:

1. Για τον έλεγχο νερού που προορίζεται για πόσιμο.
2. Για τον έλεγχο των επιφανειακών νερών (π.χ. λιμνών και ποταμών).
3. Για τον έλεγχο των υδατικών αποβλήτων.

Κατά την εφαρμογή των δοκιμών ελέγχου τοξικότητας θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τρεις σημαντικοί παράμετροι: (1) το είδος των οργανισμών, (2) το είδος του δείγματος που εξετάζεται π.χ. στερεά απόβλητα, ιζήματα, νερά και (3) τα μετρούμενα χαρακτηριστικά όπως θνησιμότητα, ανάπτυξη, αναπαραγωγή, κινητικότητα ή άλλες δραστηριότητες που χρησιμοποιούνται ως μετρούμενα χαρακτηριστικά. Ανάλογα με τον χρόνο έκθεσης του οργανισμού και το μετρούμενο χαρακτηριστικό, οι οικοτοξικολογικές αναλύσεις μπορεί να είναι οξείας τοξικότητας, υποχρόνιας ή χρόνιας τοξικότητας. Γενικά, τα αποτελέσματα των μετρήσεων τοξικότητας, υδατικής και στερεής φάσης, εκφράζονται ως τιμές EC50, LC50 ή IC50. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στη συγκέντρωση της εξεταζόμενης φάσης η οποία προκαλεί 50 % θνησιμότητα ή επίδραση στη φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού η οποία εξετάζεται [Κούγκολος, 2007].

Πρέπει να τονιστεί πως τα αποτελέσματα των δοκιμών ελέγχου τοξικότητας εξαρτώνται από τις συνθήκες που εφαρμόζεται ο έλεγχος. Πιθανοί λόγοι διαφορετικών αποτελεσμάτων μπορεί να προέρχονται από τα βακτήρια που χρησιμοποιούνται (συντήρηση, διεργασία αναγέννησης κτλ.), από τα δείγματα (προετοιμασία διαλυμάτων, pH κτλ.), αλλά και από την ίδια τη διεργασία του πειράματος (χειρισμός δειγμάτων, αποκλίσεις στη μέτρηση των όγκων, σφάλματα των οργάνων, μέθοδοι υπολογισμού κτλ.). Εξαιτίας αυτών εκτιμήσεις τοξικότητας για την ίδια ουσία είναι δυνατόν να διαφέρουν ανάλογα με τη μελέτη και τις ιδιαίτερες συνθήκες που εφαρμόζονται [Lopez-Roldan et al., 2012].

Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει την ανάπτυξη γρήγορων και ευαίσθητων μεθόδων ελέγχου τοξικότητας για την παρακολούθηση και τον έλεγχο των ρύπων. Οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται στα πειράματα ελέγχου τοξικότητας προέρχονται από διάφορα στάδια της τροφικής αλυσίδας και συνήθως περιλαμβάνουν βακτήρια, πρωτόζωα, τροχόζωα, βραγχιόποδα και ψάρια, καθώς επίσης και μικροφύκη και ανώτερους φυτικούς οργανισμούς [Κούγκολος, 2007].

Η χρήση δοκιμών ελέγχου τοξικότητας που βασίζονται σε μικροοργανισμούς κερδίζουν όλο και περισσότερο σε εφαρμογή εξαιτίας του ότι οι δοκιμές με φυτά και ζώα παρουσιάζουν ως βασικά μειονεκτήματα την απαίτηση σε εξειδικευμένο εξοπλισμό και προσωπικό, μεγάλους χρόνους εφαρμογής αλλά και αδυναμία επαναληψιμότητας των δοκιμών. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται στις βιοδοκιμές φωταύγειας είναι *Vibrio*

fischeri/Photobacterium phosphoreum, *Vibrio harveyi* και *Pseudomonas fluorescens*, ενώ αυτοί που χρησιμοποιούνται στις βιοδοκιμές που βασίζονται στην αναστολή του μεταβολισμού είναι συνήθως *Escherichia coli* και *Pseudomonas putida*, επίσης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μικτοί πληθυσμοί της ενεργού ιλύος για βιοδοκιμές αναστολής της ανάπτυξης. Η προτίμηση στη χρήση βακτηρίων στις βιοδοκιμές ενισχύεται από το γεγονός ότι αποτελούν ένα αναπόσπαστο κομμάτι του οικοσυστήματος και οι δοκιμές αυτές είναι σχετικά γρήγορες, απλές και οικονομικές [Farre and Barcelo, 2003]. Αν και υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί τοξικότητας για τους διάφορους οργανισμούς του μικρόκοσμου ή του μακρόκοσμου, μια ουσία που παρουσιάζει τοξική δράση σε κάποιο μικροοργανισμό συχνά παρουσιάζει παρόμοια τοξικότητα και προς άλλους οργανισμούς.

Από τις αρχές του 80 πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τον έλεγχο της τοξικότητας διάφορων κατηγοριών χημικών ενώσεων. Σε μια από αυτές τα φάρμακα ibuprofen, ketoprofen, naproxen, diclofenac, salicylic acid και gemfibrozil, έδειξαν παρόμοια EC50 όταν πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με το Microtox και το ToxAlert (14-36 mg/L για το πρώτο και 12-43 mg/L για το δεύτερο) [Farre et al., 2001a]. Άλλη μελέτη στην οποία ελέγχθηκαν τασενεργές ενώσεις έδειξε μεγαλύτερη απόκλιση τιμών του EC50 μεταξύ των δύο βιοδοκιμών (0.36-127 mg/L για το ToxAlert και 0.40-379 mg/L για το Microtox) [Farre et al., 2001b]. Τα αντιβιοτικά έδειξαν μέτρια τοξικότητα στο *V. Fischeri*, ενώ ενώσεις όπως atrazine, simazine, glyphosate, deltamethrin και leucomalachite green έδειξαν EC50 πάνω από 10 mg/L, με αποτέλεσμα να καταταγούν ως επικίνδυνες (Global Harmonized System of classification) [UNECE, 2011, Hernando et al., 2007]. Τιμές EC50 έχουν επίσης προσδιοριστεί και για το triclosan (0.28 mg/L) και το methyl triclosan (0.21 mg/L) [Farre et al., 2008].

Σε άλλη εργασία τιμές EC50 προσδιορίστηκαν για ιόντα μετάλλων που προστέθηκαν στα δείγματα, όπως κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, μόλυβδος και ψευδάργυρος, με τη χρήση του *V. fischeri* σε χρόνο έκθεσης 30 min. Οι τιμές είχαν εύρος από 0.12 μέχρι 13.8 mg/L [Gueguen et al., 2004]. Επίσης ελέγχθηκε η τοξικότητα του αρσενικού, του καδμίου, του μολύβδου και του υδραργύρου και ατομικά αλλά και ως μίγμα όλων των μεταλλικών αυτών ιόντων με χρήση του Microtox. Η κατάταξη καταγράφηκε ως εξής ξεκινώντας από το πιο τοξικό: υδράργυρος, μόλυβδος, κάδμιο, αρσενικό [Ishaque et al., 2006]. Σε άλλη εργασία ελέγχθηκε η τοξικότητα 13 μετάλλων και μη που συναντώνται πιο συχνά ως ρυπαντές, με τη χρήση του Microtox test χρόνιας τοξικότητας. Το βηρύλλιο αποδείχθηκε το πιο τοξικό από τα μέταλλα ενώ το θάλλιο, το λιγότερο τοξικό [Hsieh et al., 2004]. Γενικά υπάρχουν πολλές μελέτες στη βιβλιογραφία για την τοξική επίπτωση των μετάλλων στο *V. Fischeri* [Tsybulskii and Sazykina, 2010, Tsiridis et al., 2006].

Άλλες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την αξιολόγηση των διάφορων βιοδοκιμών. Δέκα διαφορετικές βιοδοκιμές που χρησιμοποιούσαν ένζυμα, βακτήρια ή κύτταρα συγκρίθηκαν στην ικανότητά τους για την αναγνώριση της τοξικότητας 12 βιομηχανικών χημικών σε υδατικά διαλύματα. Το Microtox κατατάχθηκε στην πρώτη θέση αναγνωρίζοντας την τοξικότητα σε 6 από τις 12 ενώσεις [Van der Schalie et al., 2006]. Σε άλλη μελέτη

πραγματοποιήθηκε έλεγχος της τοξικότητας φυτοφαρμάκων και φαρμάκων και σύγκριση μεταξύ των *V. fischeri*, *Selenastrum caprocornotum* και *Daphnia magna*. Η *Daphnia magna* αποδείχθηκε ως η πιο ευαίσθητη δοκιμή. Και η *Daphnia magna* και το *V. fischeri* έδειξαν ικανότητα να διαχωρίζουν τις διάφορες ουσίες σε κατηγορίες τοξικότητας [Hernando et al., 2005]. Σε άλλη εργασία ελέγχθηκε η ανασταλτική δράση 81 χημικών ενώσεων μετά από 5 min έκθεσης, σε οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις, με τη χρήση τριών βιοδοκιμών που βασίζονται στην εκπομπή φωταύγειας (ToxAlert, Microtox και LUMISTox). Μόνο πέντε ενώσεις έδωσαν EC50 που έδειξαν σημαντική διακύμανση μεταξύ των τριών τεστ [Jennings et al., 2001]. Γενικά τα βακτήρια εκπομπής φωτός έχουν εφαρμοστεί για τον έλεγχο της τοξικότητας σε απόβλητα, θαλασσινό νερό, επιφανειακά και υπόγεια νερά, στο έδαφος και ιζήματα αλλά και στον αέρα [Girrotti et al., 2008], συνήθως όμως στις μελέτες αυτές τα δείγματα είναι περιοδικής ανανέωσης και δε δίνουν ακόμα μια πλήρως ολοκληρωμένη απάντηση όσον αφορά στην ικανοποίηση των προδιαγραφών του WFD και της σχετικής νομοθεσίας.

4. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Ο εντοπισμός όλων των ρύπων σε ένα πολύπλοκο μίγμα άγνωστης σύστασης, όπως είναι τα περισσότερα απόβλητα, είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Οι φυσικοχημικές αναλύσεις που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των περιβαλλοντικών κινδύνων που μπορεί να προκύψουν από ένα απόβλητο, συνήθως επικεντρώνονται σε έναν περιορισμένο αριθμό χημικών ουσιών που πιθανόν να περιέχονται στο απόβλητο. Πιο συχνά για την παρακολούθηση και την καταγραφή των ρύπων προσδιορίζονται παράμετροι όπως το διαλυμένο οξυγόνο (DO) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Οι αναλύσεις αυτές παρέχουν όμως περιορισμένες πληροφορίες αφού προσδιορίζουν μεν τη φύση των ρύπων αλλά δεν δίνουν καμία πληροφορία για τις βιολογικές επιδράσεις τους, δηλαδή δεν παρέχουν επαρκείς πληροφορίες για την τοξικότητα των ρύπων αλλά και την επικινδυνότητά τους για τους ζωντανούς οργανισμούς [Tsybulskii and Sazykina, 2010].

Η μέτρηση της τοξικότητας των αποβλήτων αποτελεί σημαντικό κομμάτι της περιβαλλοντικής μέριμνας. Οι βιολογικές επιπτώσεις είναι δυνατόν να εκτιμηθούν με τη χρήση γρήγορων, απλών, ευαίσθητων και οικονομικών μεθόδων με την εφαρμογή των οποίων προκύπτουν συγκεκριμένες πληροφορίες για την τοξικότητα και την οικοτοξικότητα και επιτρέπουν την ενσωμάτωση και τοξικών παραμέτρων στην εκάστοτε νομοθετική ρύθμιση. Συνήθως, ο προσδιορισμός της ποιότητας των υγρών αποβλήτων και του νερού βασίζεται στις φυσικοχημικές αναλύσεις και στη συμμόρφωση των μετρούμενων παραμέτρων με τα όρια που επιβάλλονται από τη νομοθεσία. Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την Οδηγία πλαίσιο για τα νερά 2000/60/EC (WFD) αναφέρεται πέρα από τις χημικές αναλύσεις και στον προσδιορισμό της οικολογικής ποιότητας των επιφανειακών νερών με τη χρήση υδρόβιων οργανισμών, όπως τα βενθικά μακροσπόνδυλα, το φυτοπλαγκτόν, τα ψάρια, καθώς και με τη χρήση κατάλληλων βιοδεικτών. Επίσης, σε εθνικό επίπεδο, ορισμένα ευρωπαϊκά κράτη (Αγγλία, Ιταλία, Ολλανδία, Ισπανία, Σουηδία, Βέλγιο, Νορβηγία, Γαλλία, Δανία) αλλά και εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης όπως η Αυστραλία και η Νέα Ζηλανδία, περιλαμβάνουν στη νομοθεσία τους και οικοτοξικολογικές αναλύσεις [Κούγκολος, 2007, Power and Boumphrey, 2004]. Γενικά οι δοκιμές ελέγχου τοξικότητας των αποβλήτων παγκοσμίως έχουν ενσωματωθεί στις οδηγίες μεγάλων οργανισμών και φορέων (WFD, REACH, CCME, IPPC, UNECE).

Γενικά η εκτίμηση της τοξικότητας των αποβλήτων παραμένει ένα πεδίο με πολλές προκλήσεις για τους ερευνητές εξαιτίας δυσκολιών όπως η διαχείριση πολύπλοκων μιγμάτων με απροσδιόριστες ιδιότητες, η ενδεχόμενη απώλεια τοξικών παραγόντων κατά την προετοιμασία των δειγμάτων και την αποθήκευσή τους. Κρίσιμης σημασίας είναι και η επιλογή των κατάλληλων δοκιμών ελέγχου τοξικότητας που θα είναι ευαίσθητες είτε στα προϊόντα οξειδωσης είτε στους ρύπους που μπορεί να βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση [Magdeburg et al., 2012].

4.2 Μελέτες τοξικότητας αποβλήτων

Οι δοκιμές ελέγχου τοξικότητας εφαρμόζονται για τον έλεγχο της τοξικής δράσης των χημικών ουσιών έτσι ώστε να είναι δυνατή η σωστή πρόβλεψη των επιπτώσεων που μπορούν να προκληθούν από την απόρριψή τους σε οικοσυστήματα. Τα εργαστηριακού τύπου πειράματα μελετώνται ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, ώστε να αξιολογηθεί η αξιοπιστία τους. Παρόλο που οι βιοδείκτες παρουσιάζουν διαφορετική ευαισθησία σε δείγματα όπως εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας αποβλήτων, εντούτοις η EPA έχει υποστηρίξει ότι α) η τοξικότητα των εκρών σχετίζεται ικανοποιητικά με τις μετρήσεις τοξικότητας του αποδέκτη στον οποίο διατίθενται (στον ίδιο βαθμό αραιώσης), και β) οι προβλέψεις για τη επίδραση των εκρών και της ποιότητας του αποδέκτη σε διάφορους οργανισμούς με τη βοήθεια των πειραμάτων ελέγχου τοξικότητας, ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα, όπως προκύπτει από μελέτες σχετικά με την απόκριση των βιο-κοινωνιών του αποδέκτη [Metcalf and Eddy, 2003].

Στη διεθνή βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στις οποίες ενώ οι εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας αποβλήτων ικανοποιούσαν τα όρια διάθεσης για τις φυσικοχημικές παραμέτρους, εντούτοις παρατηρήθηκε ότι δρούσαν ανασταλτικά σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς [Pessala et al., 2004, Dizer et al., 2002]. Συχνά, για τον προσδιορισμό των καταλληλότερων οργανισμών-δεικτών για τον έλεγχο της ποιότητας νερών ή αποβλήτων, δείγματα υποβάλλονται σε πειράματα τοξικότητας με διάφορους οργανισμούς, οπότε ελέγχεται η ευαισθησία. Έτσι, μελέτες αναφέρονται στην επιλογή αντιπροσωπευτικών οργανισμών (ώστε να αποτελούν ευαίσθητους δείκτες τοξικότητας) και την ανάπτυξη μεθοδολογίας με σκοπό τη διαμόρφωση ενός κατάλληλου μητρώου πειραμάτων τοξικότητας με την παρακολούθηση της ποιότητας εκρών [Hernando et al., 2005, Manusadzianas et al., 2003]. Για παράδειγμα, οι Latif και Lick (2004) παρατήρησαν ότι οι δευτεροβάθμιες εκροές από εγκατάσταση βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων ήταν ελαφρά τοξική στα πρωτόζωα *T. Thermophila* και τα μικροφύκη *P. Subcapitata* (περίπου 40%) και ιδιαίτερα τοξική στα βραγχιόποδα *T. Platyurus* (περίπου 90%) και θεωρήθηκε ότι τα πειράματα αυτά παρουσιάζουν ευαισθησία στον προσδιορισμό της τοξικότητας εκρών. Επίσης, βρέθηκε ότι οι φυσικοχημικές παράμετροι που μετρήθηκαν δεν συσχετιζόνταν με τα αποτελέσματα των οικοτοξικολογικών αναλύσεων [Latif and Lick, 2004]. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Manusadzianas et al. (2003), οι οποίοι μελέτησαν την ποιότητα αστικών και βιομηχανικών εκρών και επιφανειακών νερών με χρήση πολλών οργανισμών-δεικτών από διάφορα σημεία της τροφικής αλυσίδας. Σύμφωνα με άλλη εργασία απόβλητα με χαμηλό COD δεν σημαίνει πως έχουν και χαμηλή τοξικότητα ενώ συνιστάται η χρήση του *V. Fisheri* για τον έλεγχο της τοξικότητας των αποβλήτων. Η συγκεκριμένη βιοδοκιμή άμεσης τοξικότητας χαρακτηρίστηκε ως πολύτιμο εργαλείο για την διαχείριση αποβλήτων δίνοντας την δυνατότητα για λήψη αποφάσεων και πιο αποδοτικό έλεγχο της ρύπανσης [Rodrigues and Umbuzeiro, 2011].

Οι δοκιμές ελέγχου τοξικότητας με αναστολή της φωταύγειας χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της τοξικότητας μεμονωμένων ενώσεων ή μιγμάτων οργανικών και ανόργανων

ενώσεων. Οι δοκιμές αυτές βρίσκουν εφαρμογή σχεδόν σε όλα τα είδη δειγμάτων όπως επιφανειακών και υπόγειων υδάτων [Boyd et al., 1997], πολύπλοκα μίγματα αποβλήτων [Reemtsma et al., 1999] και αστικά απόβλητα [Cotou et al., 2002]. Έχουν καθιερωθεί ως ένα ευαίσθητο και γρήγορο εργαλείο για τον έλεγχο της τοξικότητας μεγάλου εύρους βιομηχανικών αποβλήτων όπως απόβλητα βιομηχανιών χρώματος αλλά και χαρτοβιομηχανιών [Rigo et al., 2004].

Τα απόβλητα μελάσας περιέχουν ενώσεις όπως φαινόλες και μελανοΐδινες οι οποίες έχουν ιδιότητες που τις καθιστούν τοξικές σε διάφορους μικροοργανισμούς ακόμα και σε αυτούς που χρησιμοποιούνται στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων. Μέχρι στιγμή υπάρχει περιορισμένη διαθέσιμη βιβλιογραφία για τον έλεγχο της τοξικότητας αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα με δοκιμές ελέγχου τοξικότητας. Σε μία εργασία χρησιμοποιήθηκε για το λόγο αυτό το σκουλίκι *Tubifex tubifex* σε συνθετικά απόβλητα μελάσας [Kumar and Chandra 2006], ενώ σε άλλη εργασία χρησιμοποιήθηκε η μικρή γαρίδα *Artemia larvae* [Verma et al., 2011]. Καμία μελέτη δεν έχει πραγματοποιηθεί με χρήση του βακτηρίου *V. fischeri*.

4.3 Επίδραση της κροκιδώσης στην τοξικότητα αποβλήτων

Η επίδραση της επεξεργασίας της κροκιδώσης στην τοξικότητα των αποβλήτων ή του νερού δεν έχει σημειωθεί στη διεθνή βιβλιογραφία [Πεταλά, 2006]. Από την άλλη έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την τοξική επίδραση των κροκιδωτικών ουσιών σε οργανισμούς-δείκτες, υποδεικνύοντας κινδύνους από τη χρήση κροκιδωτικών σε υψηλές συγκεντρώσεις (που οδηγούν υπολειμματικές συγκεντρώσεις μετάλλων στο επεξεργασμένο νερό ή απόβλητο) [Zang and Zhou, 2005, Poleo, 1995].

Η έρευνα για την τοξικότητα των κροκιδωτικών έχει επικεντρωθεί ιδιαίτερα στη μελέτη της επίδρασης του αργιλίου σε διάφορους οργανισμούς-δείκτες. Το αργίλιο έχει βρεθεί ότι προκαλεί άμεση τοξικότητα στα ψάρια του γλυκού νερού και ότι η συσσώρευσή του σε ένα υδάτινο οικοσύστημα μπορεί να είναι επικίνδυνη για τους υδρόβιους οργανισμούς [Poleo, 1995]. Γενικά, το αργίλιο αναστέλλει τη λειτουργία αναπνοής στα βράγχια με τον εξής μηχανισμό: τα θετικά φορτισμένα υδροξείδια του αργιλίου, που σχηματίζονται ως προϊόντα της υδρόλυσής του, συνδέονται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις με τα αρνητικά φορτισμένα κέντρα στην επιφάνεια των βραγχίων (π.χ. με φωσφωλιπίδια της κυτταρικής μεμβράνης). Έτσι η βιοσυσσώρευση του αργιλίου στην επιφάνεια των βραγχίων επιφέρει τελικά ασφυξία και θανάτωση των ψαριών [Sauvant et al., 2000, Poleo, 1995]. Επιπλέον, η τοξική επίδραση στα βράγχια των ψαριών είναι ισχυρότερη στην περίπτωση του αργιλίου, επειδή τα προϊόντα του πολυμερισμού έχουν υψηλότερο θετικό φορτίο και προσβάλλουν δραστικότερα τη λειτουργία της αναπνοής [Poleo, 1995]. Επιπλέον, τα αποτελέσματα μελετών σχετικά με την επίδραση υδατικών διαλυμάτων των κροκιδωτικών $AlCl_3$ και PAC σε λαχανικά *Raphanus sativus* και *Brassica chinensis*, έδειξαν ότι το αργίλιο ήταν περισσότερο τοξικό με τη μορφή PAC (προ-υδρολυμένο κροκιδωτικό του αργιλίου) [Zhang and Zhou, 2005].

Ο σίδηρος δεν απαντάται σε διαλυτές μορφές σε pH περίπου 7 (σχηματίζει ένυδρα υδροξυ-οξειδία), οπότε θεωρείται ότι δεν συναντάται στα υδατικά δείγματα σε συγκεντρώσεις

που προκαλούν τοξικότητα. Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι ο σίδηρος σε συγκέντρωση $16\text{mg Fe}^{3+}/\text{L}$ προκαλεί 50% ακινητοποίηση στον οργανισμό *D. magna* [Sorvari and Sillanpaa, 1996]. Αναφορικά με την τοξικότητα των θρομβωτικών, έχει βρεθεί ότι η χρήση κατιοντικών θρομβωτικών κατά την κροκίδωση αστικών αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα στον οργανισμό *Ceriodaphnia dubia* [Rowland et al., 2000]. Από την άλλη, η χρήση ανιοντικών θρομβωτικών, που χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων ποσοτήτων των μεταλλικών ιόντων, θεωρείται ότι δεν προκαλούν τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς, λόγω του ομώνυμου φορτίου τους με αυτό των συστατικών που βρίσκονται στην κυτταρική μεμβράνη των οργανισμών [Ebeling et al., 2005].

4.4 Επίδραση του οζονισμού στην τοξικότητα των αποβλήτων

Η παρουσία υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος στα υδατικά δείγματα μπορεί να προκαλέσει τοξική επίδραση στις ζωικές λειτουργίες ενός οργανισμού, αν και ο χρόνος ημιζωής του όζοντος είναι πολύ μικρός [Gottschalk et al., 2000]. Για παράδειγμα, σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν όζον σε συγκεντρώσεις περίπου $0.2\text{-}1.0\text{ mg/L}$, το όζον διασπάται γρήγορα και έπειτα από $20\text{ s} - 2\text{ min}$ φτάνει σε μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις [Paraskeva and Graham, 2002]. Πάντως, έχει βρεθεί ότι ακόμα και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος μπορεί να προκαλέσουν τοξικότητα στα βραγχίοποδα: μόλις $35\text{ mg O}_3/\text{L}$ προκάλεσαν 50% ακινητοποίηση στους οργανισμούς *D. Magna*, έπειτα από 48 h έκθεσης, ενώ συγκέντρωση $11\text{ mg O}_3/\text{L}$, δεν προκάλεσε τοξική επίδραση στους ίδιους οργανισμούς [Leynen et al., 1998].

Η επίδραση του οζονισμού στην τοξικότητα επιφανειακών νερών και αποβλήτων έχει αναφερθεί, ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις αφορά για συγκεκριμένες συνθήκες οζονισμού. Μάλιστα, τα αποτελέσματα αυτών των μελετών δείχνουν ότι η επεξεργασία με όζον μπορεί να προκαλέσει είτε αύξηση είτε μείωση της τοξικότητας ενός φυσικού συστήματος [Paraskeva and Graham, 2002]. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οι δευτεροβάθμιες εκροές έπειτα από οζονισμό με $1\text{-}2\text{ mg O}_3/\text{L}$ για 15 min προκαλούσαν αύξηση ή μείωση στην κινητικότητα και αναπαραγωγή του οργανισμού *Ceriodaphnia dubia*, που εξαρτιόνταν από την περιοχή και την εποχή της δειγματοληψίας [Blatchley et al., 1997]. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και για την επίδραση δευτεροβάθμιων εκροών (που είχαν υποβληθεί σε επεξεργασία με $2.5\text{-}3.0\text{ mg O}_3/\text{L}$ για 20 min) στα βακτήρια *Vibrio fischeri* [Monarca et al., 2000]. Από την άλλη, συναντώνται μελέτες που δείχνουν ότι η επεξεργασία με όζον δεν μεταβάλλει ουσιαστικά την τοξικότητα δειγμάτων νερού και αποβλήτων με χρήση του βακτηρίου *Vibrio fischeri* [Xu et al., 2002]. Πάντως, στη διεθνή βιβλιογραφία δεν έχει σημειωθεί κάποια συστηματική έρευνα σχετικά με την επίδραση των συνθηκών οζονισμού στην τοξικότητα των αποβλήτων [Πεταλά, 2006].

Στη εργασία των Magdeburg et al. (2012), η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων μέσω του οζονισμού δεν οδήγησε και σε επακόλουθη μείωση της τοξικότητας, ενδεχομένως εξαιτίας των τοξικών ενώσεων που παράγονται κατά τη διεργασία αυτή, οι οποίες είναι πιο τοξικές από τις αρχικές ενώσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ρύπων δεν θα οδηγηθούν σε πλήρη ανοργανοποίηση κατά τον οζονισμό των αποβλήτων αλλά κυρίως μετατρέπονται σε προϊόντα

οξειδωσης, συνήθως άγνωστα, τα οποία κατά συνέπεια θα είναι και απροσδιόριστης τοξικότητας [Benner and Ternes 2009, Klavarioti et al., 2009, McDowell et al., 2005]. Επιπλέον ο σχηματισμός των τυπικών παραπροϊόντων οζονισμού όπως αλδεΐδες, κετόνες, φαινόλες, οξικό οξύ, νιτρομεθάνιο, ακετονιπρίλιο καθώς και των καρκινογόνων βρωμικών και N-νιτροσοδιμεθυλαμίνη (NDMA) [Von Gunten, 2003] είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες τοξικολογικές επιδράσεις [Cao et al., 2009, Petala et al., 2006]. Τέλος, η τοξικότητα είναι δυνατόν να μειωθεί κατά τη μεταφορά ή αποθήκευση των αποβλήτων μετά τον οζονισμό [Petala et al., 2006], αλλά και κάποιιο ρύποι αναμένεται να χαθούν κατά την προετοιμασία των δειγμάτων και κατά τις εκχυλίσεις που τυχόν εφαρμόζονται σε κάποιες δοκιμές τοξικότητας [Stalter et al., 2011, Daughton, 2003]. Μέχρι σήμερα σχετικά περιορισμένη βιβλιογραφία υπάρχει στις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις του οζονισμού των αποβλήτων στους υδάτινους μικροοργανισμούς.

Η τοξικότητα που αναπτύσσεται μετά τον οζονισμό τονίζει την ανάγκη για τον προσδιορισμό των προϊόντων οξειδωσης και την εκτίμηση της τοξικότητάς τους αλλά και την ανάπτυξη των κατάλληλων βιοδοκιμών για την αξιολόγησή τους. Η μελλοντική έρευνα πρέπει να επικεντρωθεί, για την απομάκρυνση των επικίνδυνων αυτών για το υδάτινο οικοσύστημα παραπροϊόντων και στην ανάπτυξη μεθόδων που εφαρμόζονται μετά τον οζονισμό όπως τα βιολογικά ενεργά αμμόφιλτρα [Magdeburg et al., 2012].

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.1 Εισαγωγή

Αντικείμενο της πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε η μελέτη δύο μεθόδων προχωρημένης επεξεργασίας της κροκίδωσης και του οζονισμού στην τοξικότητα αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα. Για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε δείγμα υγρού αποβλήτου από βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας, το οποίο αναμίχθηκε με δείγμα από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης του βιολογικού καθαρισμού Θεσσαλονίκης (10% v/v). Σε κάθε πειραματικό στάδιο, πριν και μετά από κάθε στάδιο επεξεργασίας, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων pH, αγωγιμότητα, θολότητα, COD, ολικά στερεά και χρώμα αλλά και προσδιορισμός της άμεσης τοξικότητας με χρήση του βακτηρίου *Vibrio fischeri* και του αναλυτή Deltatox.

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας με την μέθοδο της κροκίδωσης διερευνήθηκε αρχικά η χρήση κροκιδωτικών σχετικά με την ικανότητά τους να απομακρύνουν οργανικό φορτίο και χρώμα αλλά και στην ικανότητά τους να μειώνουν την τοξικότητα. Στην πρώτη φάση της πειραματικής διαδικασίας υπέστησαν επεξεργασία 800 ml δείγματος με διαφορετικές συγκεντρώσεις κροκιδωτικού χωρίς την ρύθμιση του pH. Στην δεύτερη φάση και αφού αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα της κροκίδωσης του πρώτου μέρους επιλέχθηκαν τα κροκιδωτικά με τα καλύτερα αποτελέσματα ώστε να εξεταστεί ο ρόλος του pH. Για την αξιολόγηση των κροκιδωτικών, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή δοκιμών κροκίδωσης jar test της εταιρίας ISCO.

Στην τρίτη φάση της πειραματικής διαδικασίας το μείγμα αποβλήτων αφού επεξεργάστηκε με κροκίδωση στις βέλτιστες συνθήκες (είδος κροκιδωτικού, δόση και pH) για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, του χρώματος αλλά και τη μείωση της τοξικότητας, υποβλήθηκε σε οζονισμό. Κατά την επεξεργασία με όζον διερευνήθηκαν οι λειτουργικές παράμετροι δοσολογία όζοντος και συνολικός χρόνος επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου με όζον, ενώ ο όγκος του αποβλήτου στον αντιδραστήρα και η παροχή του αερίου ρεύματος δεν μεταβάλλονταν. Τα πειράματα οζονισμού πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό αντιδραστήρα στήλης-φουσαλίδας ημι-διαλείπουσας λειτουργίας (bubble-column, semi-batch reactor). Η τροφοδοσία του όζοντος ήταν συνεχής, ενώ του δείγματος ήταν ασυνεχής.

5.2 Υγρά απόβλητα

Για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε δείγμα υγρού αποβλήτου από βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας, που βρίσκεται στην βιομηχανική περιοχή της Θεσσαλονίκης. Το απόβλητο είχε υποστεί αναερόβια χώνευση είχε περάσει από τη δεξαμενή αερισμού και ελήφθη δείγμα από την έξοδο της δευτεροβάθμιας δεξαμενής. Το δείγμα αυτό είχε τα εξής χαρακτηριστικά: pH 8.29, αγωγιμότητα 21.22 mS/cm, ολικά στερεά 14875 mg/L, COD 2637 mg/L, θολότητα 322 NTU, απορρόφηση στα 254 nm 3.627 και τοξικότητα 97.7% στα 5 min. Το δείγμα συλλέχθηκε σε βαρέλια των 20 L και μετά από συνεχόμενη ανάδευση διαμοιράστηκε σε φιάλες των 1.5 L και αποθηκεύτηκε στο ψυγείο στους 4 °C.

Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε δείγμα επεξεργασμένων αποβλήτων που συλλέχθηκε από την εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών αποβλήτων της Θεσσαλονίκης. Η εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δέχεται περίπου 150000 m³/d αστικά υγρά απόβλητα από το παντοροϊκό σύστημα αποχέτευσης της πόλη [Πεταλά, 2006]. Η επεξεργασία των αποβλήτων περιλαμβάνει διαδοχικά τα εξής στάδια: εσχάρωση, εξάμωση-λιποσυλλογή, πρωτοβάθμια καθίζηση, αερισμό δευτεροβάθμια καθίζηση και απολύμανση με χλώριο, οι δειγματοληψίες του αποβλήτου για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης. Η δειγματοληψία των αστικών αποβλήτων πραγματοποιήθηκε πριν τη δεξαμενή χλωρίωσης, ώστε το δείγμα να μην έχει υποστεί απολύμανση, αφού η προχωρημένη επεξεργασία των αποβλήτων λαμβάνει χώρα πριν την απολύμανση. Το δείγμα συλλέχθηκε σε βρέλια των 30 L και μετά από συνεχόμενη ανάδευση διαμοιράστηκε σε φιάλες των 1.5 L και αποθηκεύτηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Συνολικά, συλλέχθηκαν τρία δείγματα από 30 L το καθένα. Η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Νοέμβριο του 2012, η δεύτερη το Δεκέμβριο του 2012 και η τρίτη τον Ιανουάριο του 2013. Το πρώτο δείγμα χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων κροκιδώσης για τον έλεγχο του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού, το δεύτερο για την διεξαγωγή των πειραμάτων κροκιδώσης για τον έλεγχο του pH και το τρίτο για τη διεξαγωγή των πειραμάτων κροκιδώσης-οζονισμού.

Το δείγμα των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας αραιώθηκε 10% v/v με τα δείγματα των αστικών αποβλήτων. Επίσης αραιώθηκε 10% v/v με απιονισμένο νερό για τη σύγκριση της επίδρασης του αστικού αποβλήτου στην ποιότητα του αποβλήτου της ζύμης αρτοποιίας σε σχέση με το νερό.

Τέλος χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων ως δείγμα αραιωμένο απόβλητο της ίδιας βιομηχανίας παραγωγής ζύμης 10% v/v με αστικό απόβλητο, το οποίο είχε επεξεργαστεί σε πιλοτικό βιολογικό καθαρισμό με χρήση άχυρου. Το αραιωμένο δείγμα αποβλήτου (2 L) και το άχυρο (200 gr) πριν την επεξεργασία είχαν αποστειρωθεί σε κλίβανο στους 121 °C για 15min, για την καταστροφή των μικροοργανισμών που τυχόν επιμολύνουν τα δείγματα. Ο πιλοτικός βιολογικός καθαρισμός αποτελούνταν από γυάλινο αντιδραστήρα (5 L) ο οποίος στο καπάκι του έφερε τρύπα 0.5 cm από όπου εισέρχονταν ο σωλήνας που διοχέτευε αέρα στον πυθμένα του αντιδραστήρα.

5.3 Κροκιδωτικά

Τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα κροκιδώσης-καθίζησης ήταν άλατα αργιλίου όπως το στερεό ένυδρο θειικό άλατος $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$ και το διάλυμα χλωριούχου πολυαργιλίου ($Al(OH)_aCl_b$) αλλά και άλατα του σιδήρου όπως διαλύματα τριχλωριούχου και διχλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3$ και $FeCl_2$), όλα της Βιομηχανίας FERI-TRI, ΒΙ.ΠΕ, Θεσσαλονίκη. Τα χαρακτηριστικά των κροκιδωτικών παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3 – Χαρακτηριστικά κροκιδωτικών.

Χημικός τύπος κροκιδωτικού	Περιεκτικότητα	Εμπορική ονομασία
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$	9% w/w σε Al^{3+} , 17+/- 0.5% w/w σε Al_2O_3	ALUSALT 18
$Al(OH)_3Cl_6$	18% w/w σε Al_2O_3	PAC-18
$FeCl_3$	10% w/w σε Fe^{3+}	FERRISOL 100
$FeCl_2$	10% w/w σε Fe^{2+}	FERROSOL 100

5.4 Αντιδραστήρια και υλικά για τη δοκιμή ελέγχου τοξικότητας

Τα πειράματα πραγματοποιούνταν έπειτα από ρύθμιση της αλατότητας στο 2%, η οποία επιτυγχάνονταν με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος αλατότητας 22% (NaCl), οπότε η μέγιστη συγκέντρωση των δειγμάτων στα πειράματα ήταν 82%. Αναλυτικότερα, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνταν ήταν:

1. Ακίνητοποιημένα βακτήρια (*Microtox acute reagents*): τα φωτοβακτήρια *V. fischeri* διατηρούνται σε κατάλληλα φιαλίδια σε ακίνητοποιημένη κατάσταση στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ με $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ μέχρι και δύο χρόνια. Κάθε φιαλίδιο περιέχει περίπου 10^8 οργανισμούς. Με την ενεργοποίηση ενός φιαλιδίου μπορεί να υπολογιστεί η τοξικότητα 10 με 15 δειγμάτων.
2. Διάλυμα ενεργοποίησης των βακτηρίων (*Microtox reconstitution solution*): υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 0.01% w/v NaCl. Διατηρείται στο ψυγείο
3. Διάλυμα αραιώσης (*Microtox diluent*), 1000 mL: υδατικό διάλυμα (με χρήση υπερκάθαρου νερού) 2% w/v σε NaCl, απαραίτητο για την ωσμωτική προστασία των βακτηρίων. Διατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
4. Διάλυμα OAS (*Osmotic adjusting solution*), 100 mL: υδατικό διάλυμα (με χρήση υπερκάθαρου νερού) συγκέντρωσης 22% w/v σε NaCl, για τη ρύθμιση της αλατότητας των δειγμάτων. Διατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
5. Γυάλινες κυβέτες που χρησιμοποιούνται για να περιέχουν δείγματα, μάρτυρες, διαλύματα, αλλά και τα βακτήρια (ενεργοποιημένα και αραιωμένα). Είναι μίας χρήσης, δεν πλένονται και δεν επαναχρησιμοποιούνται για να μη μεταφέρουν τοξικούς παράγοντες στα βακτήρια (πακέτα των 400).
6. Αυτόματες πιπέτες όγκου 1000 μL και 100 μL .

Πριν από την εφαρμογή της μεθόδου πραγματοποιούνταν έλεγχος και ρύθμιση του pH του δείγματος εντός του εύρους 6-8, που είναι το βέλτιστο pH για την ανάπτυξη των βακτηρίων και την παραγωγή φωτός. Η ρύθμιση του pH απαιτήθηκε σε πολλά δείγματα μετά την επεξεργασία με τα κροκιδωτικά καθώς η προσθήκη του κροκιδωτικού είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του pH. Για τον έλεγχο του pH χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH 1N (Merck).

5.5 Αναλυτικές τεχνικές

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων πραγματοποιούνταν εντός 24 h (τα δείγματα διατηρούνταν υπό ψύξη στους 4 °C). Οι φυσικοχημικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες της απόδοσης των διεργασιών ήταν οι ακόλουθες:

- pH
- Αγωγιμότητα
- Θολότητα
- Χρώμα: Καταγραφή του φάσματος μήκους κύματος από 200 nm έως 800 nm και προσδιορισμός της απορρόφησης στα 254 nm
- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)
- Ολικά στερεά
- Όγκος λάσπης

Οι αναλύσεις διεξάχθηκαν σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ανάλυσης των υγρών αποβλήτων, ως εξής:

Μέτρηση pH

Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του pH είναι το μοντέλο HI 8424 της εταιρίας HANNA Instruments. Η ακρίβεια του οργάνου είναι ± 0.01 μονάδες pH και η ρύθμιση του γινόταν με χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων pH 4.01 και pH 7.01 (HI 5004L και HI 5007L, αντίστοιχα).



Εικόνα 1 - Πεχάμετρο HI 8424.

Μέτρηση Αγωγιμότητας

Με τον όρο αγωγιμότητα στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών εκφράζουμε την ευκολία διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος, μέσα από τη μάζα τους, που οφείλεται στη μετακίνηση των ιόντων των διαλυμάτων. Η αγωγιμότητα αυξάνεται καθώς στο νερό διαλύονται διάφορα συστατικά για αυτό και χρησιμοποιείται ως κύρια παράμετρος που εκφράζει τη συνολική περιεκτικότητα αλάτων του νερού [Μήτρακας, 2001].

Το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας HANNA μοντέλο HI8733 με εύρος μετρήσεων 0-1999 mS/cm και ακρίβεια 1%.



Εικόνα 2 - Αγωγιμόμετρο HI 8733.

Μέτρηση θολότητας

Η θολότητα ορίζεται ως η οπτική ιδιότητα του υγρού να προκαλεί διάχυση και απορρόφηση του φωτός, χωρίς να επιτρέπει τη διέλευση του. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον έλεγχο της παρουσίας αιωρούμενων στερεών σε υδατικά δείγματα. Η θολότητα επηρεάζεται από τον αριθμό, το μέγεθος, το σχήμα, τη σύσταση των σωματιδίων και το μήκος κύματος του φωτός. Η Θολότητα οφείλεται σε αδιάλυτες αιωρούμενες ουσίες οι οποίες προέρχονται από οργανικές και κυρίως ανόργανες ενώσεις (σωματίδια ιλύος, υδροξείδιο του σιδήρου και αργιλίου και διοξείδιο του πυριτίου) και από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς (πχ πλαγκτόν).

Η μέτρηση της θολότητας στηρίζεται στη σκέδαση του φωτός που προκαλείται από το δείγμα. Η συσκευή μέτρησης περιλαμβάνει μία δέσμη ορατού φωτός και έναν ανιχνευτή διαχεόμενης ακτινοβολίας. Η θολότητα ποσοτικοποιείται με νεφελομετρία, μια σχετική μέτρηση που εκφράζεται με μονάδες NTU (Nephelometric Turbidity Units).

Το θολοσίμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας AQUALYTIC, Turbidity LAB-VIS. Η ρύθμιση του οργάνου γινόταν με πρότυπα διαλύματα φορμαζίνης θολότητας 0.02, 10 και 1000 NTU.



Εικόνα 3 - Θολοσίμετρο AQUALYTIC.

Προσδιορισμός χρώματος

Η εμφάνιση χρώματος στα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα είναι αποτέλεσμα κυρίως της παρουσίας του κλάσματος των μελανοϊδινών και της ύπαρξης διπλών δεσμών και αποτελεί έμμεσο δείκτη του βαθμού ρύπανσης. Το χρώμα είναι ένας σημαντικός παράγοντας που καθιστά τα συγκεκριμένα απόβλητα ακατάλληλα για άλλες χρήσεις.

Πραγματοποιήθηκε σκανάρισμα των δειγμάτων αραιωμένων 1/10 με απιονισμένο νερό, λόγω του έντονου χρώματός τους, στο εύρος 200nm και 800 nm, με χρήση κυψελίδων Quartz. Ελήφθησαν φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) με χρήση Η/Υ και του προγράμματος ScanLite. Το φωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Thermo, μοντέλο Helios alpha.

Η απομάκρυνση του χρώματος προσδιορίστηκε μετρώντας την απορρόφηση του δείγματος στα 254 nm. Καθώς μειώνεται η τιμή της απορρόφησης, έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος.



Εικόνα 4 - Φασματοφωτόμετρο Thermo Helios a.

Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το COD αποτελεί μία μέθοδο προσδιορισμού του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε κάποιο δείγμα. Εφαρμόστηκε η μέθοδος του χρωμοθειϊκού οξέως (ISO 15705) κατά την οποία οι ενώσεις που μπορούν να οξειδωθούν αντιδρούν με διάλυμα θειϊκού οξέως-διχρωμικού καλίου με την παρουσία του θειϊκού αργύρου που λειτουργεί ως καταλύτης για την οξείδωση ουσιών, όπως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Προστίθεται και θειϊκός υδράργυρος για τη δέσμευση των χλωριούχων ιόντων που παρεμποδίζουν τη μέτρηση. Ο προσδιορισμός του COD βασίζεται στη μέτρηση του πράσινου χρώματος των ιόντων Cr^{3+} .

Σε φιαλίδιο που περιείχε τα κατάλληλα αντιδραστήρια, προσθέτονταν 2mL δείγματος και ανακινούνταν προσεκτικά λόγω της έντονα εξώθερμα αντίδρασης που λάμβανε χώρα. Στη συνέχεια τα φιαλίδια εισάγονταν για 2h σε θερμοκρασία 148 °C σε κατάλληλο θερμοαντιδραστήρα για τυπικές και ειδικές χωνεύσεις (LT 200, HACH LANGE). Μετά από δύο ώρες τα φιαλίδια απομακρύνονταν από τον θερμοαντιδραστήρα και αφήνονταν να ψυχθούν

μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (τουλάχιστον 45 min). Ακολούθως, ο προσδιορισμός του COD πραγματοποιούνταν σε φασματοφωτόμετρο με τεχνολογία δέσμης αναφοράς και εύρος μήκους κύματος 340-900 nm και σύστημα Barcode (IBR) για αυτόματη αναγνώριση (DR 2800 φασματοφωτόμετρο VIS, HACH LANGE).



Εικόνα 5 – Θερμοαντιδραστήρας και φασματοφωτόμετρο για την μέτρηση του COD.

Προσδιορισμός ολικών στερεών (Total Solids, TS)

Τα ολικά στερεά είναι όλα τα στερεά που εμπεριέχονται σε ένα δείγμα νερού. Υπολογίζονται με εξάτμιση γνωστού όγκου δείγματος νερού (χωρίς διήθηση) στους 105 °C. Ποτήρι ζέσεως ζυγίζονται με ακρίβεια (0.1 mg) σε αναλυτικό ζυγό. Ένας γνωστός όγκος δείγματος μεταφέρονταν στο προζυγισμένο ποτήρι ζέσεως το οποίο τοποθετούνταν στους 105 °C μέχρι να εξατμισθεί πλήρως το δείγμα. Στη συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως τοποθετούνταν σε ξηραντήρα μέχρι να κρυώσει και επαναζυγίζονται με ακρίβεια σε αναλυτικό ζυγό, μέχρι σταθερού βάρους.

$$TS \text{ (mg/L)} = [(A - B) * 1000 \text{ ml/L}] / C \text{ (mL)}$$

A = Μικτό βάρος μετά την ξήρανση (mg) (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος ποτηριού ζέσεως μετά από 24 ώρες στους 105 °C),

B = Βάρος ποτηριού ζέσεως (mg),

C = Όγκος δείγματος (mL).

Όγκος λάσπης

Ο όγκος (V, cm³) της λάσπης του δείγματος, που σχηματίστηκε κατά την διεργασία της κροκίδωσης, προσδιορίστηκε από την παρακάτω εξίσωση:

$$V = \pi r^2 h$$

όπου r: η ακτίνα του πυθμένα του δοχείου ανάμιξης και

h: το ύψος της λάσπης στο δοχείο ανάμιξης.

5.6 Δοκιμή τοξικότητας με το βακτήριο *Vibrio fischeri*

Για τις δοκιμές ελέγχου τοξικότητας χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής DeltaTox PS1 της εταιρίας AZUR Environmental και στο MODE επιλέχθηκε η λειτουργία ATP. Η συσκευή

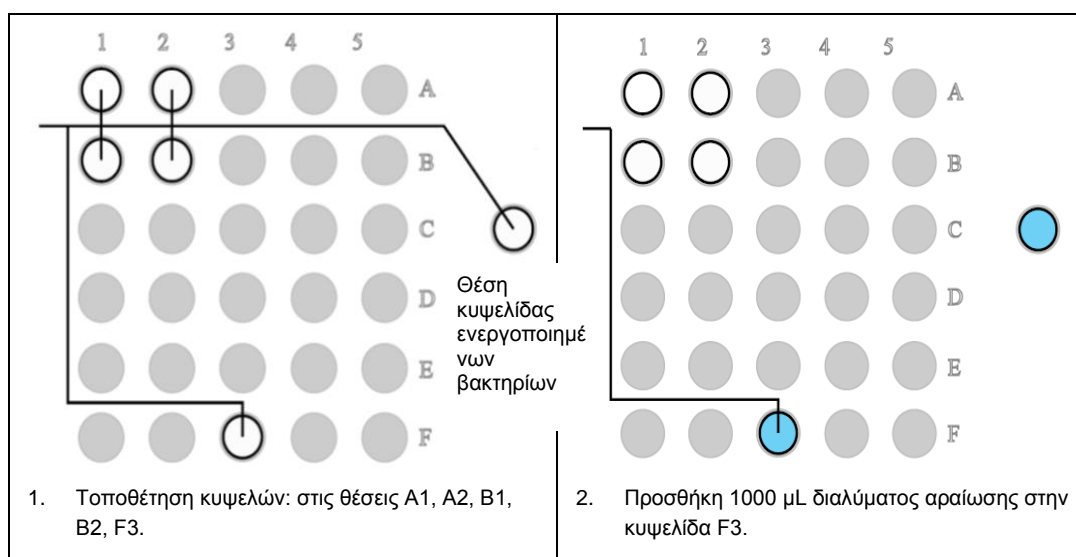
λειτουργεί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών 10-28 °C, ενώ τα πειράματα τοξικότητας στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν σε αίθουσα με θερμοκρασία περιβάλλοντος μεταξύ 14-17 °C.

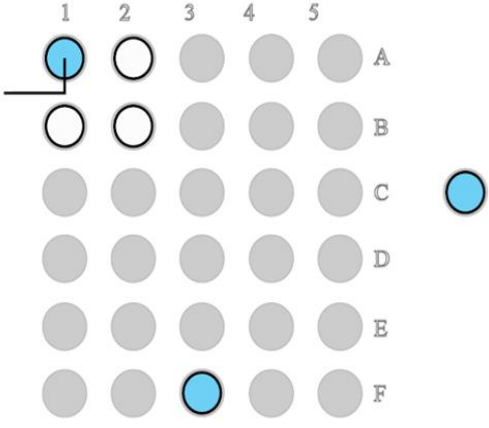
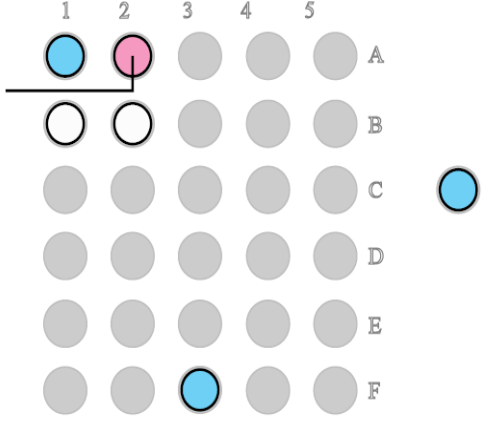
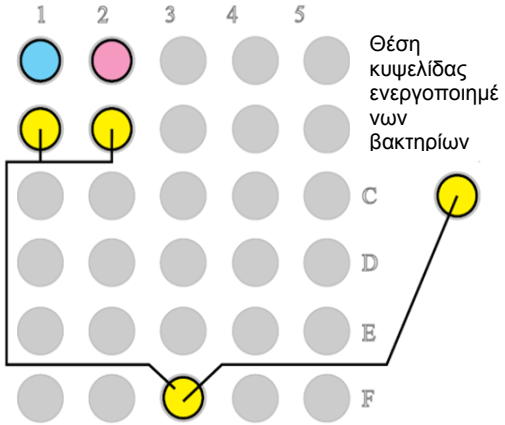
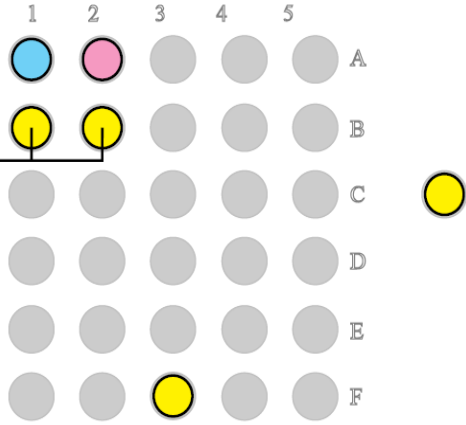
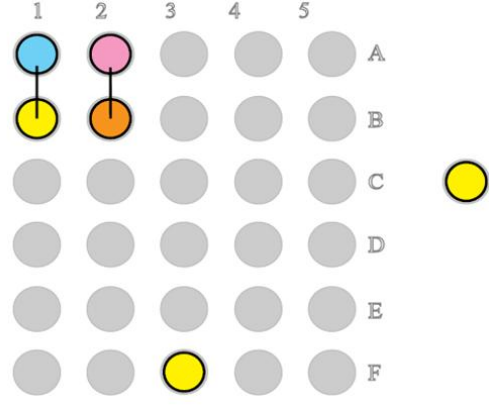
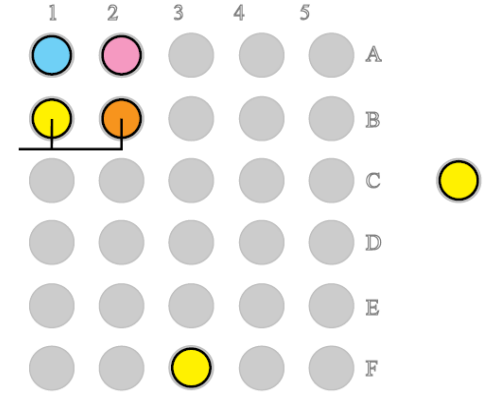
Για τον έλεγχο της τοξικότητας των αποβλήτων της μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας πραγματοποιήθηκε αραιώση αυτών με απιονισμένο νερό 1/10, λόγω του έντονου σκούρου καφέ χρώματός τους που παρεμπόδιζε τη φωταύγεια των βακτηρίων. Επίσης όταν το δείγμα έφερε στερεά αυτά αφήνονταν να καθιζάνουν και πραγματοποιούνταν έλεγχος της τοξικότητας στο υπερκείμενο.

Χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή άμεσης τοξικότητας με το φωτοβακτήριο *V. fischeri* η οποία παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία για την ανίχνευση των πιο συχνά απαντούμενων ρύπων ακόμα και σε συγκεντρώσεις μέχρι και ng/L.

Για την ενεργοποίηση των βακτηρίων σε μια κυψελίδα τοποθετούνταν 1000 μ L διαλύματος ενεργοποίησης και αυτή τοποθετούνταν στο ψυγείο για 5 min. Ένα φιαλίδιο βακτηρίων μεταφέρονταν έξω από την κατάψυξη και με προσοχή να μην ανέβει η θερμοκρασία των βακτηρίων κατά το άνοιγμα, αδειάζονταν τα 1000 μ L της κυψελίδας σε αυτά. Γινόταν ήπια ανακίνηση και επιστροφή των 1000 μ L με τα διαλυμένα βακτήρια πίσω στην κυψελίδα και παραμονή στο ψυγείο σε ηρεμία για 15 min. Η κυψελίδα αυτή ονομάζονταν κυψελίδα ενεργοποιημένων βακτηρίων. Είναι δυνατόν να παραμείνει στο ψυγείο για χρήση 2-3 h.

Παρακάτω ακολουθεί μια περιγραφή του πρωτοκόλλου 82 % Screening test για τη μέτρηση της τοξικότητας ενός δείγματος με τη χρήση ενός μάρτυρα. Αντίστοιχες ενέργειες όπως περιγράφονται παρακάτω, γίνονται στην περίπτωση που μετράται ταυτόχρονα η τοξικότητα για περισσότερα του ενός δείγματα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση ταυτόχρονης μέτρησης της τοξικότητας τεσσάρων δειγμάτων, στο Βήμα 1 τοποθετούνται κυψελίδες στις θέσεις A1 και B1 για τον μάρτυρα και στις θέσεις A2, έως A5 και B2 έως B5 για τα τέσσερα δείγματα. Όλες οι μετρήσεις και αυτές του μάρτυρα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.



 <p>3. Προσθήκη 1000 μL διαλύματος αραιώσεως στην κυψελίδα A1.</p>	 <p>4. Προσθήκη 100 μL OAS και 1000 μL δείγματος στην κυψελίδα A2. Ανάδευση με την πιπέτα.</p>
 <p>5. Μεταφορά 100 μL ενεργοποιημένων βακτηρίων στην κυψελίδα F3, ανάδευση με την πιπέτα, παραμονή σε ηρεμία για 5 min – Μεταφορά 100 μL αραιωμένων βακτηρίων στις κυψελίδες B1 και B2 – Αναμονή για 15 min.</p>	 <p>6. Μέτρηση της αρχικής φωταύγειας I₀ στις κυψελίδες B1 και B2 και στη συνέχεια....</p>
 <p>7.Άμεση μεταφορά 900 μL από τις κυψελίδες: A1 στη B1 και A2 στη B2</p>	 <p>8. Μέτρηση της φωταύγειας στις κυψελίδες B1 και B2 μετά από 5, 15 και 30 min.</p>



Εικόνα 6 – Αναλυτής Deltatox για τη δοκιμή τοξικότητας με το *Vibrio fischeri*.

Η τοξικότητα των δειγμάτων προσδιορίζεται με βάση την αρχική φωταύγεια στις κυψελίδες του μάρτυρα και των δειγμάτων και την φωταύγεια μετά από χρόνο 5, 15 και 30 min. Μετά την πάροδο του απαραίτητου για το πείραμα χρονικού διαστήματος t , μετράται η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός του τυφλού και υπολογίζεται ο συντελεστής διόρθωσης με τη βοήθεια της σχέσης:

$$R_t = \frac{I_t}{I_o}$$

Όπου:

R_t : συντελεστής διόρθωσης

I_o : η αρχική ένταση του τυφλού

I_t : η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός σε χρόνο t

Στη συνέχεια, μετράται η ένταση του κάθε δείγματος I_t , και υπολογίζεται η παράμετρος G_t , δηλαδή ο λόγος της μείωσης της έντασης του εκπεμπόμενου φωτός των βακτηρίων του δείγματος στο χρόνο t , προς την ένταση του φωτός των βακτηρίων στο δείγμα σε χρόνο t , σύμφωνα με τη σχέση:

$$G_t = [(R_t \times I_o) \div I_t] - 1$$

Το ποσοστό αναστολής της φωταύγειας των βακτηρίων ($\%I$) που προκαλεί το δείγμα μετά από χρόνο t υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\%I = [G_t \div (1 + G_t)] \times 100$$

Η ύπαρξη χρώματος αλλά και η θολότητα στα δείγματα είναι δυνατόν να επηρεάσουν την εκπομπή φωταύγειας από τα βακτήρια. Αιωρούμενα σωματίδια διαχέουν ή απορροφούν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία με αποτέλεσμα την μείωση της φωταύγειας η οποία δεν οφείλεται

στην τοξικότητα. Παρόλα αυτά στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει διαθέσιμος τρόπος για τη διόρθωση σφαλμάτων από την ύπαρξη τέτοιων σωματιδίων, θεωρείται όμως μικρό το σφάλμα για θολότητα < 100 NTU [Ashworth et al., 2010]. Τα δείγματα αφήνονταν να καθιζάνουν πριν τις μετρήσεις τοξικότητας για την αποφυγή της ύπαρξης τέτοιων αιωρούμενων σωματιδίων. Από την άλλη πραγματοποιήθηκε διόρθωση των αποτελεσμάτων της τοξικότητας για την ύπαρξη χρώματος με μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων στα 490 nm, μήκος κύματος της εκπομπής φωταύγειας από το βακτήριο, με χρήση των εξισώσεων:

$$A_x = 1.75 \times ABS_x$$

Όπου:

A_x : η συνεισφορά της απορρόφησης του δείγματος

ABS_x : η απορρόφηση του δείγματος στα 490 nm

Στη συνέχεια υπολογίζεται ο συντελεστής T_x (Transmittance) για κάθε δείγμα:

$$T_x = (1 - e^{-A_x}) \div A_x$$

Στη συνέχεια, μετράται το διορθωμένο με την απορρόφηση I_o (ACI_{Co}) σύμφωνα με τη σχέση:

$$ACI_{Co} = I_o \times T_x$$

Η διορθωμένη με την απορρόφηση (AC) παράμετρος G σε χρόνο t ή ACG_t υπολογίζεται με τη σχέση:

$$ACG_t = [(R_t \times ACI_{Co}) \div I_t] - 1$$

Στην περίπτωση που η τοξικότητα των δειγμάτων πλησιάζει το 100%, τότε υπολογίζεται η τιμή IC50, δηλαδή η συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί 50% αναστολή στη φωταύγεια των βακτηρίων. Η τιμή IC50 υπολογίζεται με διαδοχικές αραιώσεις των δειγμάτων που γίνονται με διάλυμα αραιώσης στις γυάλινες κυψελίδες. Τοποθετείται η κυψελίδα του μάρτυρα εις διπλούν και στη συνέχεια εννέα κυψελίδες. Τοποθετούμε 1000 μ L διαλύματος αραιώσης σε κάθε κυψελίδα εκτός από την τελευταία. Στην τελευταία τοποθετούμε 200 μ L OAS και 2000 μ L δείγματος. Γίνονται αραιώσεις 1:2 μεταφέροντας 1000 μ L από το δείγμα στην αριστερή κυψελίδα, από αυτή στην επόμενη μέχρι την τελευταία πριν το μάρτυρα. Τα 1000 μ L της τελευταίας απορρίπτονται. Επιπλέον, η διαφορά με το προηγούμενο πρωτόκολλο έγκειται στο γεγονός πως στην κυψελίδα που περιέχουν τα αραιωμένα βακτήρια τοποθετούνται 2000 μ L διαλύματος αραιώσης και 200 μ L βακτηρίων από την κυψελίδα που περιέχει τα ενεργοποιημένα βακτήρια. Όλη η υπόλοιπα διαδικασία και οι χρόνοι συμπίπτουν ακριβώς με το προηγούμενο πρωτόκολλο.

5.7 Πειραματική διάταξη κροκίδωσης

Δοκιμές jar test

Σημαντικό εργαλείο για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών κροκίδωσης αποτελούν οι δοκιμές jar-test. Στην ουσία είναι ολοκληρωμένα πειράματα κροκίδωσης/συσσωμάτωσης σε εργαστηριακή κλίμακα, τα οποία επιτρέπουν ευελιξία στην επιλογή και βελτιστοποίηση των επιμέρους συνθηκών. Η συσκευή που χρησιμοποιείται αναφέρεται ως συσκευή jar-test και αποτελείται από μία σειρά από ράβδους (συνήθως 4 ή 6) στο κάτω μέρος των οποίων υπάρχουν πτερύγια, προσομοιάζοντας τα κατακόρυφα συστήματα ανάδευσης. Οι ράβδοι αυτοί περιστρέφονται από κοινό μοτέρ, το οποίο είναι προσαρτημένο στη συσκευή και έχει τη δυνατότητα της μεταβολής του ρυθμού περιστροφής. Με τον τρόπο αυτό δίνεται η δυνατότητα της διεξαγωγής της κροκίδωσης και της συσσωμάτωσης στο ίδιο δοχείο. Τα δοχεία που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως γυάλινα, των 500 ή των 1000 ml, κυλινδρικά ή τετραγωνικά και τοποθετούνται κάτω από τους αναδευτήρες. Σημαντική είναι η ύπαρξη φωτισμού στη συσκευή σε κατάλληλο σημείο (πχ. κάτω από τα δοχεία), ώστε να είναι δυνατή η παρακολούθηση του σχηματισμού των κροκίδων. Επίσης, υπάρχει η περίπτωση η συσκευή να έχει προσαρμοσμένα μικρά δοχεία με ειδικό μηχανισμό αντλιών για την ταυτόχρονη εισαγωγή των χημικών σε όλα τα δοχεία.

Για την αξιολόγηση των κροκιδωτικών στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή δοκιμών κροκίδωσης jar test της εταιρίας ISCO, μοντέλο JF6 (Εικόνα 4). Η συσκευή περιλαμβάνει έξι διατάξεις ανάμιξης και λειτουργεί με ταχύτητες από 0 έως 250 rpm. Η έναρξη και η λήξη της διεργασίας γινόταν με την χρήση ενός μειωτήρα που ρύθμιζε την ταχύτητα περιστροφής των αναδευτήρων με έλεγχο της ηλεκτρονικής ένδειξης της ταχύτητας περιστροφής που περιέχει η συσκευή. Η μέτρηση του προκαθορισμένου χρόνου της διαδικασίας έγινε με την χρήση ενός ηλεκτρικού χρονομέτρου.

Η πειραματική διαδικασία της κροκίδωσης στη συσκευή δοκιμών κροκίδωσης περιλάμβανε τα παρακάτω στάδια:

1. Στο πρώτο στάδιο τοποθετούνταν έξι φιάλες με 800 ml δείγματος αποβλήτου. Η προσθήκη του κροκιδωτικού διαφορετικής συγκέντρωσης γινόταν σχεδόν ταυτόχρονα και στις έξι φιάλες.
2. Στο δεύτερο στάδιο, της ταχείας ανάδευσης, η ταχύτητα περιστροφής του αναδευτήρα ήταν 200 rpm και η διάρκεια ανάδευσης 3 min.
3. Στο τρίτο στάδιο, της αργής ανάδευσης, η ταχύτητα περιστροφής ήταν 40 rpm και η διάρκεια ανάδευσης 30 min.
4. Στο τελευταίο στάδιο, λάμβανε χώρα ο διαχωρισμός των στερεών της καθίζησης και η διάρκεια ήταν 40 min. Μετά το πέρας των 40 min, λαμβάνονταν το υπερκείμενο υγρό και λάμβανε χώρα ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων και της τοξικότητας.



Εικόνα 4 - Συσκευή δοκιμών κροκίδωσης jar test.

5.8 Πειραματική διάταξη οζονισμού

Τα πειράματα οζονισμού πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό αντιδραστήρα στήλης-φουσαλίδας ημι-διαλείπουσας λειτουργίας (bubble-column, semi-batch reactor). Η τροφοδοσία του όζοντος ήταν συνεχής, ενώ του δείγματος ήταν ασυνεχής. Το ύψος του κυλινδρικού αντιδραστήρα ήταν 200 cm, η διάμετρος 4 cm και το υλικό κατασκευής διαφανές πλέξι-γκλας. Για την παροχή του αερίου χρησιμοποιήθηκε πορώδης κεραμικός διαχυτήρας με μέγεθος πόρων 10-16 μm . Για την παραγωγή του όζοντος χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια της εταιρείας Triogen μοντέλο TOGC2B, η οποία παράγει όζον με ηλεκτρική εκκένωση του ατμοσφαιρικού αέρα (electrical discharge ozone generator). Ο αέρας διαβιβάζονταν υπό πίεση 8 bar σε δύο διαδοχικά συστήματα ξήρανσης και στη συνέχεια οδηγούνταν στη γεννήτρια παραγωγής όζοντος. Από τη γεννήτρια εξέρχονταν μίγμα ατμοσφαιρικού αέρα-όζοντος το οποίο οδηγούνταν στη βάση του αντιδραστήρα. Κατά την εκκίνηση των πειραμάτων ρυθμιζόταν η γεννήτρια στην επιθυμητή ένδειξη από 0 έως 10 (100% όζον) για την παροχή του όζοντος με τη βοήθεια κατάλληλου κουμπιού στη βάση της γεννήτριας. Για 5 min διοχετεύονταν μόνο αέρας στο δείγμα και έπειτα με πίεση του κουμπιού χειρισμού, ξεκινούσε η παραγωγή όζοντος από τη γεννήτρια στον αντιδραστήρα, ο οποίος στη κορυφή του ήταν κλειστός. Το αέριο μίγμα εξερχόταν από κατάλληλη έξοδο στο περιβάλλον. Μετά το τέλος του χρόνου αντίδρασης σταματούσε η λειτουργία της γεννήτριας, συνεχίζονταν για ακόμα 5 min η παροχή του αέρα και στο τέλος το επεξεργασμένο δείγμα λαμβανόταν από την έξοδο στη βάση του αντιδραστήρα.

Για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 1000 ml δείγματος και το ύψος που καταλάμβανε το δείγμα στον αντιδραστήρα ήταν περίπου 40 cm, δηλ. αναλογία ύψους/διαμέτρου 10:1, η οποία είναι τυπική για αντιδραστήρες στήλης-φουσαλίδας.

Δεν πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της συγκέντρωσης του όζοντος στην αρχή και στο τέλος της αντίδρασης. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ενδιέφερε το ποσοστό

μείωσης των παραμέτρων κατά την επεξεργασία και όχι η συγκέντρωση του όζοντος που καταναλώθηκε.



Εικόνα 5 - Εργαστηριακός αντιδραστήρας για τη διεργασία των πειραμάτων οζονισμού.

5.9 Πειραματική διαδικασία

5.9.1. Προκαταρκτική επεξεργασία

Πριν από κάθε βασικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας δηλαδή πριν τις κροκιδώσεις για τον έλεγχο της δόσης και του είδους του κροκιδωτικού, πριν τις κροκιδώσεις με τη ρύθμιση του pH και πριν τα πειράματα κροκιδωσης-οζονισμού πραγματοποιούνταν έλεγχος των φυσικοχημικών παραμέτρων καθώς και της τοξικότητας των αποβλήτων. Στα δείγματα που προσδιορίστηκε υψηλή τοξικότητα στα 5 min έκθεσης (>60%) πραγματοποιήθηκε και έλεγχος τοξικότητας με αραιώσεις για τον προσδιορισμό των τοξικών μονάδων (Toxic units). Επίσης για τον προσδιορισμό του χρώματος πραγματοποιήθηκε αραιώση των δειγμάτων 1/10 με απιονισμένο νερό.

Το αστικό απόβλητο των τριών δειγματοληψιών χρησιμοποιήθηκε ως εξής: το δείγμα της πρώτης δειγματοληψίας για τα πειράματα κροκιδωσης για τον έλεγχο της δόσης και του είδους του κροκιδωτικού, της δεύτερης δειγματοληψίας για τις κροκιδώσεις με ρύθμιση του pH και της τρίτης δειγματοληψίας για τα πειράματα κροκιδωσης-οζονισμού. Κάθε ένα από τα

δείγματα αυτά αφού πρώτα ελέγχονταν αραιώνονταν με απόβλητο της μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας 10% v/v. Το απόβλητο της μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας ελέγχονταν και αυτό πριν την ανάμιξη με το αστικό. Επίσης αραιώνονταν και 10% με απιονισμένο νερό για τη σύγκριση των χαρακτηριστικών των αποβλήτων της μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας όταν πραγματοποιούνταν αραίωση με νερό και αραίωση με αστικό απόβλητο.

5.9.2. Κροκίδωση μιγμάτων αποβλήτων

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας με την μέθοδο της κροκίδωσης διερευνήθηκε αρχικά η χρήση τεσσάρων κροκιδωτικών του ένυδρου θειϊκού άλατος του αργιλίου $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$, του χλωριούχου πολυαργιλίου $Al(OH)_aCl_b$ (PAC-18), του τριχλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$ και του διχλωριούχου σιδήρου $FeCl_2$, κυρίως σχετικά με την ικανότητα τους να απομακρύνουν οργανικό φορτίο και χρώμα αλλά και σχετικά με την ικανότητά τους να μειώνουν την τοξικότητα. Στην πρώτη φάση της πειραματικής διαδικασίας υπέστησαν επεξεργασία 800 ml μείγματος αστικού αποβλήτου και αποβλήτου ζύμης αρτοποιίας (10% v/v), χωρίς την ρύθμιση του pH, με οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις κροκιδωτικού 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/L για το $FeCl_3$, έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις κροκιδωτικού 25, 50, 100, 200, 300, 400 mg/L για το PAC-18 και έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις κροκιδωτικού 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L για το $FeCl_2$ και το $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$, αντίστοιχα. Οι συνθήκες τις κροκίδωσης είναι αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω.

Στην δεύτερη φάση και αφού αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα της κροκίδωσης του πρώτου μέρους, επιλέχθηκαν δύο από αυτά σε συγκεκριμένες δόσεις, το $FeCl_3$ (100 mg/L) και το PAC-18 (25mg/L) με τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στη μείωση της τοξικότητας του COD και του χρώματος, ώστε να διερευνηθεί και ο ρόλος του pH. Σε αυτή τη δεύτερη φάση της πειραματικής διαδικασίας, αφού πραγματοποιούνταν η ανάμιξη των αποβλήτων αστικού και της μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας (10% v/v) γίνονταν ρύθμιση του pH με HCl 1N και 0.1N και NaOH 1N (Merck), σε τιμές 4, 5, 6, 7, 8 και 9 και στη συνέχεια ακολουθούσε η προσθήκη του κροκιδωτικού. Η κροκίδωση λάμβανε χώρα ακριβώς όπως και στην πρώτη φάση.

Με ρύθμιση του pH του μείγματος των αποβλήτων σε 4, 5, 6, 7, 8 και 9 εξετάστηκε η αποδοτικότητα της κροκίδωσης και για τα δύο κροκιδωτικά. Η ρύθμιση του pH αποδείχθηκε σημαντικός παράγοντας για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Επιλέχθηκε το βέλτιστο κροκιδωτικό (είδος και δόση) και το βέλτιστο pH για την κροκίδωση που ήταν το PAC-18, 25mg/L, pH 7, για τη μείωση των φυσικοχημικών παραμέτρων και της τοξικότητας.

Τέλος, για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ελέγχου τοξικότητας των κροκιδωτικών προσδιορίστηκε και η τοξικότητα των αλάτων $FeCl_3$ και PAC-18 στις συγκεκριμένες 100 mg/L και 25mg/L, αντίστοιχα σε απιονισμένο νερό.

5.9.3. Επεξεργασία κροκιδωμένων μιγμάτων αποβλήτων με οζονισμό

Από τα πειράματα της κροκίδωσης επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες κροκίδωσης (είδος, δόση κροκιδωτικού και pH) και πραγματοποιήθηκε κροκίδωση του αραιωμένου αποβλήτου μονάδας ζύμης αρτοποιίας με το αστικό απόβλητο (10% v/v), στις συνθήκες αυτές, δηλαδή με χρήση του κροκιδωτικού PAC-18, σε συγκέντρωση 25mg/L και pH 7. Στη συνέχεια το υπερκείμενο δείγμα που συλλέχθηκε από την κροκίδωση υπέστη οζονισμό σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας.

Αρχικά ο κυλινδρικός αντιδραστήρας ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό που εισέρχονταν από το στόμιο στην κορυφή του. Κατόπιν εισέρχονταν 1000 mL δείγματος (υπερκείμενο της κροκίδωσης) για κάθε παράμετρο ελέγχου. Διοχετεύονταν αέρας για 5 min για τη μείωση του αφρισμού του δείγματος και στη συνέχεια εισέρχονταν το όζον. Εφαρμόστηκε παροχή όζοντος 100% για 15, 30 και 60 min παραμονής στον αντιδραστήρα και παροχή 20% και 50% για 1 h. Μετά την πάροδο του επιθυμητού χρόνου επαφής του δείγματος με το όζον διοχετεύονταν στο δείγμα και πάλι μόνο αέρας για την απομάκρυνση του όζοντος που είχε διαλυθεί στην υγρή φάση. Τέλος το δείγμα λαμβάνονταν από τη βάση του αντιδραστήρα και η στήλη ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό.

Για τον έλεγχο της επίδρασης του οζονισμού και των παραπροϊόντων του στα χαρακτηριστικά του αποβλήτου αλλά και στα χαρακτηριστικά του μετά από ώρες παραμονής μετά τον οζονισμό, πραγματοποιήθηκε έλεγχος των φυσικοχημικών παραμέτρων και της τοξικότητας για χρόνους 0, 24, 48 h μετά τον οζονισμό. Επίσης για τον προσδιορισμό της τοξικότητας πραγματοποιήθηκε έλεγχος και στις 72 h.

Τέλος, για την επιβεβαίωση των πειραματικών δεδομένων από τα πειράματα κροκίδωσης-οζονισμού πραγματοποιήθηκε κροκίδωση στις βέλτιστες συνθήκες με χρήση του κροκιδωτικού PAC-18, σε συγκέντρωση 25mg/L και pH 7, του δείγματος του αποστειρωμένου μίγματος αποβλήτου της ίδιας βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) που είχε υποστεί επεξεργασία στον πιλοτικό βιολογικό καθαρισμό με άχυρο. Το υπερκείμενο επεξεργάστηκε με οζονισμό με παροχή όζοντος 100% και χρόνο παραμονής 1 h. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος των φυσικοχημικών παραμέτρων και της τοξικότητας 0, 24 και 48 h μετά τον οζονισμό.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Λόγω της πολύπλοκης σύστασης των υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά τη διεργασία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας, η επεξεργασία με την εφαρμογή βιολογικών μεθόδων σπάνια μπορεί να επιτύχει την ικανοποιητική κατεργασία τους. Απαιτείται συνήθως στη συνέχεια η εφαρμογή μιας ή ενός συνδυασμού φυσικοχημικών μεθόδων για την απομάκρυνση των μη-βιοαποδομήσιμων ρύπων πριν από τη διάθεσή τους στον υδάτινο αποδέκτη. Το κύριο πρόβλημα στην επεξεργασία των αποβλήτων αυτών είναι η μείωση του σκούρου χρώματος καθώς και του COD στα επίπεδα που προβλέπει η σχετική νομοθεσία για τα όρια απόρριψης σε υδάτινους αποδέκτες.

Στόχος της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν η μελέτη της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας με συνδυασμό δύο διεργασιών, κροκίδωσης και οζονισμού και ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών όπου μεγιστοποιείται η απόδοση για τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου και της τοξικότητας. Για τη μελέτη της επεξεργασίας των δειγμάτων, εφαρμόστηκε αρχικά κροκίδωση με διαφορετικά κροκιδωτικά, προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες και ακολούθησε η μελέτη της επιπλέον επεξεργασίας των κροκιδωμένων δειγμάτων με όζον. Για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε δείγμα του ίδιου μίγματος αποβλήτων που είχε προηγουμένως επεξεργαστεί σε πιλοτικό βιολογικό καθαρισμό με τη χρήση άχυρου.

Μέχρι σήμερα δεν έχει παρουσιαστεί μια ολοκληρωμένη εργασία που να περιλαμβάνει συνδυασμό, για την πλήρη επεξεργασία των αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα, κροκίδωσης και οζονισμού με ταυτόχρονη μελέτη της ικανότητας μείωσης των ρύπων, του χρώματος αλλά και της τοξικότητας.

6.1 Χαρακτηριστικά αποβλήτων

Για όλα τα δείγματα εκτός από τον προσδιορισμό της τοξικότητας πραγματοποιήθηκε και προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων για την επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερου χαρακτηρισμού των δειγμάτων με στόχο την ολοκληρωμένη μελέτη και αξιολόγηση της τοξικότητας. Επομένως, πριν από κάθε επεξεργασία κροκίδωσης και οζονισμού πραγματοποιούνταν έλεγχος της τοξικότητας και των φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων αποβλήτων που χρησιμοποιούνταν όπως pH, αγωγιμότητα, θολότητα, ολικά στερεά, χρώμα (απορρόφηση στα 254 nm) και COD. Οι τιμές των παραμέτρων των δειγμάτων αποβλήτων που ελέγχθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 4 και τα δείγματα αυτά είναι: (α) απόβλητο βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας, (β) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με απιονισμένο νερό (10% v/v), (γ) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) και από τις τρεις δειγματοληψίες αστικού αποβλήτου (γ1: χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα κροκίδωσης χωρίς ρύθμιση pH, γ2: χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα κροκίδωσης με ρύθμιση του pH και γ3: χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα κροκίδωσης-οζονισμού), (δ1, δ2, δ3) αστικό απόβλητο από τις τρεις δειγματοληψίες και (ε) δείγμα αποβλήτου πιλοτικού βιολογικού καθαρισμού με άχυρο.

Πίνακας 4 - Τοξικότητα και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δειγμάτων αποβλήτων.

Δείγμα	pH	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Θολότητα (NTU)	Ολικά στερεά (mg/L)	COD (mg/L)	Χρώμα (254 nm)	Τοξικότητα (% μείωση φωταύγειας σε 5 min)	Toxic Units (TU)
(α)	8.29	21.22	322	14875	2637	3.627	97.7	11.0
(β)	8.06	2.85	57.6	1612	712	0.419	67.7	1.1
(γ1)	8.43	6.19	19.5	3374	528	1.029	15.4	
(γ2)	7.47	6.80	67.7	3782	859	0.443	59.7	
(γ3)	7.62	12.40	95.2	6672	2563	0.445	81.5	
(δ1)	7.36	4.66	3.2	2612	87.1	0.047	-39.4	
(δ2)	7.11	3.90	5.7	2685	70.7	0.026	-50.1	
(δ3)	7.11	10.9	12.1	6190	151	0.002	-54.7	
(ε)	7.32	16.8	20.8	4290	810	0.675	14.0	

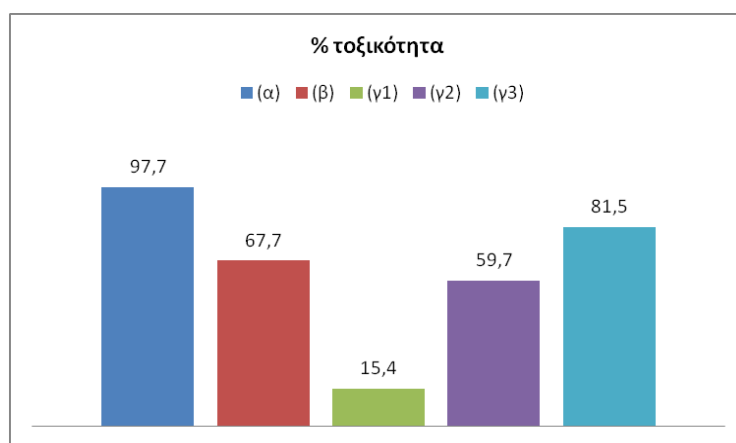
Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα το κατεργασμένο δείγμα αποβλήτου με αναερόβια χώνευση και αερόβια επεξεργασία της μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας (α) παρουσίαζε αρκετά υψηλή τιμή COD αλλά και υψηλή απορρόφηση στα 254 nm που δηλώνει την παρουσία έντονου σκούρου χρώματος. Η απορρόφηση στα 254 nm είναι αντιπροσωπευτική των οργανικών ενώσεων με ομάδες C=C, C=O, οι οποίες εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση στα 254 nm. Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι οι φαινόλες, οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, αρωματικές κετόνες, αρωματικές αλδεΐδες, κτλ. Γενικά οι ενώσεις αυτές φέρουν φαινολικές ομάδες [Tripathi et al., 2011]. Η ύπαρξη των διπλών δεσμών αποτελεί και ένδειξη της παρουσίας μελανοϊδινών.

Για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή τοξικότητας με το βακτήριο *Vibrio fischeri*. Προσδιορίστηκε η % μείωση της φωταύγειας του βακτηρίου μετά από έκθεσή του στα δείγματα για χρονικά διαστήματα 5, 15 και 30 min, επομένως σε όλη την εργασία με τον όρο τοξικότητα εννοείται η % μείωση της φωταύγειας του βακτηρίου. Όλες οι μετρήσεις μετά τα 5 min είτε παρέμειναν σταθερές ή πολύ σπάνια έδειχναν πολλή μικρή αύξηση, ενώ τις περισσότερες φορές παρουσίαζαν μείωση. Σε πολλές περιπτώσεις δε, καταγράφηκαν και αρνητικές τιμές. Οι αρνητικές τιμές υποδηλώνουν μια τάση για διέγερση των βακτηρίων κατά την επαφή τους με τα δείγματα. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως hormesis και οφείλεται σε πολλές περιπτώσεις στην παρουσία ρύπων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις που προκαλούν διέγερση των φωτοβακτηρίων, με αποτέλεσμα η φωταύγεια να αυξάνεται περισσότερο από αυτήν του μάρτυρα [Πεταλά, 2006]. Για τους παραπάνω λόγους αξιολογήθηκαν και επεξεργάστηκαν παρεταίρω τα αποτελέσματα της % μείωσης της φωταύγειας στα 5 min.

Το απόβλητο της μονάδας ζύμης αρτοποιίας προκάλεσε περίπου 100 % μείωση της φωταύγειας του *V. fischeri*. Η τοξικότητα ενός αποβλήτου καθορίζεται από όλες τις τοξικές ενώσεις που περιέχει και τη συνεργιστική τους δράση στις συγκεντρώσεις που εμφανίζονται, ενώ δείγματα με τοξικές μονάδες με τιμή ίση ή μεγαλύτερη του 10 πρέπει να θεωρούνται τοξικά [Bayo et. al., 2009].

Η αραίωση του δείγματος αποβλήτου της ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο πραγματοποιήθηκε για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς του αποβλήτου κυρίως σε σχέση με την τοξικότητά του στην περίπτωση διοχέτευσής του σε μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. Η διοχέτευση αυτή θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί για τη γενικότερη βελτίωση των χαρακτηριστικών του αποβλήτου με στόχο την ευκολότερη αποικοδόμησή του.

Η αλληλεπίδραση μεταξύ του δυαδικού αυτού συστήματος αποβλήτων ζύμης αρτοποιίας και αστικού ήταν ποικίλο και εξαρτόταν από τα χαρακτηριστικά του δείγματος του αστικού αποβλήτου. Το μίγμα (γ1) παρουσίασε βελτιωμένα χαρακτηριστικά όσον αφορά το COD και την τοξικότητα σε σχέση με την απλή αραίωση με νερό (δείγμα (β)), το μίγμα (γ2) παρόμοια χαρακτηριστικά ενώ στο μίγμα (γ3) καταγράφηκε αύξηση της τοξικότητας και του COD. Δεδομένου ότι η τοξικότητα των αστικών αποβλήτων ήταν αρνητική και αν θεωρήσουμε την παρουσία ενός απόλυτου δυαδικού συστήματος των αποβλήτων τότε η δράση μεταξύ των δύο αποβλήτων φαίνεται να είναι ανταγωνιστική.



Σχήμα 5 – Τοξικότητα δειγμάτων (α) απόβλητο βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας, (β) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με απιονισμένο νερό (10% v/v), (γ1) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) από την πρώτη δειγματοληψία, (γ2) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) από τη δεύτερη δειγματοληψία, (γ3) αραιωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) από την τρίτη δειγματοληψία.

Τέλος, τα αποτελέσματα έδειξαν πως η αραίωση με αστικό απόβλητο είναι δυνατόν να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου της μονάδας ζύμης αρτοποιίας σε σχέση με την απλή αραίωση του αποβλήτου με νερό.

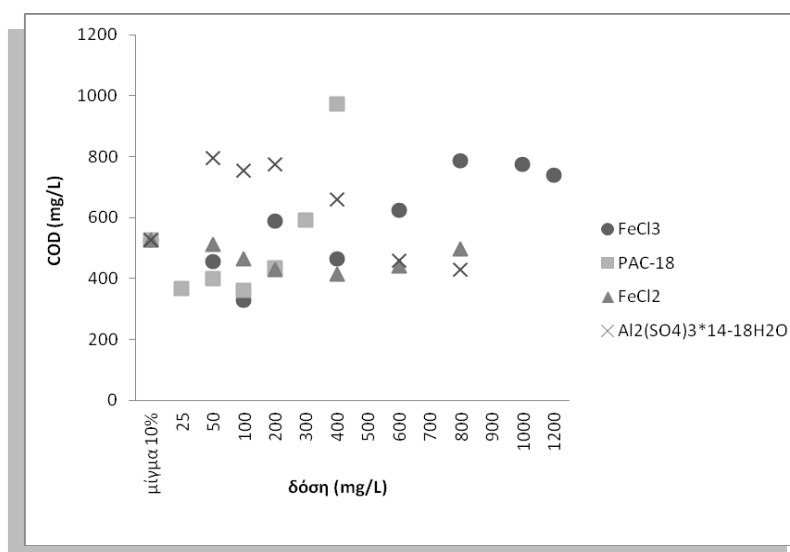
6.2 Εφαρμογή της κροκίδωσης στην επεξεργασία του μίγματος των αποβλήτων

Ένα τυπικό ολοκληρωμένο σύστημα κροκίδωσης/συσσωμάτωσης αποτελείται από μία δεξαμενή ομογενοποίησης (ταχεία ανάμιξη) όπου προστίθεται το κροκιδωτικό αντιδραστήριο, από μία ή περισσότερες δεξαμενές συσσωμάτωσης (βραδεία ανάμιξη), καθώς και από τη

δεξαμενή καθίζησης για το διαχωρισμό των κροκιδωμάτων που σχηματίστηκαν με βαρύτητα. Πολύ σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό των συστημάτων αυτών και στις συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόζονται, παίζουν ο ρυθμός και η διάρκεια της ταχείας και της βραδείας ανάμιξης, ο τύπος και η συγκέντρωση του κροκιδωτικού και το pH αλλά και οι ιδιότητες και η φύση του προς κατεργασία δείγματος (κολλοειδές σύστημα). Η διαφορετικότητα των κολλοειδών συστημάτων, κυρίως των υγρών αποβλήτων, καθιστά σχεδόν αδύνατη την καθιέρωση γενικών συνθηκών λειτουργίας, που να εφαρμόζονται σε κάθε περίπτωση. Κάθε περίπτωση κατεργασίας θα πρέπει να επεξεργάζεται διαφορετικά και να μελετάται ξεχωριστά και με τις κατάλληλες συνθήκες.

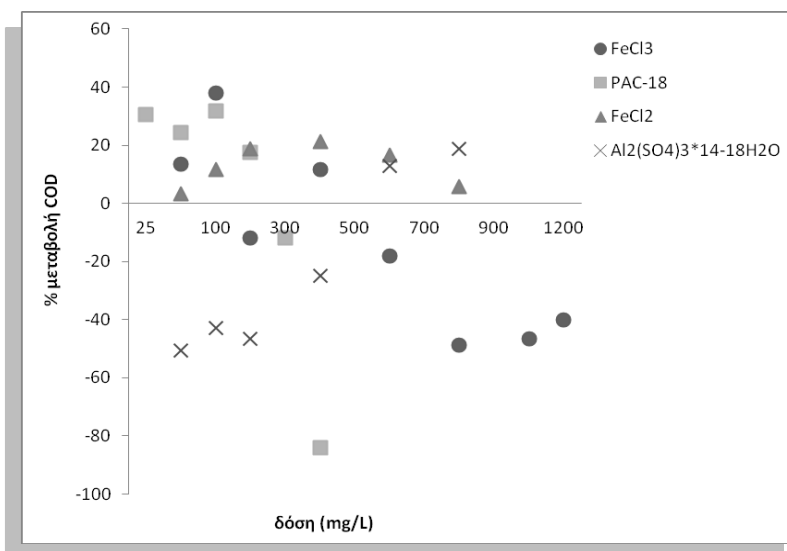
Αρχικά, έγιναν πειράματα κροκιδώσεως για τον προσδιορισμό του τύπου του κροκιδωτικού, καθώς και της ποσότητάς του προκειμένου να διαπιστωθεί πιο είναι πιο αποτελεσματικό για το συγκεκριμένο απόβλητο. Στα επόμενα σχήματα, παρουσιάζεται η επίδραση των δόσεων των επιλεγμένων κροκιδωτικών στις παραμέτρους του υγρού αποβλήτου: COD, χρώμα (απορρόφηση στα 254 nm), τοξικότητα, pH, αγωγιμότητα, όγκος λάσπης, ολικά στερεά και θολότητα.

Η κροκιδώση ήταν αποτελεσματική για τη μείωση του οργανικού φορτίου (COD), με διαφορετικό τρόπο για κάθε κροκιδωτικό (Σχήμα 6). Κατά την προσθήκη του σιδήρου με τη μορφή του τριχλωριούχου σιδήρου το οργανικό φορτίο μειωνόταν μέχρι δόση κροκιδωτικού 100 mg/L. Δόση 200 mg Fe^{3+}/L προκάλεσε αύξηση του COD, αλλά η προσθήκη ακόμα μεγαλύτερης δόσης 400 mg Fe^{3+}/L , προκάλεσε ξανά μείωση του COD περίπου στα 466 mg/L, ενώ περαιτέρω αύξηση της δόσης οδήγησε σε σημαντική αύξηση του COD. Αντίθετα η κροκιδώση με διχλωριούχο σίδηρο δεν προκάλεσε ιδιαίτερη μεταβολή στις τιμές του COD. Το PAC-18 σε μικρές δόσεις (25-100mg/L) είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του οργανικού φορτίου. Στην περίπτωση αυτή το COD κυμαινόταν από 360 μέχρι 399 mg/L, με την ελάχιστη τιμή στα 100 mg/L. Σε αντίθεση με το ένυδρο θειικό αργίλιο το οποίο σε χαμηλές δόσεις οδήγησε σε σημαντική αύξηση του COD, ενώ σε υψηλές δόσεις οδήγησε σε μείωσή του.



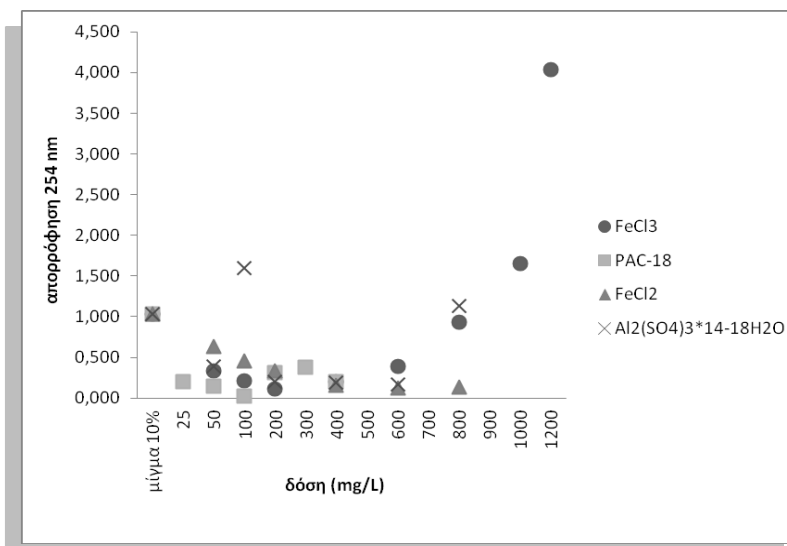
Σχήμα 6 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στο COD.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7 ο τριχλωριούχος σίδηρος αποδείχθηκε ως ο πιο αποδοτικός στη μείωση του COD πετυχαίνοντας μείωση 38% στα 100 mg/L. Το PAC-18 ήταν το ακριβώς επόμενο με μείωση του COD κατά 32% επίσης στα 100 mg/L. Για το διχλωριούχο σίδηρο η βέλτιστη δόση για την ελάττωση της τιμής του COD ήταν τα 400 mg/L με 21% αποδοτικότητα, ενώ το ένυδρο θειϊκό αργίλιο ήταν το λιγότερο αποδοτικό με μείωση 19% στα 800 mg/L. Συνήθως ως βέλτιστη συγκέντρωση για κάθε κροκιδωτικό θεωρείται στη βιβλιογραφία η χαμηλότερη συγκέντρωση για την οποία επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη ελάττωση της τιμής του COD. Στην παρούσα εργασία και για τη μελέτη και των υπολοίπων παραμέτρων, για το FeCl_3 ως βέλτιστο θεωρήθηκε το εύρος των χαμηλότερων συγκεντρώσεων 50 και 100 mg/L για το οποίο επιτεύχθηκε η μέγιστη μείωση του COD (13% και 38%, αντίστοιχα), ενώ για το PAC-18 το εύρος 25, 50 και 100 mg/L με τη μέγιστη μείωση του COD (30%, 24% και 32%, αντίστοιχα).



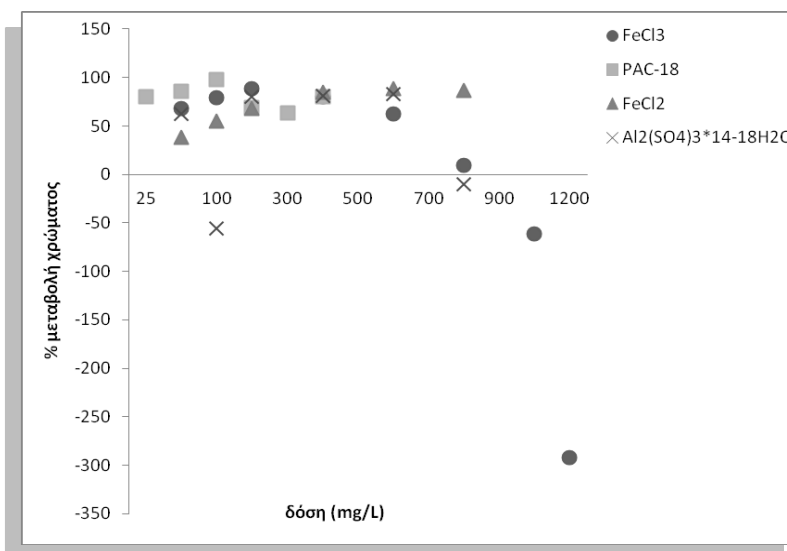
Σχήμα 7 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην % μεταβολή του COD σε σχέση με το αρχικό ανεπεξεργαστο μίγμα αποβλήτων.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8, η απορρόφηση των δειγμάτων επηρεαζόταν με τη δόση του κροκιδωτικού. Ο τριχλωριούχος σίδηρος παρουσίασε ένα πλατό συγκεντρώσεων (200-400 mg/L) πριν και μετά το οποίο παρατηρήθηκε αύξηση της απορρόφησης στα 254 nm. Το PAC-18 σημείωσε σχετικά χαμηλή απορρόφηση σε όλες τις δόσεις, ενώ ο διχλωριούχος σίδηρος σημείωνε σταθερή μείωση της απορρόφησης με αύξηση της δόσης. Για τον ένυδρο θειϊκό σίδηρο παρατηρήθηκε αύξηση της απορρόφησης από τα 50 στα 100 mg/L και μετά ξανά μείωση στα 200 mg/L. Με περαιτέρω αύξηση η απορρόφηση έμεινε σχεδόν σταθερή μέχρι τα 600 mg/L, ενώ στα 800 mg/L παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση. Αξιοσημείωτο είναι πως στα 400 mg/L όλα τα κροκιδωτικά παρουσίασαν σχεδόν την ίδια απορρόφηση (0.158-0.203 nm).



Σχήμα 8 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην απορρόφηση στα 254 nm.

Η βέλτιστη συγκέντρωση κροκιδωτικού για τη μείωση του χρώματος (Σχήμα 9) ήταν τα 100 mg/L για το PAC-18 με μείωση χρώματος κατά 98% στα 254 nm, στη συνέχεια του τριχλωριούχου σιδήρου στα 200 mg/L με 89% και τέλος η βέλτιστη δόση για το διχλωριούχο σίδηρο και για το ένυδρο θειικό αργίλιο ήταν τα 600 mg/L με μείωση 88% και 83%, αντίστοιχα. Στο εύρος των βέλτιστων συγκεντρώσεων για τη μείωση του COD για το FeCl₃ (50-100 mg/L) η μείωση του χρώματος ήταν 68% και 79%, αντίστοιχα, ενώ για το PAC-18 (25-100 mg/L) ήταν 80% και 98%, αντίστοιχα.

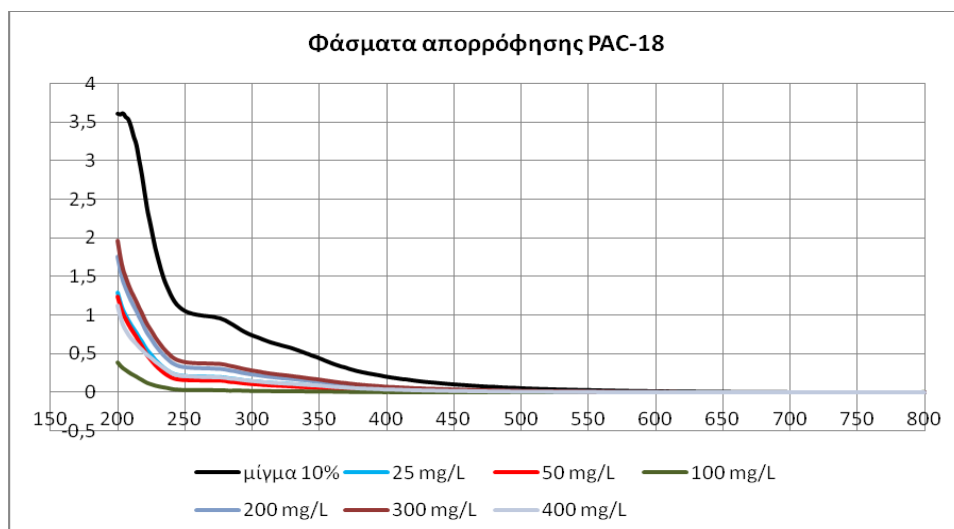
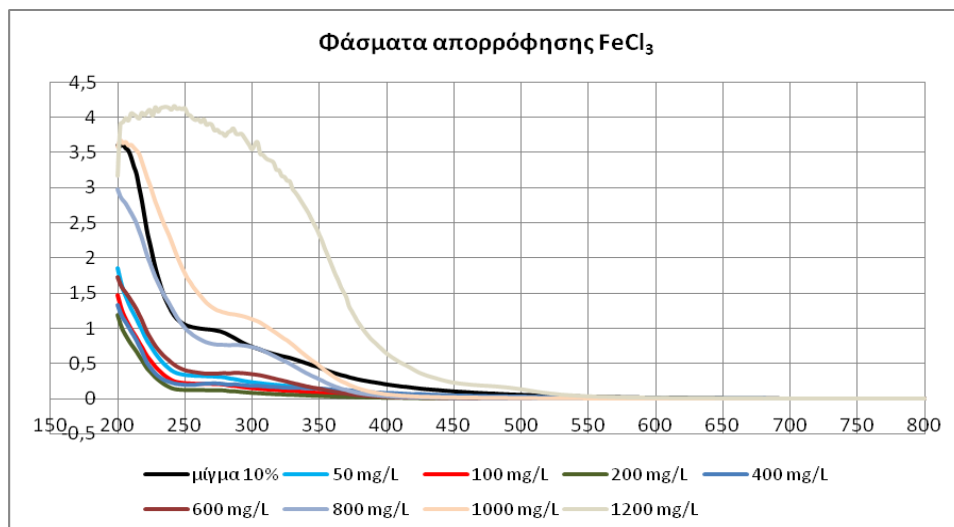


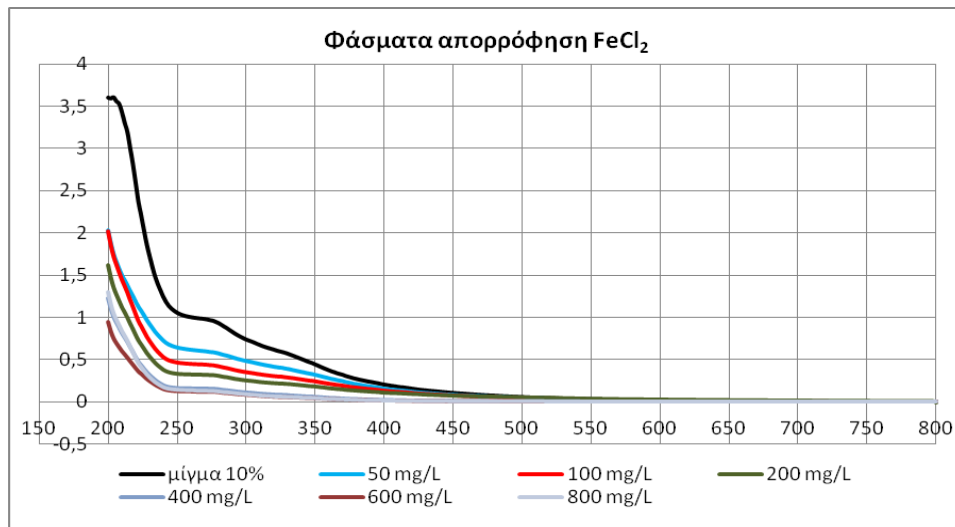
Σχήμα 9 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην % μεταβολή του χρώματος σε σχέση με το αρχικό ανεπεξεργαστο μίγμα αποβλήτων.

Για τον προσδιορισμό του χρώματος ελήφθησαν τα φάσματα με φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-VIS) με σκανάρισμα στα 200-800 nm των κροκιδωμένων μιγμάτων σε όλες τις δόσεις κροκιδωτικών αλλά και του αρχικού μίγματος αποβλήτων πριν την κροκιδωση (Σχήμα 10 (α), (β), (γ) και (δ)). Η απορρόφηση στο υπεριώδες ενός μορίου εξαρτάται από την ηλεκτρονική του δομή. Το αντίστοιχο φάσμα λοιπόν δείχνει την παρουσία

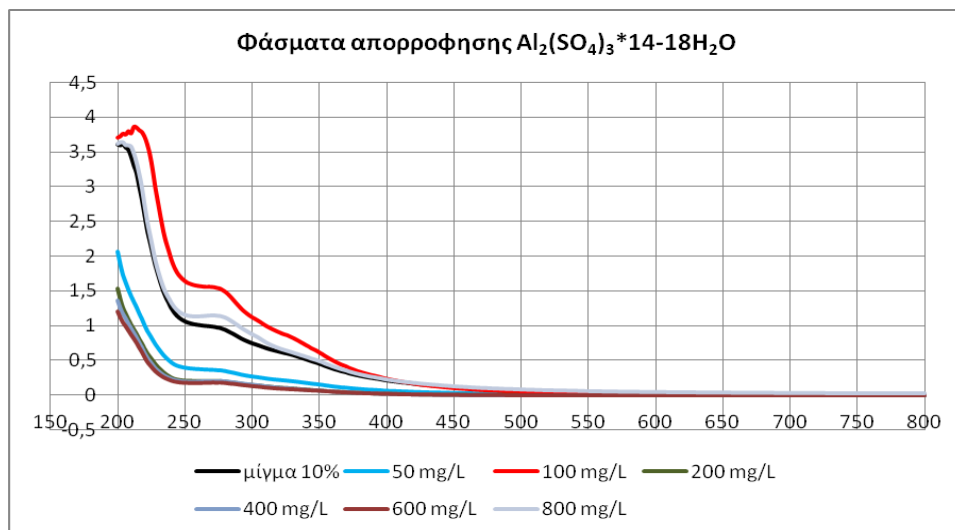
συγκεκριμένων δομών στο μόριο μιας ένωσης. Στην περίπτωση της απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους 200-380 nm αρωματικές δομές δείχνουν τη μεγαλύτερη απορρόφηση, ενώ άλλες δομές δεν δίνουν απορρόφηση σε αυτή την περιοχή.

Από τα φάσματα φαίνεται με σαφήνεια ο αποχρωματισμός όταν λαμβάνει χώρα αλλά και αύξηση του χρώματος σε κάποιες δόσεις κροκιδωτικών. Μείωση της απορρόφησης σε σχέση με το αρχικό μίγμα παρατηρήθηκε για όλες τις δόσεις κροκιδωτικών στην περιοχή του υπεριώδους (UV) εκτός από τα 1000 και 1200 mg/L τριχλωριούχου σιδήρου και τα 100 και 800 mg/L ένυδρου θειϊκού αργιλίου. Παρατηρήθηκε μικρή ή αμελητέα αλλαγή στην απορρόφηση ή τη μορφή του φάσματος στην περιοχή του ορατού, με μονότονη μείωση της απορρόφησης μετά τα 300 nm, που υποδηλώνει την ανοργανοποίηση των δειγμάτων. Στα 270 nm παρατηρείται η χαρακτηριστική απορρόφηση των φαινολών η οποία δεν παρατηρείται στα δείγματα για τα οποία καταγράφηκε η μεγαλύτερη μείωση χρώματος. Σημειώθηκε μεγάλη απορρόφηση κάτω από τα 235 nm, χαρακτηριστικό της παρουσίας ιόντων αζώτου [Naffrechoux et al., 2000].





(γ)



(δ)

Σχήμα 10 – Φάσματα απορρόφησης 200-800 nm (α) αρχικού μίγματος και όλων των δόσεων $FeCl_3$, (β) αρχικού μίγματος και όλων των δόσεων PAC-18, (γ) αρχικού μίγματος και όλων των δόσεων $FeCl_2$, και (δ) αρχικού μίγματος και όλων των δόσεων $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$.

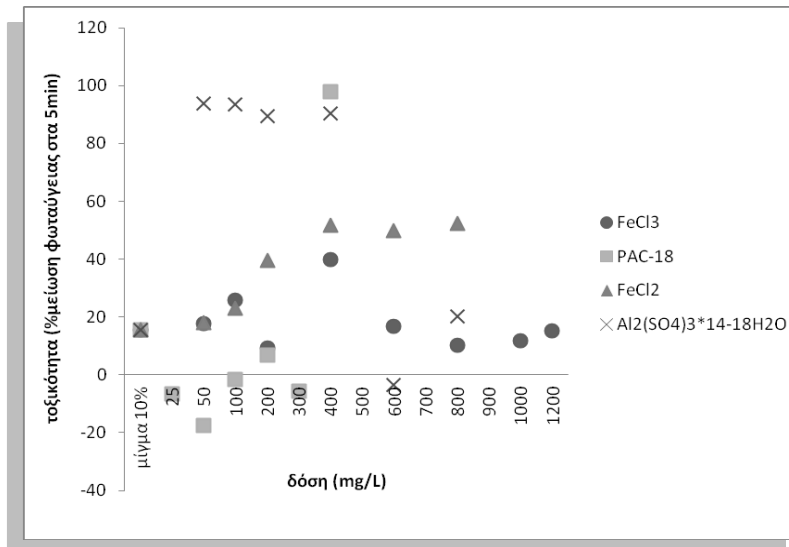
Στον Πίνακα 5 παρατίθενται τα αποτελέσματα της % μείωσης της φωταύγειας του βακτηρίου μετά από έκθεσή του στα δείγματα της κροκιδώσης αλλά και στο αρχικό μίγμα για χρονικά διαστήματα 5, 15 και 30 min. Η % μείωση της φωταύγειας αποτελεί δείκτη της τοξικότητας των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 11 φαίνονται τα αποτελέσματα της % μείωσης της φωταύγειας του *Vibrio fischeri* μετά από έκθεση 5 min στα δείγματα. Το ένυδρο θειϊκό αργίλιο εμφανίστηκε ιδιαίτερα τοξικό (89.4%-93.8%) εκτός από τις δύο τελευταίες δόσεις 600 και 800 mg/L για τις οποίες καταγράφηκε μειωμένη τοξικότητα (-3.5% και 20.1%, αντίστοιχα). Ο διχλωριούχος σίδηρος παρουσίασε αύξηση της τοξικότητας με αύξηση της δόσης (18.1-52.3%). Ο τριχλωριούχος σίδηρος παρουσίασε μικρή αύξηση της τοξικότητας στις βέλτιστες δόσεις 50-100 mg/L (17.7% και 25.7%), μείωση στη δόση 200 mg/L στο 9.0%, αύξηση στα 400 mg/L στο 40.0% και μετά ξανά μείωση (10.2-16.8%). Το PAC-18 παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές τοξικότητας από -

17.6% έως 6.7% εκτός από την τελευταία δόση για την οποία καταγράφηκε η μέγιστη τοξικότητα όλων των κροκιδωτικών και όλων των δόσεων 97.9%.

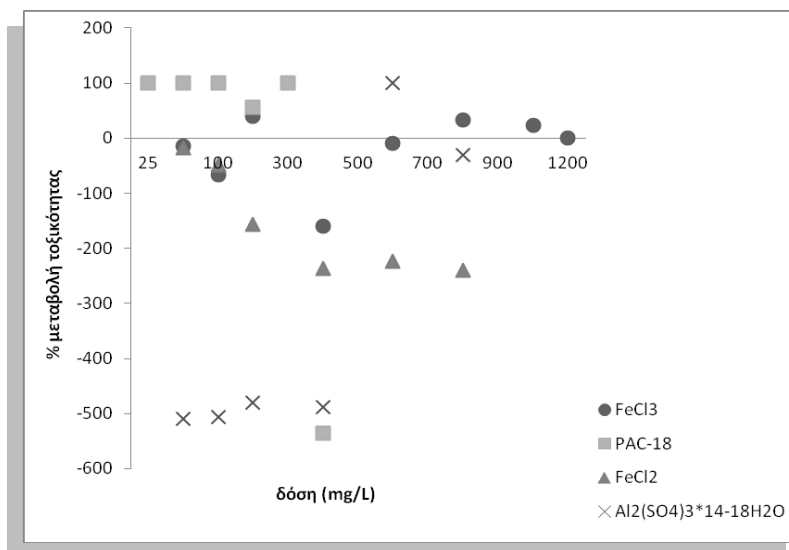
Πίνακας 5 - % μείωση φωταύγειας του *V. Fischeri* μετά από 5 min, 15 min και 30 min έκθεσης στο αρχικό μίγμα αποβλήτων και στα κροκιδωμένα δείγματα.

Δείγμα	Τοξικότητα (% μείωση φωταύγειας)			Δείγμα	Τοξικότητα (% μείωση φωταύγειας)		
	5 min	15 min	30 min		5 min	15 min	30 min
μίγμα 10%	15,4	2,8	-16,5	μίγμα 10%	15,4	2,8	-16,5
FeCl ₃ 50 mg/L	17,7	9,6	-11,7	PAC-18 25 mg/L	15,4	2,8	-16,5
FeCl ₃ 100 mg/L	25,7	11,6	-13,4	PAC-18 50 mg/L	-6,6	-37,2	-57,0
FeCl ₃ 200 mg/L	9,4	1,1	-15,4	PAC-18 100 mg/L	-17,6	-44,8	-69,2
FeCl ₃ 400 mg/L	40,0	33,5	27,6	PAC-18 200 mg/L	-1,6	-17,8	-49,3
FeCl ₃ 600 mg/L	16,8	12,3	16,4	PAC-18 300 mg/L	6,7	0,0	-14,7
FeCl ₃ 800 mg/L	10,2	2,7	-1,4	PAC-18 400 mg/L	-5,6	-15,5	-36,3
FeCl ₃ 1000 mg/L	11,9	4,0	3,7				
FeCl ₃ 1200 mg/L	15,2	3,6	2,7				
μίγμα 10%	15,4	2,8	-16,5	μίγμα 10%	15,4	2,8	-16,5
FeCl ₂ 50 mg/L	18,1	-3,0	-46,7	Al ₂ (SO ₄) ₃ *14 -18H ₂ O 50 mg/L	93,8	95,0	93,9
FeCl ₂ 100 mg/L	22,9	9,3	-24,5	Al ₂ (SO ₄) ₃ *14 -18H ₂ O 100 mg/L	93,5	94,7	93,7
FeCl ₂ 200 mg/L	39,6	24,3	4,0	Al ₂ (SO ₄) ₃ *14 -18H ₂ O 200 mg/L	89,4	91,5	93,5
FeCl ₂ 400 mg/L	51,7	42,7	32,0	Al ₂ (SO ₄) ₃ *14 -18H ₂ O 400 mg/L	90,5	89,9	85,4
FeCl ₂ 600 mg/L	49,8	49,8	55,4	Al ₂ (SO ₄) ₃ *14 -18H ₂ O 600 mg/L	-3,5	-13,0	-36,0
FeCl ₂ 800 mg/L	52,3	54,7	59,5	Al ₂ (SO ₄) ₃ *14 -18H ₂ O 800 mg/L	20,1	7,0	-9,2



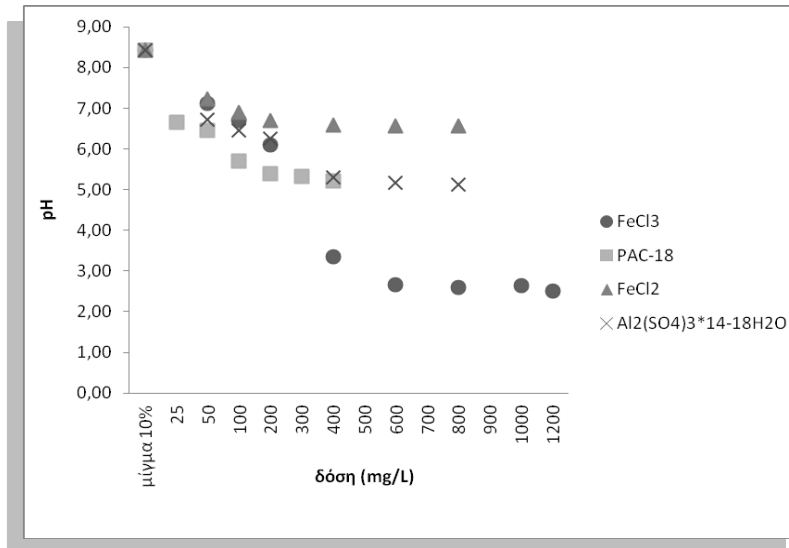
Σχήμα 11 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην τοξικότητα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12 το PAC-18 αποδείχθηκε ως το πιο αποδοτικό στη μείωση της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό δείγμα πετυχαίνοντας μείωση 100% σε τέσσερις δόσεις συμπεριλαμβανομένων των βέλτιστων για το COD (25-100 mg/L). Στην τελευταία του δόση όμως στα 400 mg/L οδήγησε στην πιο σημαντική αύξηση της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Το FeCl₃ ήταν το ακριβώς επόμενο με μείωση της τοξικότητας από 1-39% και μικρή αύξηση από 9-67%. Παρουσίασε σημαντική αύξηση της τοξικότητας κατά 160% μόνο σε μία δόση στα 400 mg/L. Στις δύο βέλτιστες δόσεις για το COD σημειώθηκε μικρή αύξηση στην τοξικότητα κατά 15% και 67%, αντίστοιχα. Για το διχλωριούχο σίδηρο παρουσιάστηκε συνεχής αύξηση της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό δείγμα καθώς αυξάνονταν η δόση (18-239% αύξηση). Για το ένυδρο θειικό αργίλιο καταγράφηκε η μέγιστη αύξηση της τοξικότητας για τις τέσσερις πρώτες δόσεις (480-509%), για την τελευταία δόση καταγράφηκε μικρή αύξηση της τοξικότητας (30%) ενώ για τη δόση 600 mg/L καταγράφηκε 100% μείωση σε σχέση με το αρχικό δείγμα.



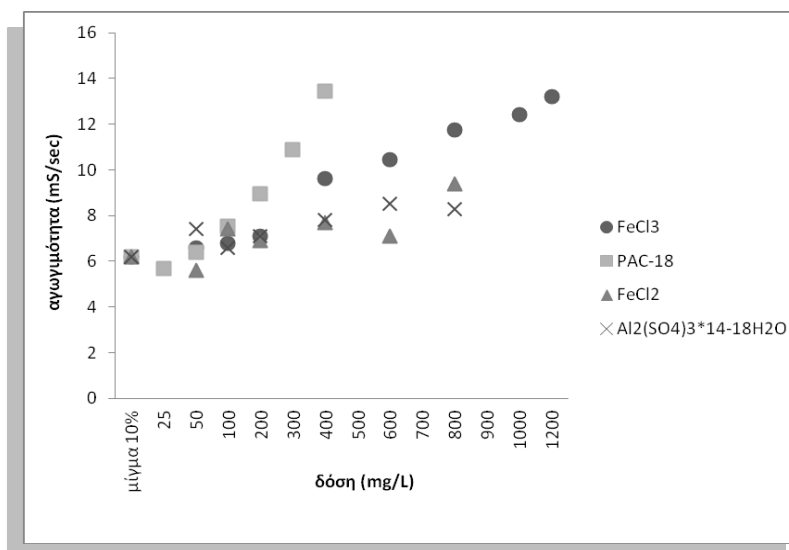
Σχήμα 12 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην % μεταβολή της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό ανεπεξέργαστο μίγμα αποβλήτων.

Χωρίς την αρχική ρύθμιση του pH η προσθήκη αλάτων μετάλλων με την ιδιότητα να υδρολύονται έχει ως συνέπεια τη μείωση του pH (Σχήμα 13). Η μεγαλύτερη μείωση του pH καταγράφηκε για τον τριχλωριούχο σίδηρο (3.34-2,50) για δόσεις μεγαλύτερες των 400 mg/L. Για τα υπόλοιπα κροκιδωτικά δεν παρατηρήθηκε μεγάλο εύρος πτώσης των τιμών του pH.

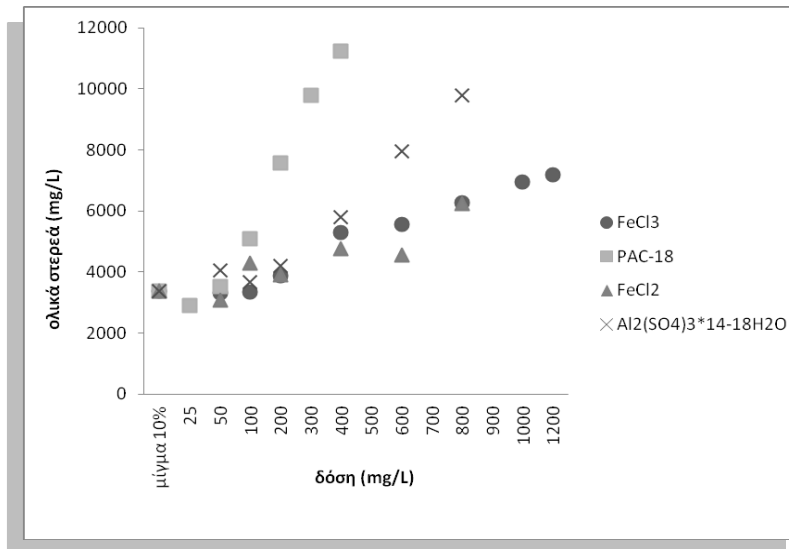


Σχήμα 13 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στο pH.

Η αύξηση της δόσης οδήγησε σε αύξηση της αγωγιμότητας (Σχήμα 14), με το PAC-18 να δίνει τις υψηλότερες τιμές. Μείωση παρατηρήθηκε, κάτω από την τιμή της αγωγιμότητας του αρχικού δείγματος, μόνο για τις μικρότερες δόσεις του PAC-18 (25 mg/L) και του FeCl₂ (50 mg/L). Τα άλλα δύο κροκιδωτικά έδειξαν παρόμοια συνπεριφορά όσον αφορά στη μεταβολή της αγωγιμότητας. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τη μεταβολή των ολικών στερεών με την αύξηση των δόσεων. Γενικά η αύξηση της δόσης οδήγησε σε αύξηση των ολικών στερεών (το PAC-18 έδωσε τις μεγαλύτερες τιμές) εκτός από τις μικρότερες δόσεις που παρατηρήθηκε ελαφρώς μείωση ή σταθερή ποσότητα ολικών στερεών σε σχέση με το αρχικό δείγμα (Σχήμα 14). Η μεγαλύτερη μείωση 14.4% καταγράφηκε για το PAC-18 στα 25 mg/L.

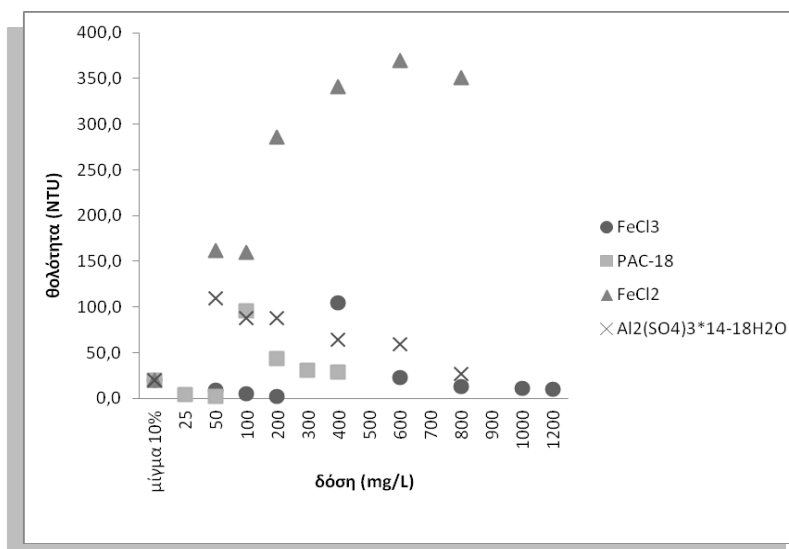


Σχήμα 14 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στην αγωγιμότητα.



Σχήμα 15 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στα ολικά στερεά.

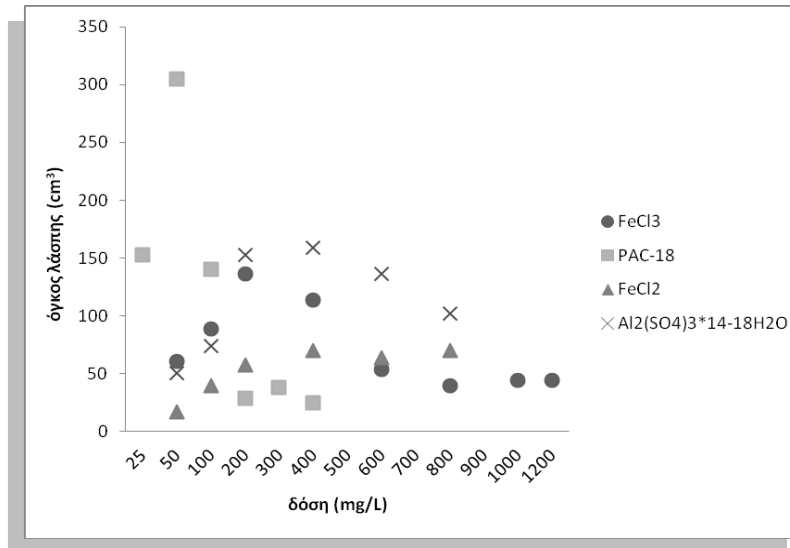
Σύμφωνα με το Σχήμα 16 η μεταβολή της θολότητας δίνει όπως και προηγουμένως τα καλύτερα αποτελέσματα για το PAC-18 με μείωση 91% στα 50 mg/L και για τον τριχλωριούχο σίδηρο στα 200 mg/L με μείωση 88%. Γενικά και τα δύο κροκιδωτικά είχαν την ίδια συμπεριφορά με αύξηση της δόσης. Παρουσίασαν μείωση μέχρι κάποια δόση, στη συνέχεια αύξηση και μετά ξανά μείωση της θολότητας. Τα άλλα δύο κροκιδωτικά για όλες τις δόσεις οδήγησαν σε αύξηση της θολότητας σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Επιπλέον η θολότητα των δειγμάτων για τον διχλωριούχο σίδηρο αυξανόταν με τη δόση, εξαιτίας της μειωμένης ικανότητας καθίζησης, ενώ μειωνόταν για το ένυδρο θειικό αργίλιο. Για το τελευταίο η σημαντικότερη μείωση της θολότητας παρατηρήθηκε για τη μεγαλύτερη δόση του αργιλίου σε τιμές όμως που ήταν παρόμοιες με αυτές του αρχικού δείγματος.



Σχήμα 16 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στη θολότητα.

Κατά τη διενέργεια της κροκίδωσης εκτός από την απομάκρυνση των ρύπων, σημαντικό ρόλο παίζει η δημιουργία της λάσπης. Στο Σχήμα 17, παρουσιάζεται ο όγκος της λάσπης στις δοκιμές κροκίδωσης με τη δόση του κροκιδωτικού. Σε όλα τα κροκιδωτικά σημειώθηκε

μεγαλύτερη ποσότητα λάσπης που είχε καθιζάνει μετά από 40 min καθώς αυξάνονταν οι δόσεις μέχρι συγκεκριμένη δόση μετά την οποία ακολουθούσε μείωση του όγκου της λάσπης. Για το PAC-18 σε δόση 50 mg μετάλλου/L, παρατηρήθηκε ο μέγιστος όγκος λάσπης που ήταν σημαντικά μεγαλύτερος από τα άλλα κροκιδωτικά.



Σχήμα 17 – Επίδραση του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού στον όγκο της λάσπης.

6.2.1. Συσχέτιση παραμέτρων και τοξικότητας

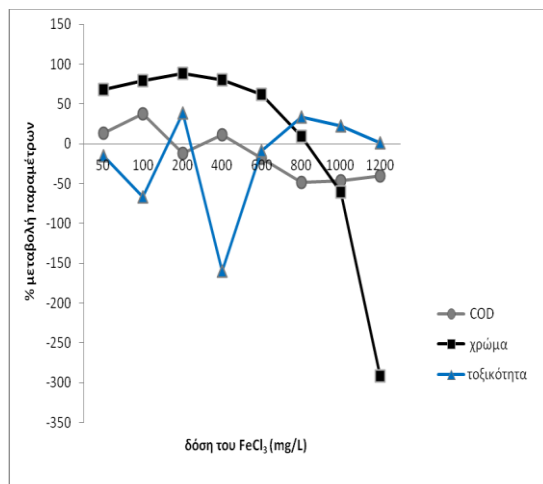
Ο τριχλωριούχος σίδηρος όσον αφορά στην ικανότητά του να μειώνει το χρώμα παρουσίαζε αύξηση με την αύξηση των δόσεων μέχρι τα 200 mg/L και στη συνέχεια μείωση (Σχήμα 18). Στις τελευταίες δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του, οδήγησε σε σημαντική αύξηση του χρώματος του δείγματος. Αν εξαιρέσουμε την τιμή των 200 mg/L όπου παρουσίαζε σημαντική αύξηση στην τιμή του COD σε σχέση με το αρχικό μείγμα, ενώ είχαμε τη μέγιστη μείωση χρώματος, στις υπόλοιπες δόσεις του υπήρχε ανάλογη συμπεριφορά για την ικανότητα μείωσης COD και χρώματος. Όταν παρουσίαζε μείωση στις τιμές του COD παρουσίαζε και μείωση χρώματος και το αντίθετο. Η αύξηση του χρώματος στο κροκιδωμένο δείγμα σε σχέση με το αρχικό μίγμα αποβλήτων που παρατηρήθηκε στις μεγάλες δόσεις συνοδεύτηκε με ταυτόχρονη αύξηση και στο οργανικό φορτίο COD του δείγματος. Η ικανότητα μείωσης της τοξικότητας παρουσίαζε ακριβώς την αντίθετη τάση από την ικανότητα μείωσης του COD, που σήμαινε ότι όταν το COD του κροκιδωμένου μίγματος αυξάνονταν σε σχέση με το αρχικό μίγμα τότε η τοξικότητα μειωνόταν και το αντίθετο.

Το PAC-18 παρουσίασε επίσης αναλογία στην ικανότητα μείωσης του COD και στην ικανότητα μείωσης χρώματος, τάση που ακολουθήθηκε και από την ικανότητα μείωσης της τοξικότητας η οποία παρέμεινε υψηλή σε όλες τις δόσεις εκτός από την τελευταία. Στα 400 mg/L καταγράφηκε σημαντική αύξηση στην τοξικότητα του δείγματος σε σχέση με το αρχικό μίγμα και σημαντική αύξηση στην τιμή του COD, ενώ η ικανότητα μείωσης χρώματος παρέμεινε περίπου σταθερή με τις προηγούμενες δόσεις.

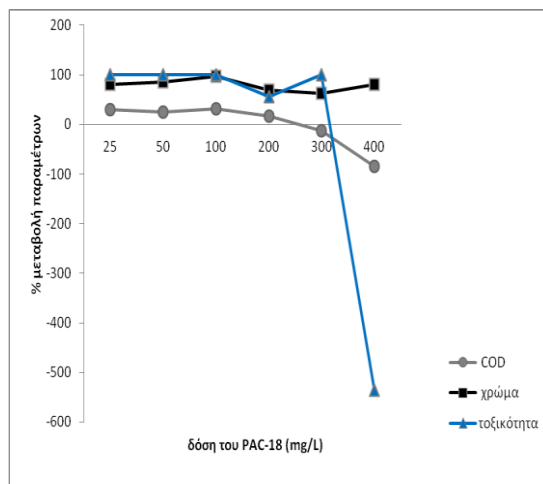
Για το διχλωριούχο σίδηρο ανάλογα συμπεράσματα καταγράφηκαν για την ικανότητα μείωσης του COD και του χρώματος. Η ικανότητα μείωσης χρώματος αυξήθηκε με τις δόσεις

φτάνοντας σε ένα πλατό, ενώ η ικανότητα μείωσης COD αυξήθηκε με τις δόσεις με μικρή μείωση στις δύο τελευταίες δόσεις. Η ικανότητα μείωσης της τοξικότητας από την άλλη καταγράφηκε εξαιρετικά περιορισμένη που σημαίνει ότι σε όλες τις δόσεις του διχλωριούχου σιδήρου καταγράφηκε σημαντική αύξηση της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό δείγμα.

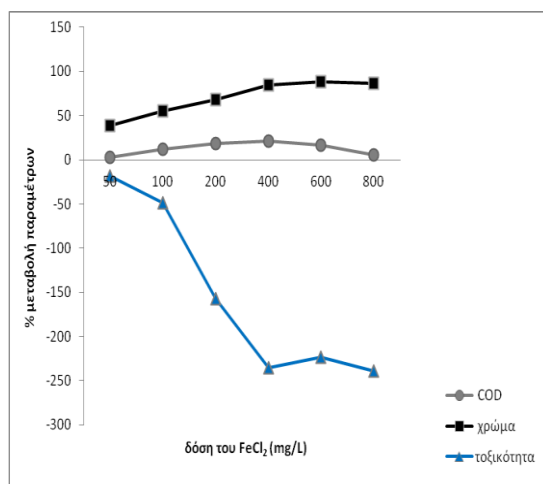
Τέλος το ένυδρο θειικό αργίλιο επέδειξε διαφορετική συμπεριφορά από τα τρία προηγούμενα κροκιδωτικά. Εκτός από τη συγκέντρωση 100 mg/L η ικανότητα μείωσης χρώματος καταγράφηκε ακριβώς αντίθετη από την ικανότητα μείωσης COD. Η ικανότητα μείωσης του COD καταγράφηκε αρνητική που σημαίνει ότι στις δόσεις αυτές το COD αυξήθηκε σε σχέση με το αρχικό μίγμα, ενώ η ικανότητα μείωσης του χρώματος παρέμεινε υψηλή. Επίσης καταγράφηκε αρνητική ικανότητα μείωσης τοξικότητας που σημαίνει εξαιρετικά τοξικά δείγματα με την προσθήκη του κροκιδωτικού σε σχέση με το αρχικό μίγμα. Μόνο στη δόση 600 mg/L καταγράφηκε υψηλή ικανότητα μείωσης της τοξικότητας η οποία συνοδεύτηκε και από υψηλή ικανότητα μείωσης χρώματος, ενώ το COD του δείγματος βρέθηκε μειωμένο σε σχέση με την τιμή του αρχικού δείγματος.



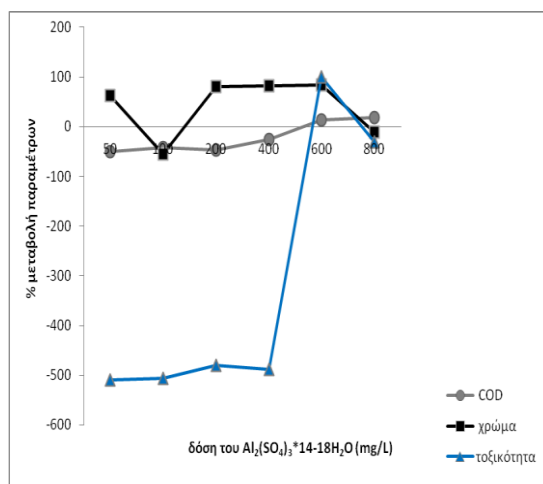
(α)



(β)



(γ)



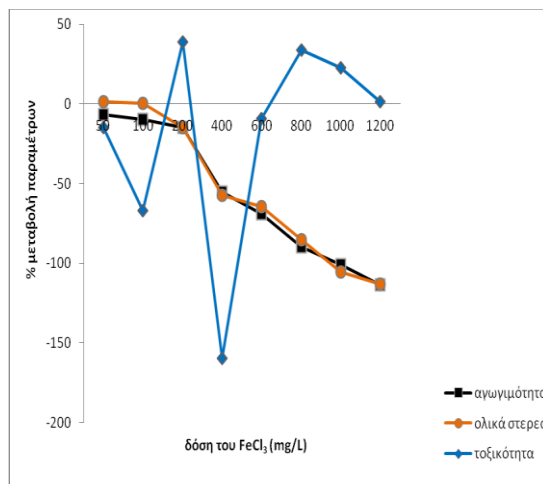
(δ)

Σχήμα 18 – % μεταβολή (μείωση) COD, χρώματος και τοξικότητας για (α) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/L του FeCl₃ (β) τις δόσεις 25, 50, 100, 200, 300, 400 mg/L του PAC-18 (γ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του FeCl₂ (δ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του Al₂(SO₄)₃*14-18H₂O.

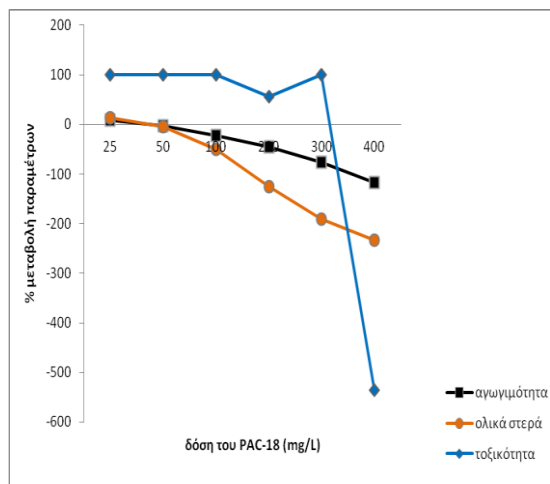
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 19 γενικά καταγράφηκε αρνητική ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας και των ολικών στερεών σε σχέση με το αρχικό δείγμα εκτός από τις συγκεντρώσεις 50 και 100 mg/L για την ελάττωση της αγωγιμότητας από τον τριχλωριούχο σίδηρο και τα 25 mg/L για το PAC-18 και τα 50 mg/L για το διχλωριούχο σίδηρο για την ικανότητα μείωσης και των δύο παραμέτρων.

Γίνεται εύκολα εμφανές πως η ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας παρουσίαζε την ίδια τάση με την ικανότητα μείωσης των ολικών στερεών σε όλα τα κροκιδωτικά, η μεγαλύτερη ταύτιση καταγράφηκε για τον τριχλωριούχο σίδηρο και τον διχλωριούχο σίδηρο.

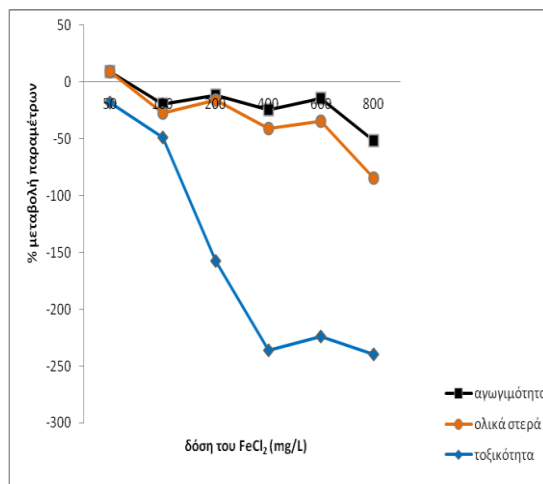
Η τάση της ικανότητα μείωσης της τοξικότητας δεν εμφανίζει καμία ομοιότητα με τις αντίστοιχες των άλλων δύο παραμέτρων.



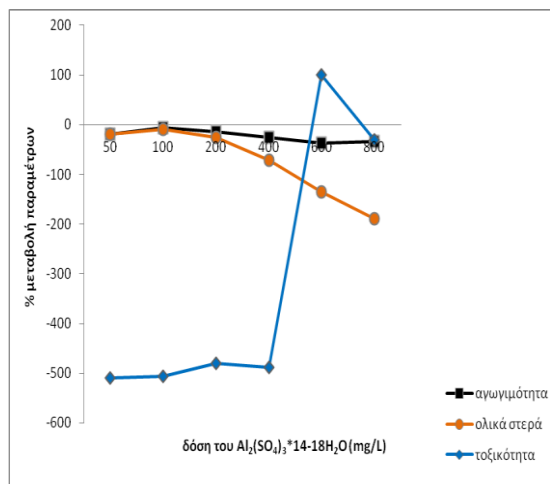
(α)



(β)



(γ)



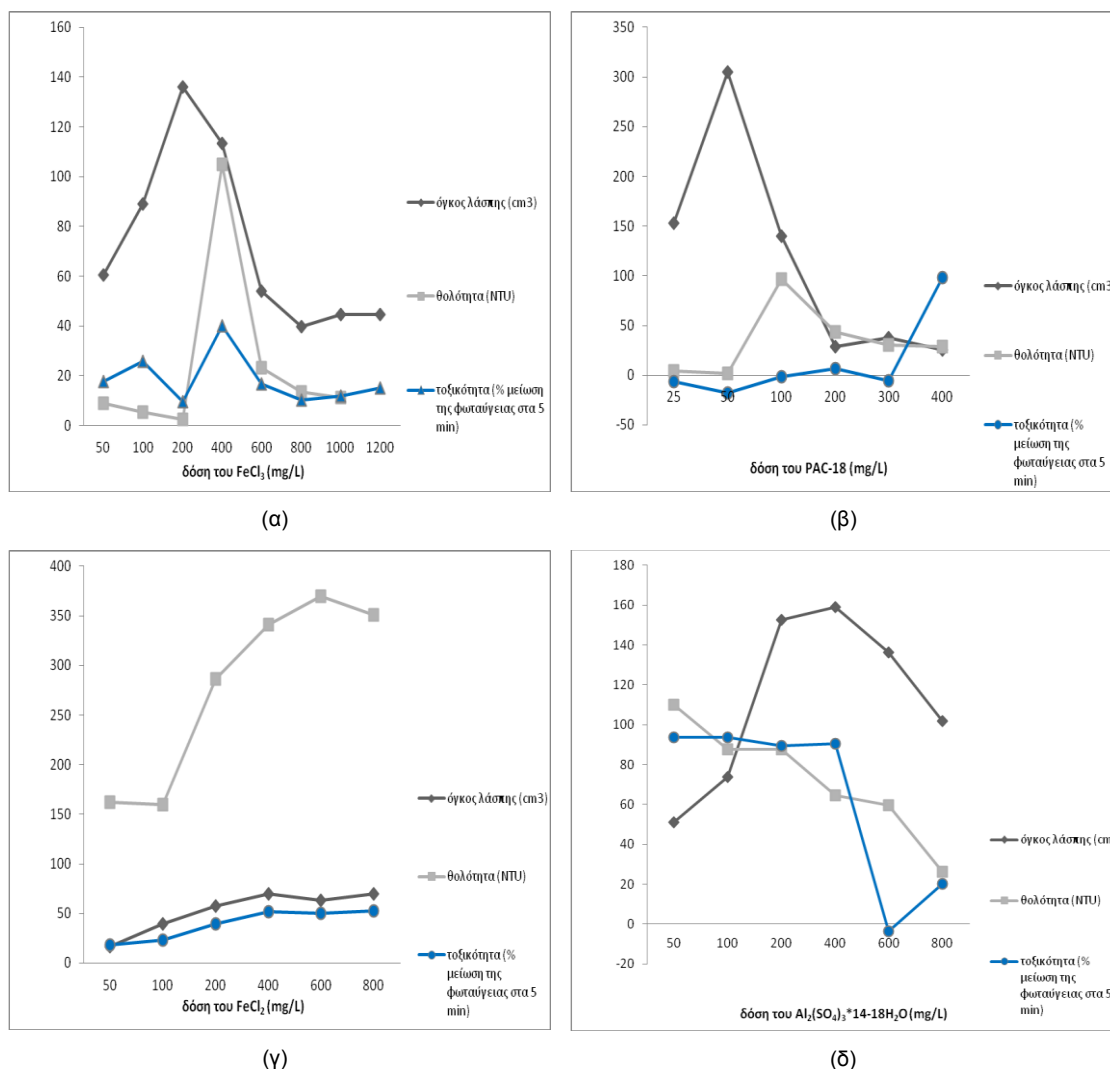
(δ)

Σχήμα 19 – % μεταβολή (μείωση) αγωγιμότητας, ολικών στερεών και τοξικότητας για (α) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/L του FeCl₃ (β) τις δόσεις 25, 50, 100, 200, 300, 400 mg/L του PAC-18 (γ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του FeCl₂ (δ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του Al₂(SO₄)₃*14-18H₂O.

Για τον τριχλωριούχο σίδηρο και το PAC-18 καταγράφηκαν ομοιότητες στην παραγωγή λάσπης και στη θολότητα του δείγματος. Καθώς αυξάνονταν ο όγκος της λάσπης η θολότητα μειώνονταν, δίνοντας τη χαμηλότερη τιμή θολότητας για τη μέγιστη τιμή όγκου λάσπης. Καθώς ο όγκος της λάσπης μειώνονταν αυξάνονταν η θολότητα του δείγματος η οποία στη

συνέχεια για περαιτέρω μείωση του όγκου της λάσπης μειώνονταν και αυτή. Και το ένυδρο θειικό αργίλιο παρουσίασε μείωση της θολότητας με την αύξηση του όγκου της λάσπης μέχρι τα 400 mg/L. Για τις υπόλοιπες δόσεις καταγράφηκε μείωση και για τα δύο. Στην περίπτωση του διχλωριούχου σιδήρου καταγράφηκε συνεχής αύξηση του όγκου της λάσπης με την αύξηση της δόσης και συνεχής αύξηση της θολότητας σε πολύ υψηλές τιμές.

Η τοξικότητα για το τριχλωριούχο σίδηρο παρατηρήθηκε να ακολουθεί τη θολότητα και για το μέγιστο όγκο λάσπης στα 200 mg/L καταγράφηκε η μικρότερη τιμή θολότητας καθώς και τοξικότητας. Το ίδιο καταγράφηκε και για το διχλωριούχο σίδηρο, η τοξικότητα αυξήθηκε καθώς αυξάνονταν ο όγκος της λάσπης και η θολότητα με την αύξηση των δόσεων. Για το ένυδρο θειικό σίδηρο η τοξικότητα παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα ανεξάρτητα από τον όγκο της λάσπης, τη θολότητα και τη δόση. Μειωμένη εμφανίστηκε στις δύο τελευταίες δόσεις (600 και 800 mg/L) που μειώθηκε η θολότητα και ο όγκος της λάσπης.



Σχήμα 20 – Όγκος λάσπης, θολότητα και τοξικότητα για (α) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/L του FeCl₃ (β) τις δόσεις 25, 50, 100, 200, 300, 400 mg/L του PAC-18 (γ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του FeCl₂ (δ) τις δόσεις 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L του Al₂(SO₄)₃*14-18H₂O.

6.2.2. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων κροκίδωσης

Η σταθερότητα ενός αποβλήτου καθορίζεται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες. οι μελανοϊδίνες που αποτελούν το σημαντικότερο ρυπαντικό κλάσμα των αποβλήτων των μονάδων παραγωγής ζύμης αρτοποιίας είναι αρνητικά φορτισμένες με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους, δημιουργώντας ένα σταθερό κολλοειδές διάλυμα. Αυτές οι ηλεκτροστατικές απώσεις μπορούν να εξουδετερωθούν από τις δυνάμεις *Van der Waals* οι οποίες φέρνουν με ελκτικές δυνάμεις τα σωματίδια κοντά, ενώ ενεργειακά ευνοούνται οι ελκτικές δυνάμεις όταν οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι μικρές. Ο ρόλος κάθε κροκιδωτικού είναι να αποσταθεροποιεί τα κολλοειδή με ελάττωση των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων. Για το λόγο αυτό έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί ο κοινός τόπος όμως αυτών είναι ότι τα σωματίδια έρχονται αρκετά κοντά μεταξύ τους έτσι ώστε να κυριαρχήσουν οι ελκτικές δυνάμεις δημιουργώντας συσσωματώματα [Ryan et al., 2008].

Άλατα μετάλλων χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως κροκιδωτικά, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο τριχλωριούχος και διχλωριούχος σίδηρος, το χλωριούχο πολυαργίλιο και το ένυδρο θειικό αργίλιο. Τα άλατα του σιδήρου και του αργιλίου είναι κροκιδωτικά που συνήθως χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των αποβλήτων. Και στις δύο περιπτώσεις καθώς το κροκιδωτικό εισέρχεται στο διάλυμα το άλας υδρολύεται και το ελεύθερο κατιόν μετάλλου καθορίζει τα χαρακτηριστικά του διαλύματος αλλά και το pH του. Η αποσταθεροποίηση των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων των μελανοϊδινών με τα κροκιδωτικά των αλάτων αργιλίου θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα με τα πολυμερή του αργιλίου που σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα κατά την υδρόλυση του μετάλλου [Beltran et al., 1997]. Τα πολυμερή αυτά προσροφώνται στα κολλοειδή σωματίδια. Η ποσότητα του πολυμερούς που προσροφάται και συνεπώς η δόση κροκιδωτικού που απαιτείται για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων εξαρτάται από το φορτίο των σωματιδίων.

Για την επίτευξη της μέγιστης συσσωμάτωσης τα κολλοειδή του αποβλήτου πρέπει να έχουν μηδενικό επιφανειακό φορτίο, δηλαδή να βρίσκονται στο ισοηλεκτρικό τους σημείο. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσρόφηση υδρογονοκατιόντων ή άλλων θετικά φορτισμένων σωματιδίων όπως είναι τα μεταλλικά άλατα των κροκιδωτικών πάνω στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των μελανοϊδινών. Όλα τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν οδήγησαν στη μείωση του pH του αποβλήτου και η μείωση του pH αυξάνονταν με τη δόση [Ryan et al., 2008]. Αξιοσημείωτη παραμένει η μείωση του pH (3.34-2,50) που καταγράφηκε για το ένυδρο θειικό σίδηρο στις δόσεις 400-1200 mg/L. Η απόρριψη τέτοιων κροκιδωμένων αποβλήτων, με τόσο χαμηλό pH, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία μπορεί να προκαλέσει επιπλέον δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον. Παρά τις διαφορές στην απόδοση της κροκίδωσης για τις βέλτιστες συγκεντρώσεις που έχουν προσδιοριστεί για τον τριχλωριούχο σίδηρο (50-100 mg/L) και για το PAC-18 (25-100 mg/L) σε σχέση με τα άλλα δύο άλατα του σιδήρου και του αργιλίου που μελετήθηκαν το εύρος των τιμών του pH ήταν παραπλήσιο στις συγκεντρώσεις αυτές, 7.22-6.70 για τα άλατα του σιδήρου και 6.72-5.69 για τα άλατα του αργιλίου.

Όσον αφορά στην ικανότητα μείωσης χρώματος και τα τέσσερα κροκιδωτικά στην παρούσα εργασία έδειξαν μια συγκέντρωση κάτω και πάνω από την οποία είναι λιγότερο αποδοτικά. Αυτή η βέλτιστη συγκέντρωση για το τριχλωριούχο σίδηρο είναι τα 200 mg/L με απόδοση 89% και για το PAC-18 τα 100 mg/L με απόδοση 98%, για το διχλωριούχο σίδηρο τα 600 mg/L με απόδοση 88% και για το θειϊκό αργίλιο τα 600 mg/L με απόδοση 83%. Βέβαια από τα τέσσερα κροκιδωτικά το PAC-18 παρουσίασε το μεγαλύτερο εύρος βέλτιστων τιμών (63-98%) για όλο το εύρος των συγκεντρώσεών του. Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις των κροκιδωτικών εξαρτώνται από την ποιότητα του αποβλήτου η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την επεξεργασία που είχε υποστεί στη μονάδα παραγωγής. Όσο πιο υψηλό το ρυπαντικό φορτίο (που μετράται ως COD και χρώμα) τόσο μεγαλύτερη δόση κροκιδωτικού θα απαιτηθεί για τον αποχρωματισμό του. Τέλος πρέπει να σημειωθεί πως και ο δισθενής και ο τρισθενής σίδηρος απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία στο μήκος κύματος που εξετάστηκε.

Η ικανότητα μείωσης του οργανικού φορτίου στην παρούσα εργασία υστερούσε σε σχέση με την ικανότητα μείωσης του χρώματος. Η μέγιστη ελάττωση του COD για τον τριχλωριούχο σίδηρο ήταν 38% στα 100 mg/L, για το PAC-18 32% στα 100 mg/L, για τον διχλωριούχο σίδηρο 21% στα 400 mg/L και για το θειϊκό αργίλιο 19% στα 800 mg/L. Θα υπέθετε κανείς ότι όλο το COD του αποβλήτου θα συνδέεται με το κλάσμα των μελανοϊδινών. Παρότι θεωρείται ότι υπάρχει γραμμική σχέση στην ελάττωση χρώματος και COD στη συγκεκριμένη περίπτωση και στα τέσσερα κροκιδωτικά ακόμα και όταν καταγράφηκε μεγάλο ποσοστό μείωσης χρώματος το ποσοστό μείωσης του COD ήταν πολύ μικρότερο. Στα μέγιστα ποσοστά μείωσης COD που αναφέρθηκαν παραπάνω αντιστοιχούν τα εξής ποσοστά μείωσης χρώματος: για τα 100 mg/L τριχλωριούχο σίδηρο 79%, για τα 100 mg/L PAC-18, 98%, για το διχλωριούχο σίδηρο 400 mg/L 85% και για το ένυδρο θειϊκό αργίλιο στα 800 mg/L 19% μείωση χρώματος. Ακόμα και για την περίπτωση του PAC-18 που στα 100 mg/L επιτεύχθηκε 32% απομάκρυνση COD, υπάρχει ένα υπολειμματικό 68% όταν έχει απομακρυνθεί σχεδόν όλο το χρώμα (98%). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία πλέον θεωρείται πως τουλάχιστον ένα ποσοστό του υπολειμματικού αυτού COD είναι το αποτέλεσμα της σύνθεσης πολύπλοκων οργανικών ενώσεων γνωστά ως «διαλυτά μικροβιακά προϊόντα» (soluble microbial products, SMP) που προκύπτουν κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και αερόβιας επεξεργασίας στην οποία έχουν υποβληθεί και τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Τα προϊόντα αυτά παράγονται από μικροοργανισμούς ως το αποτέλεσμα της διεργασίας του μεταβολισμού τους κατά τη βιολογική επεξεργασία ή κατά την λύση και αποικοδόμησή τους. Η συγκέντρωση των μη αποικοδομήσιμων αυτών ουσιών εξαρτάται από το πρωτογενές απόβλητο, οι ουσίες αυτές κυριαρχούν στα απόβλητα των μονάδων παραγωγής ζυμών και παραμένουν στα απόβλητα επηρεάζοντας τη λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού αλλά και την τελική ποιότητα του αποβλήτου [Ryan et al., 2008]. Υπάρχει αυξανόμενη ανησυχία ότι τοξικότητα δημιουργείται κατά την ίδια τη βιολογική επεξεργασία. Με άλλα λόγια το κλάσμα SMP μπορεί να είναι πιο τοξικό από το αρχικές οργανικές ενώσεις των αποβλήτων. Έχει βρεθεί 90% μείωση στη φωταύγεια του *V. fischeri* με την παρουσία SMP.

Τα αποτελέσματα της τοξικότητας έδειξαν πως οι μελανοϊδίνες εμφανίζουν τοξικότητα που μπορεί να οφείλεται είτε στο υψηλό COD αλλά και στην παρουσία ρύπων όπως φαινόλες και θειικές ρίζες που σχηματίζονται ως παραπροϊόντα κατά την παραγωγή των μελανοϊδινών. Η μείωση της τοξικότητας είναι δυνατόν να οφείλεται στη μείωση του COD και στον αποχρωματισμό των μελανοϊδινών. Εντούτοις σημαντική συσχέτιση της τοξικότητας με κάποια από τις παραμέτρους που μελετήθηκαν δεν κατέστη δυνατή.

Παρότι τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία γενικά θεωρούνται μη τοξικά και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πόσιμου νερού, οι συγκεντρώσεις τους ήταν μεγαλύτερες για την επεξεργασία των πολύ ανθεκτικών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε υπολείμματα των κροκιδωτικών στα επεξεργασμένα απόβλητα, οπότε και συνιστάται η διενέργεια οικοτοξικολογικών αναλύσεων στα κροκιδωμένα απόβλητα.

Είναι φανερό από τα παραπάνω σχήματα, ότι η προσθήκη κροκιδωτικών σε κάποιες συγκεντρώσεις ήταν ικανή να μετατρέψει το διαλυμένο κλάσμα των μελανοϊδινών σε αδιάλυτη μορφή μέσω επιφανειακών αλληλεπιδράσεων, αλλά όχι αρκετά ικανή έτσι ώστε τα σύμπλοκα των χρωμοφόρων οργανικών ουσιών με τα μέταλλα να μπορούν να συσσωματωθούν σε θρόμβους ικανούς να καθιζάνουν. Το φαινόμενο αυτό οδηγούσε σε αύξηση των αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων, με συνέπεια την αύξηση της θολότητας [Zhou et al., 2008]. Σε πολλές περιπτώσεις έχουν καταγραφεί και χαμηλές συγκεντρώσεις κροκιδωτικών με υψηλές τιμές θολότητας μεγαλύτερες από το αρχικό δείγμα [Liang et al., 2009a]. Για τον τριχλωριούχο σίδηρο η συγκέντρωση αυτή ήταν τα 400 mg/L και για το PAC-18 τα 100mg/L. Ωστόσο αύξηση των δόσεων και στα δύο κροκιδωτικά ήταν αρκετές για να μειωθούν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις των σωματιδίων, το σχηματισμό συσσωματωμάτων και συνεπώς τη μείωση της θολότητας. Για το διχλωριούχο σίδηρο καταγράφηκε συστηματική αύξηση της θολότητας με αύξηση των συγκεντρώσεων που δηλώνει την αύξηση των αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων με χαμηλή ικανότητα καθίζησης, ενώ για το ένυδρο θειικό αργίλιο ναί μεν με την αύξηση της δόσης μειώνονταν η θολότητα, αυτή όμως παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα για όλες τις συγκεντρώσεις. Τα 100 mg/L του PAC-18 αποτελούν βέλτιστη συγκέντρωση για τη μείωση COD (32%), χρώματος (98%) και τοξικότητας (100%), παρόλα αυτά καταγράφηκε υψηλή τιμή θολότητας στο δείγμα. Γενικά οι βέλτιστες συνθήκες για τη μείωση της θολότητας δεν είναι πάντα και οι βέλτιστες για τη μείωση των οργανικών ρύπων [Liang et al., 2009a].

Αξιοσημείωτο είναι πως δεν καταγράφηκε σαφής περιοχή πολύ χαμηλών δόσεων αλλά πολύ υψηλών δόσεων για την απόδοση της κροκιδώσης. Για τον τριχλωριούχο σίδηρο πάνω από τα 800 mg/L παρατηρήθηκε ραγδαία μείωση της ικανότητας ελάττωσης COD, χρώματος και τοξικότητας. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε δύο λόγους (1) είτε στην επανασταθεροποίηση των χρωμοφόρων ομάδων είτε (2) στον υπολειμματικό σίδηρο σε διαλυμένη μορφή ή μορφή κολλοειδών στο απόβλητο που είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αύξηση του χρώματος του δείγματος σε υψηλές συγκεντρώσεις [Liang et al., 2010]. Για το PAC-18 τέτοια υψηλή δόση

καταγράφηκε στα 400 mg/L για την απομάκρυνση του COD και της τοξικότητας, όχι του χρώματος.

Γενικά ο τριχλωριούχος σίδηρος έχει επιβεβαιωθεί ως αποδοτικό κροκιδωτικό για την κροκιδωση τέτοιων αποβλήτων. Με βάση τις παραμέτρους που εξετάστηκαν προκύπτει ότι τα 100 mg/L του FeCl_3 και τα 25 mg/l PAC-18 αντιστοιχούν στην βέλτιστη ποσότητα για την επεξεργασία του αποβλήτου. Τα δύο αυτά κροκιδωτικά επιλέχθηκαν διότι είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το συνδυασμό των μεταβλητών που εξετάστηκαν (κυρίως με βάση το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης του COD) και με γνώμονα την αποφυγή χρησιμοποίησης μεγάλων δόσεων κροκιδωτικών για λόγους οικονομίας αλλά και για αποφυγή αύξησης της τοξικότητας των δειγμάτων από μεγάλες συγκεντρώσεις κροκιδωτικών. Για τα κροκιδωτικά αυτά πραγματοποιήθηκε έλεγχος τοξικότητας στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις σε απιονισμένο νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο τριχλωριούχος σίδηρος ήταν τοξικός στο *V. fischeri* κατά 1.3%, ενώ το PAC-18 κατά 33.1%.

6.3 Ρύθμιση του pH

Όπως ήδη αναφέρθηκε οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη κροκιδωση στην πρώτη φάση ήταν το είδος και η δόση του κροκιδωτικού. Επιλέχθηκαν ως τα πιο αποδοτικά κροκιδωτικά το FeCl_3 και το PAC-18 και οι βέλτιστες δόσεις τους τα 100 και 25 mg/L, αντίστοιχα. Εφόσον το pH θεωρείται ως ο πιο σημαντικός παράγοντας για τη μείωση των οργανικών ρύπων, στη συνέχεια ακολούθησαν πειράματα με ρύθμιση των τιμών του pH στο 4, 5, 6, 7, 8 και 9 αντίστοιχα για κάθε δείγμα με δόση κροκιδωτικών 100 mg/L για τον τριχλωριούχο σίδηρο και 25 mg/L για το PAC-18. Μελετήθηκαν οι παράμετροι του μίγματος των υγρών αποβλήτων μετά την κροκιδωση: COD, χρώμα (απορρόφηση στα 254 nm), τοξικότητα, όγκος λάσπης, ολικά στερεά, pH, αγωγιμότητα και θολότητα.

Το pH που μετρήθηκε μετά την κροκιδωση ήταν παρόμοιο και για τα δύο κροκιδωτικά, για τον τριχλωριούχο σίδηρο στο εύρος 3.66-8.40 και για το PAC-18 στο εύρος 3.92-8.39. Στο Σχήμα 21 που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση του pH και στα δύο κροκιδωτικά σε όλες τις παραμέτρους που προσδιορίστηκαν. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 21 (α) η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου (COD) για το FeCl_3 καταγράφηκε για pH 5 με χαμηλό όμως σχετικά ποσοστό 17%. Στη συνέχεια καταγράφηκε μείωση του ποσοστού ελάττωσης του COD στο 5% σε pH 6 και στη συνέχεια ξανά αύξηση στο pH 7 και 8 σε 10% και 12%, αντίστοιχα. Στις ακραίες τιμές pH (4 και 9) σημειώθηκε αύξηση του COD σε σχέση με το αρχικό δείγμα (αρνητικό ποσοστό). Το PAC-18 εκτός από την τιμή του pH 5 έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα μείωσης του COD από τον τριχλωριούχο σίδηρο. Παρατηρήθηκε μέγιστο ποσοστό ελάττωσης COD σε pH 6 και 7, 49% και 45%, αντίστοιχα, ενώ σε pH 8 καταγράφηκε μείωση με ποσοστό 28% η οποία παρέμεινε σχετικά σταθερή στο pH 9 με ποσοστό 30%. Στην μικρότερη τιμή pH (pH 4) μειώθηκε η ικανότητα ελάττωσης του COD στο 9% σε, ενώ για pH 5 καταγράφηκε αύξηση της τιμής του COD σε σχέση με το αρχικό μίγμα αποβλήτων σε ποσοστό 26%. Το PAC-18 με τη ρύθμιση του pH, σε σχέση με τον τριχλωριούχο σίδηρο, επέδειξε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης οργανικού φορτίου

(εκτός από το pH 5), ενώ το ποσοστό αυξήθηκε σε σχέση με το ποσοστό που καταγράφηκε στην αντίστοιχη συγκέντρωση, χωρίς ρύθμιση του pH κατά 39%, Αντίθετα το αντίστοιχο ποσοστό του τριχλωριούχου σιδήρου μειώθηκε κατά 55%.

Στο Σχήμα 21 (β) παρουσιάζονται τα ποσοστά της ικανότητας μείωσης του χρώματος. Για να εκτιμηθεί η ικανότητα αυτή καταγράφηκε η απορρόφηση των δειγμάτων στα 254 nm. Στην περιοχή των τιμών pH 5 και 6 παρατηρούνται τα καλύτερα αποτελέσματα και για τα δύο κροκιδωτικά στις αντίστοιχες μετρήσεις, με ποσοστά 49% και 56% για τον τριχλωριούχο σίδηρο και 60% για το PAC-18. Το PAC-18 σε όλες τις τιμές pH παρουσίασε μεγαλύτερη ικανότητα μείωσης χρώματος από το άλλο κροκιδωτικό.

Όσον αφορά στην ικανότητα μείωσης της τοξικότητας το PAC-18 έδωσε και πάλι καλύτερα αποτελέσματα από τον τριχλωριούχο σίδηρο σε όλο το εύρος του pH (Σχήμα 21 (γ)). Για τον τελευταίο καταγράφηκε σχετικά σταθερό ποσοστό ικανότητας μείωσης της τοξικότητας του μίγματος των αποβλήτων για pH 6, 7 και 8 (31%, 26% και 34%, αντίστοιχα) με μέγιστο ποσοστό 34% σε pH 8. Καταγράφηκε χαμηλή ικανότητα στα ακραία pH 4 και 9, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση της τοξικότητας του δείγματος σε σχέση με το αρχικό μίγμα αποβλήτων σε pH 5. Το PAC-18 έδωσε μέγιστη ικανότητα μείωσης της τοξικότητας στο 100% σε pH 5 και 7. Γενικά το ποσοστό ήταν υψηλό στην περιοχή pH 5-8 με εύρος ποσοστών 86-100%. Χαμηλότερη ικανότητα παρουσιάστηκε στα pH 4 και 9, 44% και 32%, αντίστοιχα.

Πίνακας 6 - % μείωση φωταύγειας του V. Fischeri μετά από 5 min, 15 min και 30 min έκθεσης στο αρχικό μίγμα αποβλήτων και στα κροκιδωμένα δείγματα με ρύθμιση του pH.

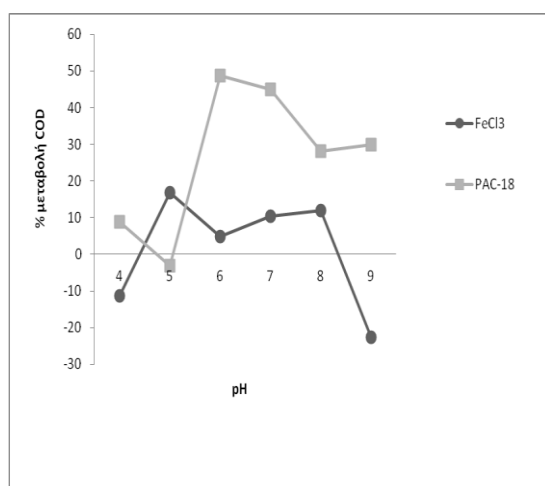
Δείγμα	Τοξικότητα (% μείωση φωταύγειας)			Δείγμα	Τοξικότητα (% μείωση φωταύγειας)		
	5 min	15 min	30 min		5 min	15 min	30 min
μίγμα 10%	59,7	46,8	7,7	μίγμα 10%	59,7	46,8	7,7
FeCl ₃ 100 mg/L pH4	59,5	38,8	-6,1	PAC-18 25 mg/L pH 4	33,3	9,5	-46,3
FeCl ₃ 100 mg/L pH5	75,2	57,8	22,6	PAC-18 25 mg/L pH 5	0,3	-17,4	-61,2
FeCl ₃ 100 mg/L pH6	41,1	15,1	-36,0	PAC-18 25 mg/L pH 6	8,5	-10,5	-59,8
FeCl ₃ 100 mg/L pH7	44,3	24,2	-27,9	PAC-18 25 mg/L pH 7	0,3	-20,5	-61,5
FeCl ₃ 100 mg/L pH8	39,4	19,2	-30,0	PAC-18 25 mg/L pH 8	4,9	-9,8	-63,9
FeCl ₃ 100 mg/L pH9	55,0	40,1	1,2	PAC-18 25 mg/L pH 9	40,3	24,7	-12,4

Στο Σχήμα 21 (δ) παρουσιάζεται η ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας και για τα δύο κροκιδωτικά. Διαπιστώνεται και τα δύο κροκιδωτικά παρουσιάζουν αρνητική ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας, που σημαίνει ότι η αγωγιμότητα αυξήθηκε στα δείγματα σε σχέση με το αρχικό δείγμα για όλες τις τιμές pH. Στο Σχήμα 21 (ε) γίνεται μέτρηση του ποσοστού

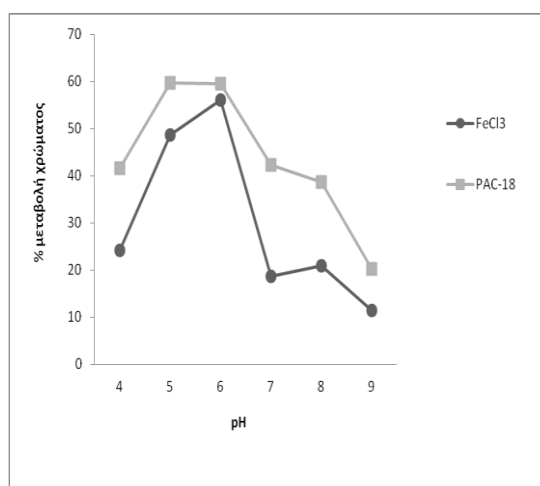
μείωσης των ολικών στερεών στο δείγμα. Σε pH 7 και 8 το PAC-18 παρουσίασε τη μέγιστη ικανότητα μείωσης ολικών στερεών από το δείγμα σε ποσοστά 5% και 4%, αντίστοιχα. Σε όλες τις άλλες τιμές pH και για όλες τις τιμές pH για το FeCl_3 η μείωση ήταν αρνητική.

Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ότι ο ικανοποιητικός βαθμός σχηματισμού της λάσπης επιτυγχάνεται στις τιμές pH 6, 7, 8 και 9 για το PAC-18, με μέγιστο όγκο λάσπης στο pH 7 (Σχήμα 21 (στ)). Για τον τριχλωριούχο σίδηρο μέγιστος όγκος λάσπης καταγράφηκε σε pH 6, ενώ για pH 7, 8 και 9 παρέμεινε περίπου σταθερός. Πιο χαμηλές τιμές καταγράφηκαν σε pH 4 και 5. Σε σχέση με τον όγκο λάσπης που καταγράφηκε στην αντίστοιχη συγκέντρωση χωρίς τη ρύθμιση του pH παρατηρήθηκε αύξηση 17% στο pH 6 για το FeCl_3 και για το PAC-18 αύξηση 20% σε pH 7.

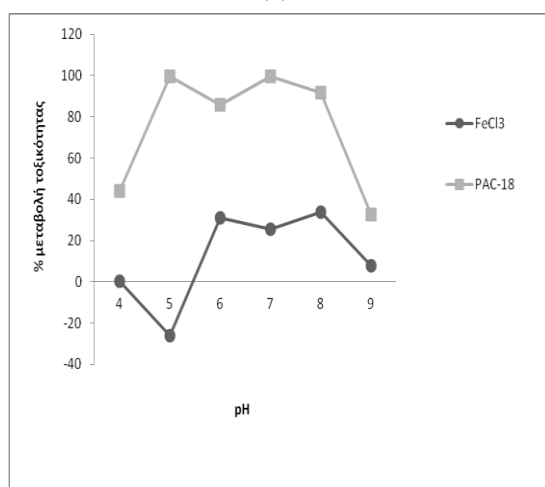
Στο Σχήμα 21 (ζ) γίνεται μέτρηση των τιμών θολότητας προκειμένου να διαπιστωθεί πως επηρεάζει το pH και το είδος του κροκιδωτικού την ποσότητα των αιωρούμενων στερεών στο δείγμα μας. Η μείωση της θολότητας γίνεται αποτελεσματικά για όλο το εύρος του pH για το PAC-18 με καλύτερα αποτελέσματα στο pH 7. Αντίθετα για το FeCl_3 τα αποτελέσματα δείχνουν μείωση της θολότητας αλλά όχι στον ίδιο βαθμό με το PAC-18, με καλύτερη τιμή θολότητας για το pH 6.



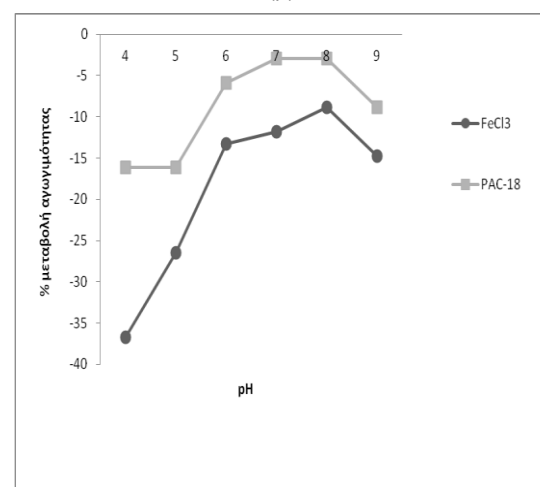
(α)



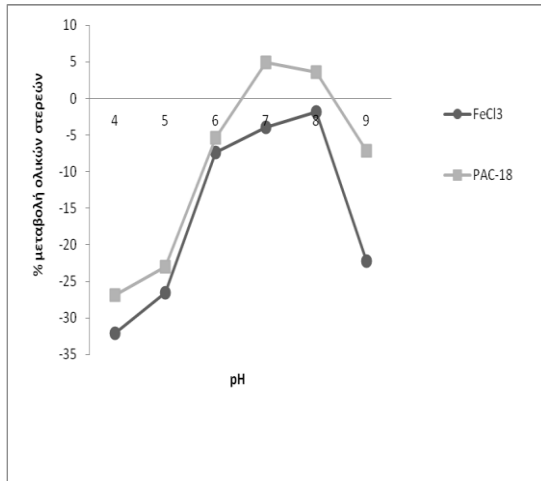
(β)



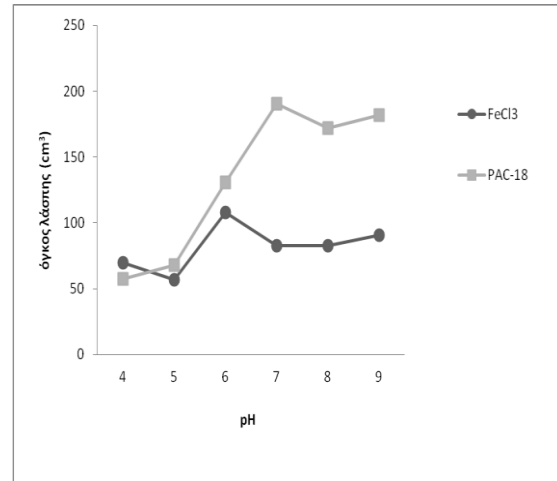
(γ)



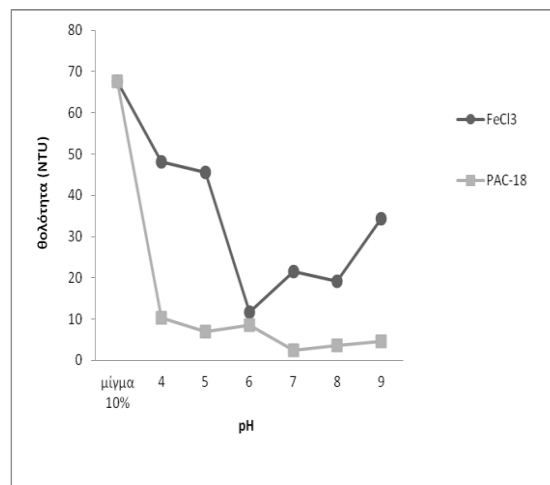
(δ)



(ε)



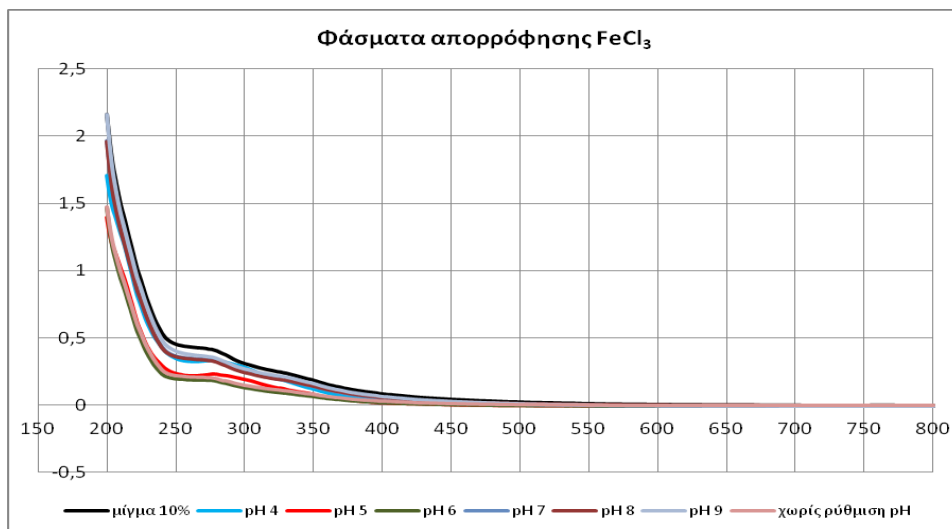
(στ)



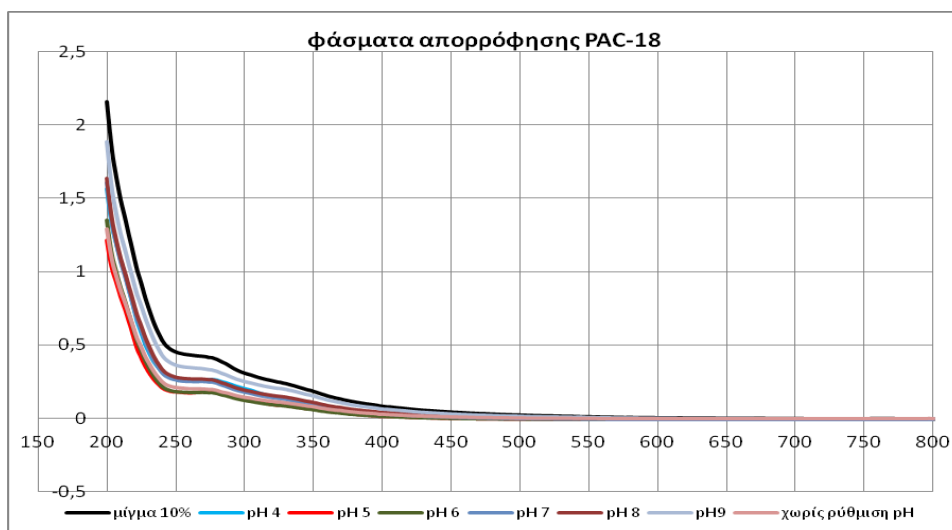
(ζ)

Σχήμα 21 – Σύγκριση των δύο κροκιδωτικών με ρύθμιση του pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 στην ικανότητά τους για % μεταβολή (μείωση) (α) COD, (β) χρώματος, (γ) τοξικότητας, (δ) αγωγιμότητας, (ε) ολικών στερεών, αλλά και στην ικανότητά τους για παραγωγή (στ) λάσπης, (ζ) θολότητας.

Για τον προσδιορισμό του χρώματος ελήφθησαν τα φάσματα με σκανάρισμα στα 200-800 nm των κροκιδωμένων μιγμάτων σε όλες τις τιμές του pH για τα δύο κροκιδωτικά αλλά και του αρχικού μίγματος αποβλήτων πριν την κροκίδωση (Σχήμα 22 (α), (β)). Από τα φάσματα φαίνεται με σαφήνεια ο αποχρωματισμός με το μεγαλύτερο αποχρωματισμό να λαμβάνει χώρα στις τιμές pH 5 και 6 και για τα δύο κροκιδωτικά. Επίσης περίπου στα 270 nm εμφανίζεται κορυφή χαρακτηριστική της παρουσίας φαινολών.



(α)



(β)

Σχήμα 22 – Φάσματα απορρόφησης 200-800 nm (α) αρχικού μίγματος και FeCl₃ στα 100 mg/L και pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, (β) αρχικού μίγματος και PAC-18 στα 25 mg/L και pH 4, 5, 6, 7, 8, 9.

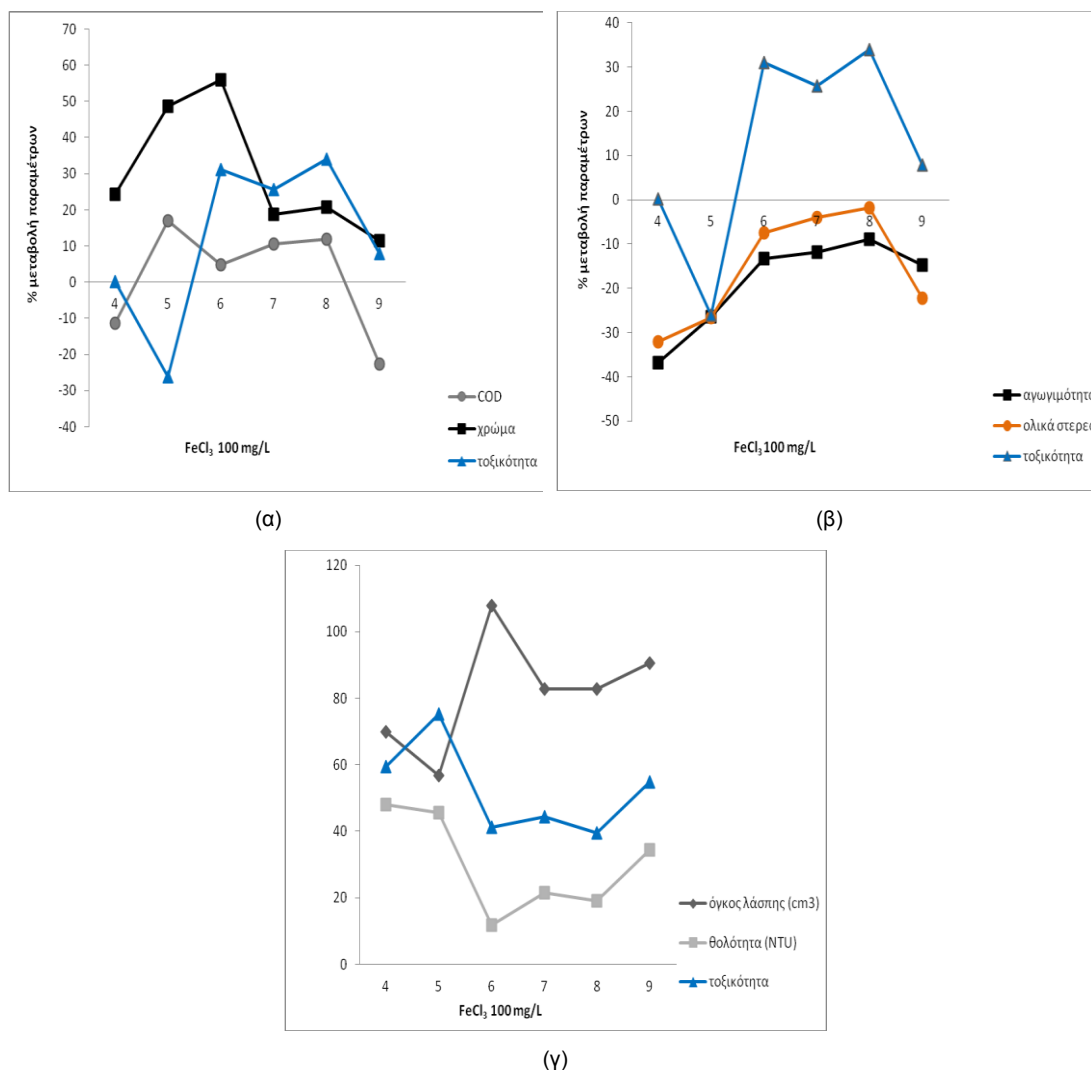
6.3.1. Συσχέτιση παραμέτρων και τοξικότητας

Ο τριχλωριούχος σίδηρος όσον αφορά στην ικανότητά του να μειώνει το χρώμα παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση του pH μέχρι την τιμή 6 και στη συνέχεια μείωση. Στο pH 6 παρουσιάζεται σημαντική αύξηση στην τιμή του COD, ενώ έχουμε τη μέγιστη μείωση χρώματος. Στις τιμές pH 7 και 8 υπάρχει σχετικά ανάλογη συμπεριφορά για την ικανότητα μείωσης του COD σε σχέση με την ικανότητά του για τη μείωση του χρώματος, ενώ στο pH 9 παρουσιάζεται μείωση και στα δύο. Η ικανότητα μείωσης της τοξικότητας παρουσιάζει ακριβώς την αντίθετη τάση από την ικανότητα μείωσης του COD, που σημαίνει ότι όταν το COD του κροκιδωμένου μίγματος αυξάνει σε σχέση με το αρχικό μίγμα τότε η τοξικότητα μειώνεται και το αντίθετο μέχρι το pH 7.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 23 (β) σε όλες τις τιμές pH καταγράφηκε αρνητική ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας και των ολικών στερεών σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Γίνεται

εύκολα εμφανές πως η ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας παρουσιάζει την ίδια τάση με την ικανότητα μείωσης των ολικών στερεών. Στις τιμές pH 6, 7 και 8 όπου καταγράφεται η μικρότερη αρνητική ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας και των ολικών στερεών παρουσιάζεται και η μέγιστη ικανότητα μείωσης τοξικότητας. Στο pH 9 παρατηρείται μείωση των ποσοστών και για τις τρεις παραμέτρους.

Για τον τριχλωριούχο σίδηρο καταγράφηκαν ομοιότητες στην παραγωγή λάσπης και στη θολότητα του δείγματος. Καθώς από το pH 5 αυξάνει ο όγκος της λάσπης η θολότητα μειώνεται, δίνοντας τη χαμηλότερη τιμή θολότητας για τη μέγιστη τιμή όγκου λάσπης στο pH 6. Στο pH 7 καθώς ο όγκος της λάσπης μειώνεται αυξάνεται η θολότητα του δείγματος, ενώ για περεταίρω αύξηση του pH οι τιμές παραμένουν περίπου σταθερές. Η τοξικότητα για το τριχλωριούχο σίδηρο παρατηρήθηκε να ακολουθεί τη θολότητα και τον όγκο λάσπης στα pH 6, 7 και 8. Στο pH 6 που καταγράφηκε ο μεγαλύτερος όγκος λάσπης και η χαμηλότερη τιμή θολότητας μειώθηκε και η τοξικότητα του δείγματος, ενώ μέχρι τη pH 8 παρέμεινε περίπου σταθερή. Στο pH 9 παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές και των τριών παραμέτρων.

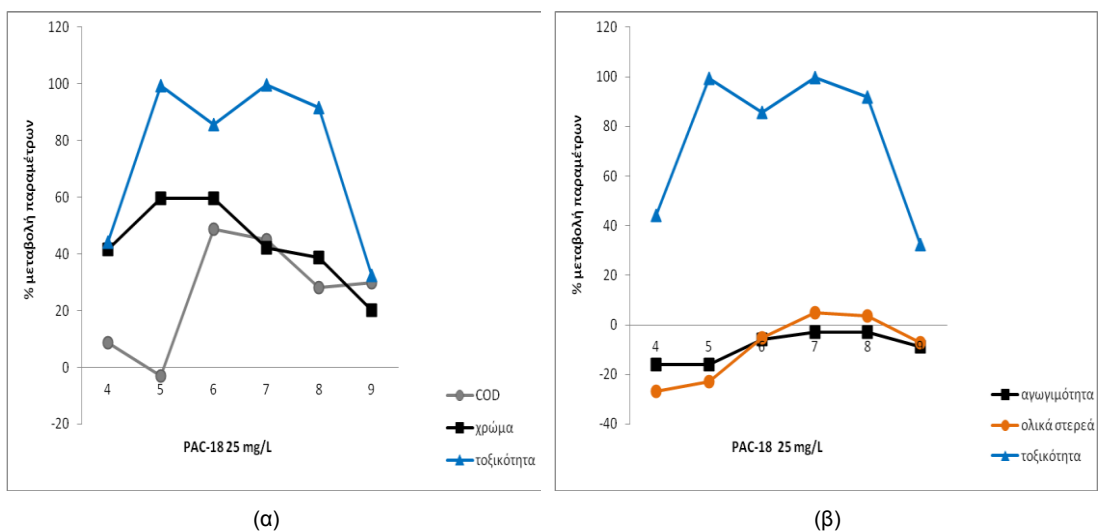


Σχήμα 23 – Ρύθμιση pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 (FeCl_3 100 mg/L) (α) % μεταβολή (μείωση) χρώματος, COD, τοξικότητας, (β) % μεταβολή (μείωση) αγωγιμότητας, ολικών στερεών, τοξικότητας, (γ) όγκος λάσπης, θολότητα και % τοξικότητα.

Το PAC-18 παρουσίασε αναλογία στην ικανότητα μείωσης COD και χρώματος για την περιοχή του pH 6-9. Η ικανότητα μείωσης της τοξικότητας παρέμεινε υψηλή στην περιοχή 5-8, ενώ παρουσίασε μείωση στα pH 4 και 9. Στις τιμές αυτές μειωμένη εμφανίστηκε και η ικανότητα ελάττωσης και των άλλων δύο παραμέτρων. Η ικανότητα μείωσης της τοξικότητας ήταν πολύ πιο σημαντική από τις άλλες δύο παραμέτρους στις υπόλοιπες τιμές pH.

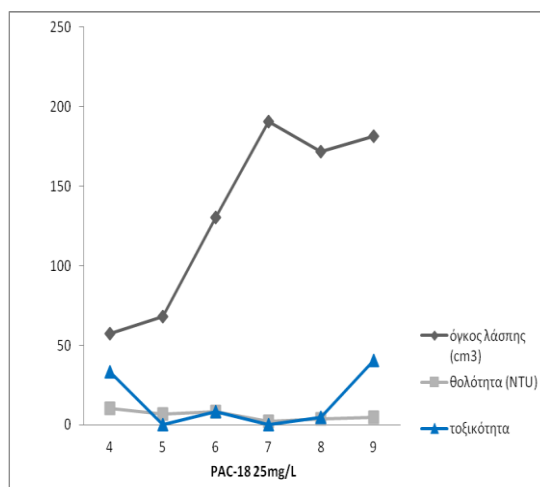
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 24 (β) σε όλες τις τιμές pH καταγράφηκε αρνητική ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας και των ολικών στερεών, εκτός από τις τιμές pH 6 και 7 για τις οποίες καταγράφηκε αύξηση της ικανότητας μείωσης των ολικών στερεών. Γίνεται πάλι εμφανές πως η ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας παρουσιάζει την ίδια τάση με την ικανότητα μείωσης των ολικών στερεών.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 24 (γ) στις τιμές του pH 5 έως 8 καθώς αυξάνει ο όγκος της λάσπης η θολότητα μειώνεται, δίνοντας τη χαμηλότερη τιμή για τη μέγιστη τιμή όγκου λάσπης στο pH 7. Στην περιοχή αυτή η τοξικότητα του δείγματος παραμένει κοντά στο μηδέν, ενώ στο pH 7 καταγράφηκε η μέγιστη ικανότητα μείωσης τοξικότητας.



(α)

(β)



(γ)

Σχήμα 24 – Ρύθμιση pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 για το PAC-18 στα 25 mg/L (α) % μεταβολή (μείωση) χρώματος, COD, τοξικότητας, (β) % μεταβολή (μείωση) αγωγιμότητας, ολικών στερεών και τοξικότητας, (γ) όγκος λάσπης, θολότητα και % τοξικότητα.

6.3.2. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων κροκίδωσης με ρύθμιση του pH

Οι μελανοϊδίνες έχουν ισοηλεκτρικό σημείο 2.5. ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως μείωση του pH του αποβλήτου με χρήση μόνο οξέως έχει οδηγήσει σε ελάττωση του χρώματος κατά 50%, αποδεικνύοντας πως ο αποχρωματισμός μπορεί μερικώς τουλάχιστον να αποδοθεί στην εξουδετέρωση του φορτίου. Υπογραμμίζεται με τον τρόπο αυτό και η σπουδαιότητα της ρύθμισης του pH του αποβλήτου ως παράμετρος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση των παραμέτρων της κροκίδωσης [Ryan et al., 2008].

Γίνεται σαφές ότι η κροκίδωση των αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα επηρεάζεται από τη ρύθμιση του pH για το PAC-18 καθώς η μέγιστη μείωση COD που καταγράφηκε ήταν 49% για pH 6 και η ελάχιστη 9% για pH 4, η μέγιστη μείωση χρώματος που καταγράφηκε ήταν 60% για pH 5 και 6 και η ελάχιστη 20% για pH 9 και η μέγιστη μείωση τοξικότητας που καταγράφηκε ήταν 100% για pH 5 και 7 και η ελάχιστη 32% για pH 9. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και για τον τριχλωριούχο σίδηρο. Η μέγιστη μείωση COD που καταγράφηκε ήταν 17% για pH 5 και η ελάχιστη 5% για pH 6, η μέγιστη μείωση χρώματος που καταγράφηκε ήταν 56% για pH 6 και η ελάχιστη 11% για pH 9 και η μέγιστη μείωση τοξικότητας που καταγράφηκε ήταν 34% για pH 7 και η ελάχιστη 0% για pH 4. Στην περίπτωση του τριχλωριούχου σιδήρου για τις τρεις αυτές παραμέτρους καταγράφηκαν και τιμές μεγαλύτερες από του αρχικού δείγματος. Αξιοσημείωτο είναι πως καταγράφηκε για το $FeCl_3$ πολύ χαμηλή τιμή pH (pH 4) και πολύ υψηλής τιμής pH (pH 9) για την απόδοση της κροκίδωσης. Για το PAC-18, το ίδιο συμπέρασμα δεν ήταν τόσο ξεκάθαρο. Παρόλα αυτά στις τιμές αυτές του pH επίσης παρουσίασε ακραία μειωμένη απόδοση σε κάποιες παραμέτρους. Με την αξιολόγηση των παραπάνω δεδομένων για όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα γενικά τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζονται στην περιοχή των τιμών 5, 6, 7 και 8.

Στα πειράματα ρύθμισης του pH το PAC-18 επέδειξε ανωτερότητα στην ικανότητα μείωσης όλων των παραμέτρων που εξετάστηκαν με βέλτιστο pH την τιμή 7 (μείωση COD 45%, χρώματος κατά 42%, θολότητας 96% και τοξικότητας 100%). Αυτό μπορεί να οφείλεται σε δύο λόγους: (1) μεγαλύτερη χημική συγγένεια του κατιόντος του αργιλίου στα σημεία αντίδρασης των οργανικών ενώσεων του αραιωμένου αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε, και (2) εκλεκτικότητα του μετάλλου του αργιλίου στην αντίδραση με τις λειτουργικές οργανικές ομάδες. Σύμφωνα με τους Vilge-Ritter et al. (1999) ο τριχλωριούχος σίδηρος είναι πιο αποδοτικός στην απομάκρυνση πολυυδροξυαρωματικών ενώσεων ενώ το χλωροθειικό πολυαργίλιο είναι πιο αποδοτικό στην απομάκρυνση των πολυσακχαριτών. Ενώ, σύμφωνα με τους Liang et al. (2010) οι λειτουργικές ομάδες των μελανοϊδινών είναι πιο επιδεκτικές στην απομάκρυνση από τα άλατα του σιδήρου σε σχέση με τα άλατα του αργιλίου. Το γεγονός αυτό ενισχύει την άποψη που καταγράφηκε στο προηγούμενη ενότητα της κροκίδωσης για την ύπαρξη στο απόβλητο και άλλων κλασμάτων πέρα των μελανοϊδινών όπως των «διαλυτών μικροβιακών προϊόντων» ή και πολυσακχαριτών ως προϊόντα της παραγωγής αποβλήτων από μονάδες παραγωγής ζύμης αρτοποιίας με χρήση μελάσας ως πρώτη ύλη.

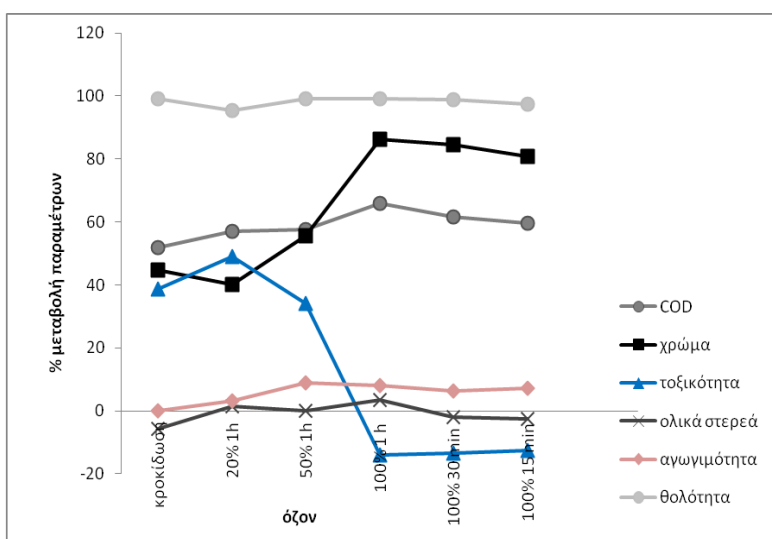
6.4 Επεξεργασία με όζον των κροκιδωμένων αποβλήτων

Εφόσον κατά την κροκίδωση των μιγμάτων αποβλήτων δεν παρατηρήθηκε πλήρης αποχρωματισμός των δειγμάτων και απομάκρυνση του οργανικού φορτίου αλλά και για τη μελέτη της τοξικότητας του αποβλήτου μετά την οξειδωση με όζον, μελετήθηκε η περαιτέρω επεξεργασία με τη χρήση όζοντος. Για το σκοπό αυτό, μίγμα αστικού αποβλήτου και αποβλήτου μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας 10% v/v υπέστη κροκίδωση στις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από την προηγούμενη ενότητα, δηλαδή με 25 mg PAC-18 με ρύθμιση του pH στην τιμή 7. Το υπερκείμενο υγρό της κροκίδωσης υποβλήθηκε σε οζονισμό.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα οξειδωσης του υπερκείμενου υγρού με όζον σε διάφορες δόσεις όζοντος 20%, 50% και 100% για 1 h. Η δοσολογία 100% ήταν η μέγιστη δυνατή της συσκευής παραγωγής όζοντος (25mg O₃/min). Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου αντίδρασης 15 min, 30 min και 60 min στις παραμέτρους του μίγματος, για δόση όζοντος 100%. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου της αντίδρασης με όζον καθώς και της δόσης του στις παραμέτρους του κροκιδωμένου υγρού αποβλήτου: pH, θολότητα, χρώμα (απορρόφηση στα 254 nm), COD, τοξικότητα, αγωγιμότητα και ολικά στερεά

Η τιμή του pH του αρχικού μίγματος μειώθηκε από 7,62 σε 6,57 μετά την κροκίδωση, ενώ παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της τιμής του pH του μίγματος μετά τον οζονισμό. Η τιμή του pH με αύξηση της δόσης του όζοντος παρουσίασε μικρή μείωση από 7,98 σε 7,16 και με αύξηση του χρόνου επαφής επίσης μικρή μείωση από 7,44 σε 7,16. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν πως κατά τον οζονισμό το pH δεν μεταβάλλεται σημαντικά.

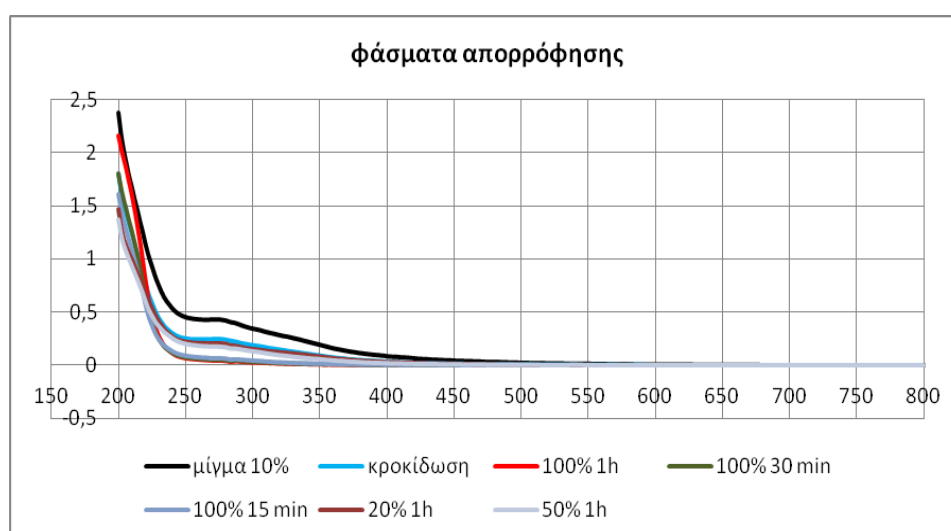
Τα αποτελέσματα κατά την επεξεργασία του κροκιδωμένου μίγματος με όζον παρουσιάζονται στο Σχήμα 25, για εφαρμογή όζοντος 20% για 1h, 50% για 1 h, 100% για 1h, 100% για 30 min και τέλος για 100% για 15 min. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 25, η ικανότητα μείωσης της θολότητας των δειγμάτων παρέμεινε υψηλή για όλες τις συνθήκες εφαρμογής όζοντος (99%). Μικρή μείωση καταγράφηκε για τη δόση όζοντος 20% και 100% για 15 min στο 95% και 97%, αντίστοιχα.



Σχήμα 25 – Μελέτη της % μεταβολής (μείωση) χρώματος, COD, τοξικότητας, αγωγιμότητας, ολικών στερεών και θολότητας με την εφαρμογή όζοντος 20% για 1 h, 50% για 1 h, 100% για 1 h, 100% για 30 min και 100% για 15 min, σε σχέση με τις αντίστοιχες παραμέτρους του κροκιδωμένου μίγματος.

Το χρώμα αποτελεί τον παράγοντα με την πιο εμφανή αύξηση της ικανότητας μείωσης σε σχέση και με το αρχικό μίγμα και σε σχέση με το κροκιδωμένο δείγμα και προσδιορίστηκε μετρώντας την απορρόφηση στα 254 nm. Με αύξηση της δόσης όζοντος από 20% στο 100% καταγράφηκε αύξηση στην ικανότητα αποχρωματισμού από 45% στο 86%. Σημειώνεται πως με εφαρμογή όζοντος 20% καταγράφηκε μικρή μείωση της ικανότητας μείωσης χρώματος σε σχέση με το κροκιδωμένο μίγμα από 45 σε 40%. Όπως φαίνεται αυτή η δόση όζοντος όχι μόνο δεν είναι ικανή να οδηγήσει σε μείωση του χρώματος σε σχέση με το κροκιδωμένο δείγμα αλλά η οξειδωση οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων που επίσης συνεισφέρουν σε μικρό ποσοστό στο χρώμα. Για εφαρμογή όζοντος 100%, με αύξηση του χρόνου επαφής από 15 min σε 1 h, καταγράφηκε μικρή αύξηση από 81% σε 86% της ικανότητας αποχρωματισμού. Αξιοσημείωτο είναι πως ο αποχρωματισμός των δειγμάτων λάμβανε χώρα μέσα στα πρώτα 10 min χρόνου αντίδρασης του όζοντος με το δείγμα μέσα στον αντιδραστήρα, ενώ μετά το τέλος της αντίδρασης και κατά την παραμονή του δείγματος για μικρό χρονικό διάστημα (εντός μισής ώρας) παρατηρήθηκε μικρή ανάκτηση του χρώματος.

Από τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού φαίνεται με σαφήνεια η μείωση του χρώματος που έλαβε χώρα για όλες τις δόσεις όζοντος και του χρόνους εφαρμογής, σε σχέση με το αρχικό μίγμα και το κροκιδωμένο δείγμα. Παρατηρήθηκε μικρή ή αμελητέα αλλαγή στην απορρόφηση ή τη μορφή του φάσματος στην περιοχή του ορατού, με μονότονη μείωση της απορρόφησης μετά τα 300 nm, που υποδηλώνει την ανοργανοποίηση των δειγμάτων. Στα 270 nm παρατηρείται η χαρακτηριστική απορρόφηση των φαινολών η οποία δεν παρατηρείται στα δείγματα για τα οποία καταγράφηκε η μεγαλύτερη μείωση χρώματος δηλαδή για όζον 100% σε όλους τους χρόνους επαφής. Σημειώθηκε μεγάλη απορρόφηση κάτω από τα 235 nm, χαρακτηριστικό της παρουσίας ιόντων αζώτου [Naffrechoux et al., 2000].



Σχήμα 26 – Φάσματα απορρόφησης 200-800 nm αρχικού μίγματος, κροκιδωμένου δείγματος και όλες τις δόσεις όζοντος και χρόνους επαφής.

Επιπλέον, κατά την επεξεργασία με όζον παρατηρήθηκε αύξηση της ικανότητας μείωσης του COD. Η αύξηση ακολούθησε την αύξηση της δόσης με εύρος από 57% έως 66%, αλλά

και την αύξηση του χρόνου αντίδρασης για σταθερή δόση με εύρος από 60% έως 66%. Για 100% δόση και 1 h χρόνο επαφής καταγράφηκε τιμή COD 873 mg/L, για 30 min χρόνο επαφής 983 mg/L και για 15 min χρόνο επαφής 1038 mg/L.

Η ικανότητα μείωσης αγωγιμότητας αυξήθηκε με τη δόση και παρέμεινε περίπου σταθερή με το χρόνο επαφής, ενώ η ικανότητα μείωσης ολικών στερεών έδειξε μεν αύξηση με τη δόση αλλά και αύξηση με το χρόνο επαφής. Σε χρόνους αντίδρασης 15 και 30 min όζοντος 100% καταγράφηκε αρνητική ικανότητα που σημαίνει αύξηση των ολικών στερεών σε σχέση με το αρχικό μίγμα.

Η τοξικότητα αποτέλεσε τον παράγοντα με την πιο εμφανή ελάττωση της ικανότητας μείωσης σε σχέση και με το αρχικό μίγμα και σε σχέση με το κροκιδωμένο δείγμα. Η ικανότητα μείωσης της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό μίγμα αποβλήτων παρουσίασε αύξηση 49% μόνο για τη δόση όζοντος 20% για εφαρμογή 1 h. Για τη δόση 50% για 1 h παρουσίασε μικρή μείωση στο 34%, ενώ για όλους του χρόνους επαφής 100% όζοντος, καταγράφηκε αρνητική ικανότητα μείωσης της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό μίγμα, που σημαίνει πως αυξήθηκε η τοξικότητα των δειγμάτων. Η τοξικότητα φάνηκε να εξαρτάται από τη δόση αλλά όχι από το χρόνο επαφής. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται πιθανώς να οφείλονται στο ότι το όζον επιδρά σε κάποιες ουσίες που τις διασπά σχηματίζοντας έτσι παραπροϊόντα που σε χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος μειώνουν ή διατηρούν σταθερή την τοξικότητα του δείγματος, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις όζοντος τα προϊόντα της οξειδωσης είναι τέτοιας χημικής σύστασης και συγκέντρωσης που οδηγούν σε αύξηση της τοξικότητας. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα της τοξικότητας στο αρχικό μίγμα αποβλήτων, στο κροκιδωμένο δείγμα αλλά και στα δείγματα που υπέστησαν οζονισμό. Με εφαρμογή της δόσης όζοντος 100% παρατηρήθηκε μεν αυξημένη ικανότητα μείωσης της θολότητας και του χρώματος και αυξήθηκε η ικανότητα μείωσης του COD αλλά η τοξικότητα των δειγμάτων αυξήθηκε σε υψηλά επίπεδα.

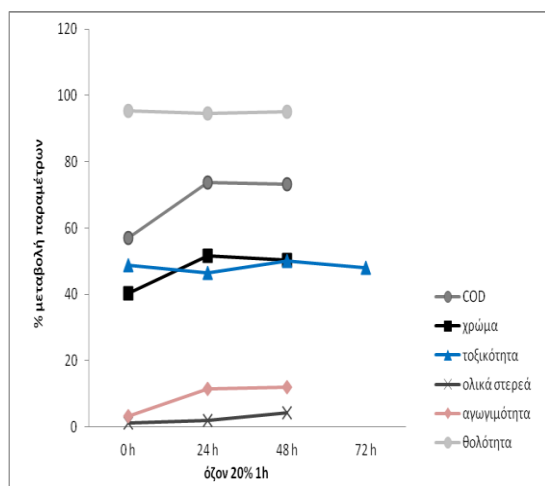
Πίνακας 7 - % μείωση φωταύγειας του V. Fischeri μετά από 5 min, 15 min και 30 min έκθεσης στο αρχικό μίγμα αποβλήτων, στα κροκιδωμένο δείγμα και στα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με όζον.

Τοξικότητα (% μείωση φωταύγειας)			
Δείγμα	5 min	15 min	30 min
μίγμα 10%	81,5	79,4	74,3
PAC-18 25 mg/L pH7	49,9	26,3	-18,3
20% 1h	41,7	22,7	-12,6
50% 1h	53,6	64,2	42,8
100% 1h	92,8	95,4	95,9
100% 30min	92,4	95,6	95,8
100% 15min	91,8	95,2	95,0

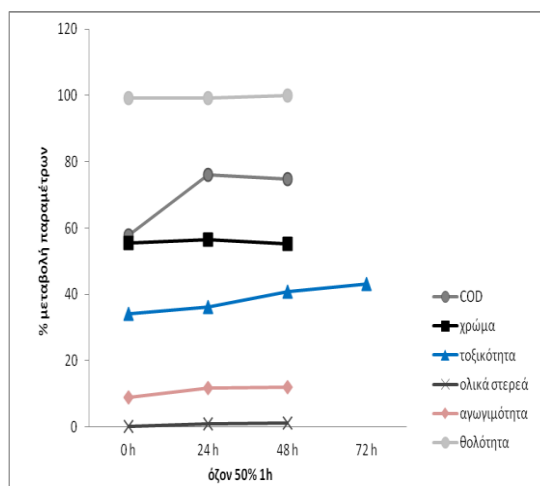
6.4.1. Μέτρηση των παραμέτρων μετά 24, 48 και 72 h.

Μελετήθηκε η τοξικότητα των δειγμάτων μετά την πάροδο 24, 48 και 72 h από τον οζονισμό για τη διερεύνηση της μεταβολής της τοξικότητας αλλά και των υπολοίπων παραμέτρων με την πάροδο του χρόνου δεδομένης της ύπαρξης ασταθών παραπροϊόντων στα δείγματα που δημιουργήθηκαν κατά τον οζονισμό. Η μέτρηση των παραμέτρων συνεχίστηκε για 24 και 48h μετά τον οζονισμό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο Σχήμα 27. Η ικανότητα μείωσης της θολότητας παρέμεινε περίπου σταθερή για όλες τις συνθήκες οζονισμού, ενώ η ικανότητα μείωσης χρώματος παρέμεινε περίπου σταθερή εκτός από τη δόση 20% για την οποία καταγράφηκε αύξηση στις 24 h. Η αύξηση αυτή παρουσίασε μικρή μείωση στις 48 h. Η ικανότητα μείωσης των ολικών στερεών παρουσίασε για όλα τα δείγματα μικρή αύξηση στις 48 h, ενώ η ικανότητα μείωσης της αγωγιμότητας μετά από 24 h.

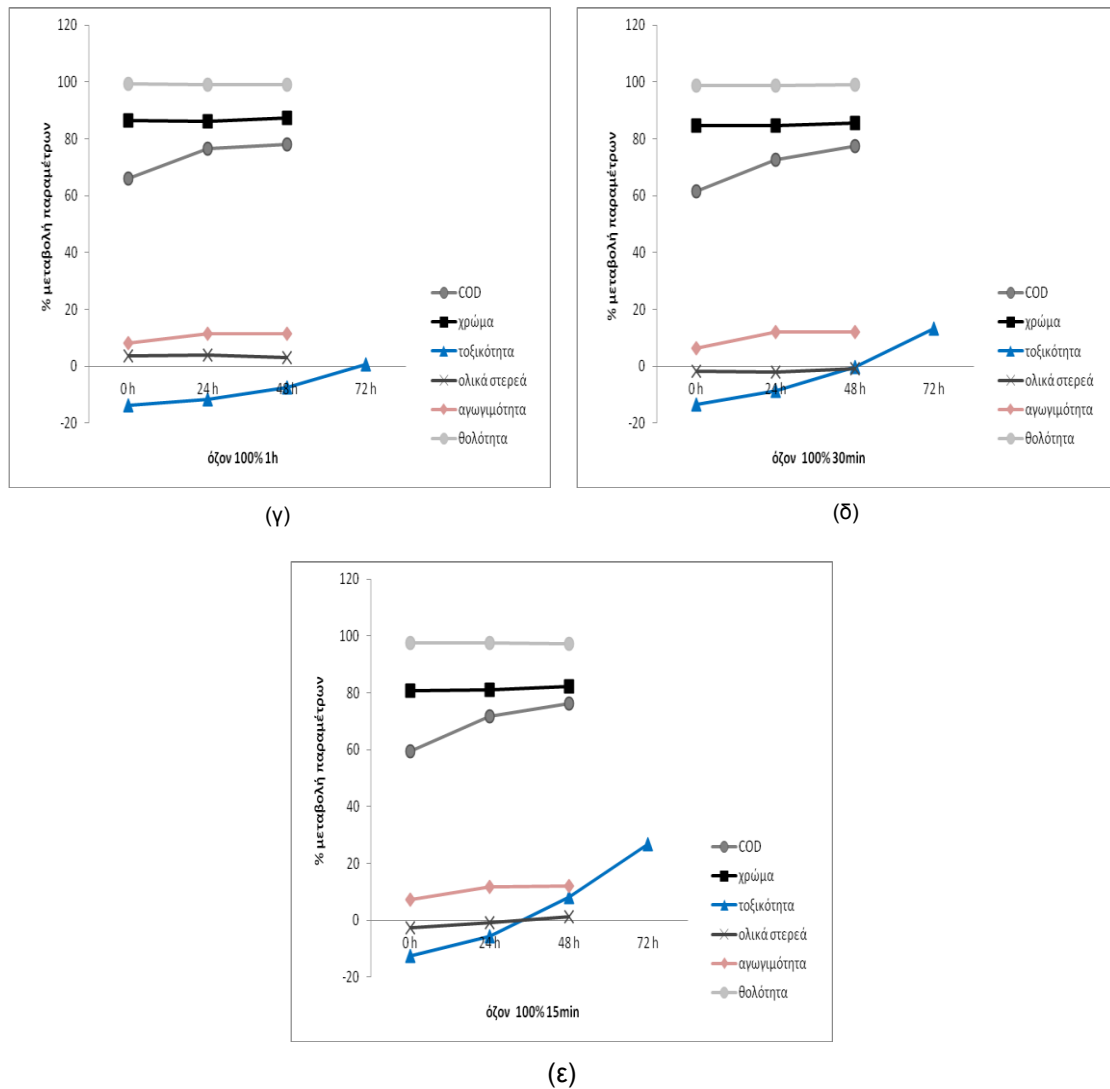
Η ικανότητα μείωσης του COD βελτιώθηκε με την πάροδο του χρόνου και παρουσίασε αύξηση για όλα τα δείγματα στις 24 h η οποία παρέμεινε περίπου σταθερή εκτός από τα δείγματα που κατεργάστηκα με όζον 100% για 30 και 15 min. Για τα δείγματα αυτά καταγράφηκε περαιτέρω σημαντική αύξηση στην ικανότητα μείωσης του οργανικού φορτίου και στις 48 h.



(α)

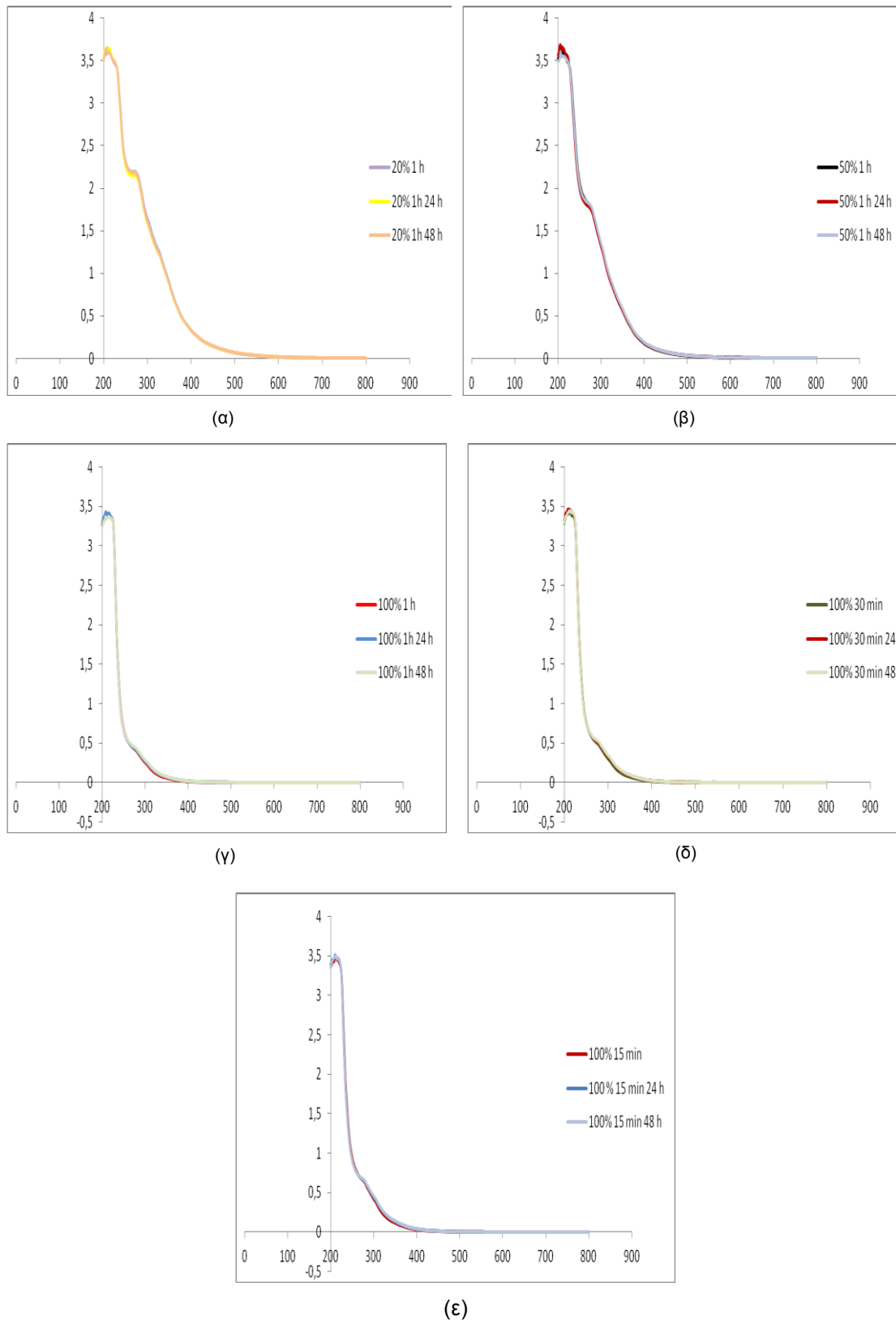


(β)



Σχήμα 27 – Μελέτη της % μεταβολής (μείωση) παραμέτρων 0, 24, 48 και 72 h μετά την εφαρμογή όζοντος.

Από τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού φαίνεται η σταθερότητα με μικρές διακυμάνσεις στη μείωση του χρώματος που έλαβε χώρα για όλες τις δόσεις όζοντος και του χρόνου εφαρμογής. Στα 270 nm παρατηρείται η χαρακτηριστική απορρόφηση των φαινολών η οποία μειώνεται σημαντικά στα δείγματα για τα οποία καταγράφηκε η μεγαλύτερη μείωση χρώματος δηλαδή για όζον 100% σε όλους τους χρόνους επαφής. Τα φάσματα με τα πιο βελτιωμένα χαρακτηριστικά ήταν αυτά που αντιστοιχούσαν στη δόση όζοντος 100%. Επίσης καταγράφηκε μέσω των φασμάτων και η βελτίωση της απόδοσης του οζονισμού με το χρόνο, λαμβάνοντας φάσματα με πιο βελτιωμένα χαρακτηριστικά για χρόνο εφαρμογής όζοντος 1 h.



Σχήμα 28– Φάσματα απορρόφησης (α) 20% όζον για χρόνο επαφής 1h (0, 24, 48 h), (β) 50% όζον για χρόνο επαφής 1h (0, 24, 48 h), (γ) 100% όζον για χρόνο επαφής 1h (0, 24, 48 h), (δ) 100% όζον για χρόνο επαφής 30min (0, 24, 48 h), (ε) 100% όζον για χρόνο επαφής 15min (0, 24, 48 h).

Η τοξικότητα για το δείγμα στο οποίο εφαρμόστηκε όζον 20% παρουσίασε μικρή διακύμανση με την πάροδο του χρόνου, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα καταγράφηκε αύξηση

της ικανότητας απομάκρυνσης της τοξικότητας με την αύξηση του χρόνου. Αξιοσημείωτο είναι ότι για το δείγμα που εφαρμόστηκε 100% όζον για 30min καταγράφηκε θετική ικανότητα μείωσης τοξικότητας στις 72 h, ενώ για το δείγμα με την ίδια δόση αλλά εφαρμογή όζοντος 15 min καταγράφηκε θετική ικανότητα μείωσης τοξικότητας από τις 48 h μετά τον οζονισμό. Στα δείγματα αυτά δηλαδή καταγράφηκε μείωση της τοξικότητας σε σχέση με την τοξικότητα που προσδιορίστηκε ακριβώς μετά τον οζονισμό (χρόνος μηδέν).

Πίνακας 8 - % μείωση φωταύγειας του V. Fischeri μετά από 5min, 15 min και 30 min έκθεσης στο αρχικό μίγμα αποβλήτων, στα κροκιδωμένο δείγμα και στα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με όζον. Εξέταση της τοξικότητας των δειγμάτων 0, 24, 48 και 72 h μετά τον οζονισμό.

Δείγμα	Τοξικότητα (% μείωση φωταύγειας)			Δείγμα	Τοξικότητα (% μείωση φωταύγειας)		
	24 h				48 h		
	5 min	15 min	30 min		5 min	15 min	30 min
μίγμα 10%	81,5	79,4	74,3				
PAC-18 25 mg/L pH7	49,9	26,3	-18,3				
20% 1h	43,7	25,1	-15,2	20% 1h	40,7	10,2	-22,7
50% 1h	52,1	60,3	38,1	50% 1h	48,3	52,2	25,7
100% 1h	91,1	93,2	93,1	100% 1h	87,6	91,4	93,2
100% 30min	88,5	91,8	92,1	100% 30min	81,7	88,1	89,8
100% 15min	86,2	89,2	88,9	100% 15min	74,9	81,4	83,0
	72h						
20% 1h	42,3	20,2	-23,8				
50% 1h	46,3	48,6	22,1				
100% 1h	81,0	86,3	88,6				
100% 30min	70,8	80,3	82,7				
100% 15min	59,8	69,9	71,7				

6.4.2. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων οζονισμού

Ενώσεις ικανές να οξειδωθούν με την εφαρμογή όζοντος είναι ενώσεις που φέρουν διπλού δεσμού άνθρακα άνθρακα, που φέρουν συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες (όπως – OH, –CH₃, –OCH₃), αλλά και άτομα με αρνητικό φορτίο (N, P, O, S, πυρηνόφιλος άνθρακας). Ο οζονισμός συνήθως οδηγεί στην παραγωγή οξυγονούχων οργανικών προϊόντων και μικρού μοριακού βάρους οργανικά οξέα, προϊόντα που είναι σχετικά εύκολο να βιοαποικοδομηθούν. Η οξειδωση των φαινολών σε υδατικά διαλύματα από το όζον ή τις ρίζες υδροξυλίου

καταλήγει στο σχηματισμό οξαλικού και μυρμηκικού οξέως [Naffrechox et al., 2000, Sangave et al., 2007].

Το γεγονός πως το pH σε όλες τις συνθήκες του οζονισμού στην παρούσα εργασία δεν μειώθηκε σημαντικά, υποδηλώνει τη μη παραγωγή σε σημαντικό ποσοστό των όξινων βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων για την μία ώρα χρόνου αντίδρασης που μελετήθηκε. Η μικρή μείωση του pH που καταγράφηκε με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης αλλά και η μη μείωση του pH κάτω από την τιμή 7 έρχεται σε συμφωνία με άλλες εργασίες [Sangave et al., 2007]. Τέλος η αύξηση του pH που καταγράφηκε από το κροκιδωμένο δείγμα 6,57 σε 7.98 με δόση 20% όζοντος με χρόνο επαφής 1 h, μπορεί επίσης να αποδοθεί στη συσσώρευση του διπτανθρακικού (από την ανοργανοποίηση του οργανικού φορτίου με την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα που οδηγεί στη μετατόπιση της ισορροπίας οξέως-βάσεως προς το HCO_3^-) [Sangave et al., 2007].

Σε βασικό pH τα ιόντα υδροξυλίου καταλύουν την αποικοδόμηση του όζοντος για την παραγωγή του μη εκλεκτικού υδροξυλίου (το οποίο είναι πιο ισχυρό οξειδωτικό από το όζον), ενώ σε όξινο pH κυριαρχούν μηχανισμοί απευθείας αντίδρασης του όζοντος. Παρόλα αυτά η οξείδωση και με τις δύο περιπτώσεις είναι δυνατόν να περιοριστεί είτε από την παρουσία ενώσεων ανθεκτικών στην οξείδωση από μοριακό οξυγόνο είτε από την παρουσία δεσμευτών ιόντων υδροξυλίου. Οι δεσμευτές υδροξυλίου ανταγωνίζονται με τις χρωμοφόρες οργανικές ενώσεις για τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται στο απόβλητο. Σε άλλη εργασία σε πειράματα που διενεργήθηκαν σε τιμές pH κάτω από 11 θεωρήθηκε πιο πιθανή η αντίδραση των ιόντων του υδροξυλίου με τους δεσμευτές παρά με τις χρωμοφόρες οργανικές ενώσεις και θεωρήθηκε σημαντική η αύξηση του pH σε πιο βασικές τιμές για την επίτευξη της συνεισφοράς των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου στη μείωση του χρώματος [Coca et al., 2005].

Τα τελικά προϊόντα της απευθείας αντίδρασης με όζον είναι συνήθως καρβοξυλικά οξέα και αλδεΐδες, ενώ ανθρακικές ρίζες συσσωρεύονται στο νερό ως αποτέλεσμα την ανοργανοποίησης των οργανικών ενώσεων σε βασικό pH. Τα απόβλητα των αποστακτηρίων περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις όξινης ανθρακικής ρίζας η οποία δρα ως δεσμευτής του υδροξυλίου, παρεμποδίζοντας την αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με το οργανικό φορτίο [Sangave et al., 2007]. Ως αποτέλεσμα το υδροξύλιο που παράγεται από τη διάσπαση του όζοντος δεν είναι πιθανόν να συμμετάσχει στη μείωση του COD, ειδικά σε μεγάλους χρόνους εφαρμογής όζοντος. Από την άλλη η τιμή του pH επηρεάζει το είδος και τη συγκέντρωση και του ανόργανου άνθρακα στα δείγματα. Πάνω από τιμή pH 10.3 κυριαρχούν οι ανθρακικές ρίζες σε σχέση με τις όξινες ανθρακικές, ενώ οι πρώτες θεωρούνται πιο ισχυροί δεσμευτές [Coca et al., 2005].

Τα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα έχουν υψηλή αλκαλικότητα (περίπου 9000 mg/L ως CaCO_3) εξαιτίας της παρουσίας όξινων ανθρακικών ριζών, το είδος των ανθρακικών που υπερισχύει στο pH των αποβλήτων αυτών. Περιέχουν επίσης και άλλα ανόργανα ιόντα όπως θειικά, χλωρικά και αμμώνιο των οποίων η ικανότητα δέσμευσης δεν έχει αποσαφηνιστεί ακόμα. Τα ιόντα αυτά έχουν μεγαλύτερους χρόνους για αντίδραση με τα ιόντα υδροξυλίου ενώ η ικανότητα δέσμευσης θεωρείται απίθανη δεν μπορεί όμως και να

αγνοηθεί. Επίσης είναι πιθανό το αμμώνιο να ανταγωνίζεται τις χρωμοφόρες οργανικές ενώσεις για την αντίδραση με όζον [Coca et al., 2005].

Η μείωση στην απορρόφηση των δειγμάτων στα 254 nm μετά τον οζονισμό υποδηλώνει τη διάσπαση χρωμοφόρων οργανικών ενώσεων. Ο οζονισμός εμφανίστηκε ως αποδοτικός στην αντιμετώπιση της παρουσίας των χρωμοφόρων κλασμάτων του αποβλήτου, οδηγώντας σε αύξηση της ικανότητας μείωσης χρώματος με μέγιστο ποσοστό 86% να καταγράφεται για δόση όζοντος 100% και χρόνο εφαρμογής 1 h. Η χρήση του όζοντος για τη μείωση του χρώματος από απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα έχει επιβεβαιωθεί και σε άλλες εργασίες [Savange et. al., 2007]. Αξιοσημείωτο είναι πως ο αποχρωματισμός των δειγμάτων λάμβανε χώρα μέσα στα πρώτα 10 min χρόνου αντίδρασης του όζοντος με το δείγμα μέσα στον αντιδραστήρα, ενώ μετά το τέλος της αντίδρασης και κατά την παραμονή του δείγματος για μικρό χρονικό διάστημα (εντός μισής ώρας) παρατηρήθηκε μικρή ανάκτηση του χρώματος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τον επανασηματισμό του κλάσματος των μελανοϊδινών.

Για εφαρμογή όζοντος 100%, με αύξηση του χρόνου επαφής από 15 min σε 1 h, καταγράφηκε μικρή αύξηση από 81% σε 86% της ικανότητας αποχρωματισμού. Το γεγονός της μικρής αύξησης της ικανότητας μείωσης του χρώματος μετά τα 15 min εφαρμογής όζοντος υποδηλώνει πως οι λειτουργικές ομάδες που προσδίδουν το χρώμα έχουν απομακρυνθεί σε σημαντικό βαθμό (81%) τα πρώτα δεκαπέντε λεπτά και παραμένουν λίγες πια διαθέσιμες θέσεις για άμεση αντίδραση των χρωστικών [Coca et al., 2007]. Όταν η συγκέντρωση των λειτουργικών ομάδων που ευθύνονται για το χρώμα έχει μειωθεί σε σημαντικό βαθμό κυριαρχούν πια πολύ λίγες θέσεις για άμεση αντίδραση με το όζον και είναι πιο πιθανή η κυριαρχία των έμμεσων μηχανισμών.

Σε κάθε περίπτωση η ικανότητα μείωσης του COD που καταγράφηκε ήταν σημαντικά χαμηλότερη από την ικανότητα μείωσης του χρώματος, με μέγιστο ποσοστό μείωσης COD 66% και μέγιστο ποσοστό μείωσης χρώματος 86%, για 100% δόση όζοντος και 1 h εφαρμογής. Σύμφωνα με τους Coca et al. (2005), ο μηχανισμός δράσης των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου δεν συνεισφέρει στη μείωση του χρώματος όσο στη μείωση του COD, ενώ η άμεση αντίδραση του όζοντος με τις χρωμοφόρες αρωματικές ενώσεις αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό για τη μείωση του χρώματος.

Η μικρή αύξηση στην ικανότητα μείωσης του COD που καταγράφηκε στην παρούσα εργασία με την πάροδο του χρόνου και την αύξηση της δόσης υποστηρίζει την υπόθεση της απευθείας αντίδρασης με όζον. Η μικρή μείωση του pH που καταγράφηκε με την αύξηση της δόσης και την αύξηση του χρόνου επαφής, δηλώνει το σχηματισμό των οργανικών οξέων ως προϊόντα της άμεσης αντίδρασης του οργανικού φορτίου με το όζον, σε μικρό όμως ποσοστό. Τα προϊόντα αυτά πιθανόν να μη συνεισφέρουν στη μείωση του COD με συνέπεια η αύξηση της δόσης και του χρόνου να μη συνοδεύονται με ανάλογη αύξηση στην ικανότητα μείωσης του COD.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι απαιτείται η μέγιστη δόση όζοντος 100% (25mg/min) στο μέγιστο χρόνο αντίδρασης (1 h) για να πετύχουμε τα καλύτερα

δυνατά αποτελέσματα στη μείωση των παραμέτρων εκτός της τοξικότητας. Όπως περιγράφηκε παραπάνω, σ' αυτές τις συνθήκες είναι εμφανής ο αποχρωματισμός του υγρού στο μεγαλύτερο βαθμό (86%) με αύξηση σε σχέση με την κροκιδωση κατά 41%. Επίσης στις συνθήκες αυτές καταγράφηκε και η χαμηλότερη τιμή οργανικού φορτίου (COD= 873 mg/L) με 66% μείωση σε σχέση με το αρχικό μίγμα αυξάνοντας την απόδοση σε σχέση με την κροκιδωση κατά 14%. Τέλος με την πάροδο του χρόνου (48 h) καταγράφηκε περαιτέρω σημαντική βελτίωση του ποσοστού μείωσης του COD στο 78% και μικρή αύξηση στο ποσοστό μείωσης χρώματος στο 87%. Για τις συνθήκες αυτές όμως καταγράφηκαν τα μεγαλύτερα ποσοστά τοξικότητας 92,8% αυξημένα κατά 14% σε σχέση με το αρχικό μίγμα και κατά 46% σε σχέση με την κροκιδωση. Βέβαια, με την πάροδο του χρόνου βελτιώθηκε η τοξικότητα του δείγματος παρουσιάζοντας μόνο 1% αύξηση σε σχέση με το αρχικό μίγμα αλλά και πάλι με υψηλότερο ποσοστό σε σχέση με το κροκιδωμένο δείγμα.

Τα αποτελέσματα δείχνουν πως ο μηχανισμός της άμεσης οξειδωσης κυριαρχεί σε σχέση με την οξειδωση μέσω των ελευθέρων ριζών στα πρώτα στάδια του οζονισμού όταν χρωμοφόρες οργανικές ενώσεις υπάρχουν στο δείγμα σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αυτές δέχονται άμεσα «επίθεση» από το όζον μέσω πολύ γρήγορων αντιδράσεων, πολύ πιθανόν με ταυτόχρονο σχηματισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Μπορεί κανείς να υποθέσει πως στο δεύτερο στάδιο όταν έχουν ελαχιστοποιηθεί οι θέσεις για άμεση αντίδραση με το όζον, κυριαρχεί η οξειδωση μέσω των ελευθέρων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες όμως είναι δυνατόν να δεσμευτούν από όξινα ανθρακικά ιόντα που πιθανόν βρίσκονται στα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα. Βέβαια αυτού του είδους τα απόβλητα είναι τόσο πολύπλοκα μίγματα που μπορεί και άλλες ενώσεις να ανταγωνίζονται τις χρωμοφόρες ενώσεις για το όζον και τις ελεύθερες ρίζες παρεμποδίζοντας την μείωση των επιπέδων του COD και της τοξικότητας ή και αυξάνοντας τα επίπεδα του COD και της τοξικότητας.

6.4.3. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων οζονισμού με βάση την τοξικότητα

Τα καλύτερα αποτελέσματα για τον οζονισμό όσον αφορά στην τοξικότητα καταγράφηκαν για τη δόση όζοντος 20% για την οποία καταγράφηκε μείωση της τοξικότητας και σε σχέση με το αρχικό μίγμα (κατά 49%) και το κροκιδωμένο δείγμα (κατά 10%). Για τη δόση αυτή όμως καταγράφηκαν τα χαμηλότερα ποσοστά μείωσης και του COD (57%) και του χρώματος (40%) σε σχέση με το αρχικό μίγμα. Η μείωση τοξικότητας που επιτεύχθηκε στο 20% όζον δείχνει ότι για τη δόση αυτή οι μακριές αλυσίδες των χημικών ενώσεων έχουν σπάσει με αποτέλεσμα τη μικρή μείωση της τοξικότητας. Με εφαρμογή όμως μεγαλύτερης δόσης η εμφάνιση παραπροϊόντων οδήγησε σε αύξηση της τοξικότητας των δειγμάτων αφού παρήχθησαν προϊόντα οξειδωσης πιο τοξικά από τις μητρικές ενώσεις. Με την πάροδο του χρόνου (48 και 72 h μετά τον οζονισμό) κάποιο ποσοστό αυτών συνεχίζει να οξειδώνεται με αποτέλεσμα τη βελτίωση της τοξικότητας των δειγμάτων. Για δόση όζοντος 100% και εφαρμογή 15 min σημειώθηκε σημαντική βελτίωση της τοξικότητας των δειγμάτων μετά από 48 h από τον οζονισμό. Καταγράφηκε μείωση της τοξικότητας των δειγμάτων κατά 8% στις 48 h και κατά 27% στις 72 h σε σχέση με το αρχικό μίγμα, αλλά και πάλι η τοξικότητα παρέμεινε υψηλότερη

από αυτή του κροκιδωμένου δείγματος. Είναι σημαντικό επίσης να σημειωθεί πως ο χρόνος εφαρμογής του όζοντος πρέπει να διατηρείται σε όσο το δυνατό χαμηλά επίπεδα διότι το κόστος του οζονισμού είναι υψηλό [Sangave et al., 2007].

Κατά τον οζονισμό επιτυγχάνεται η μεταμόρφωση ενώσεων ή η παραγωγή νέων προϊόντων αναμενόμενα για την τεχνολογία αυτή ενώ αποικοδομεί τις οργανικές ενώσεις σε περιορισμένο βαθμό. Προϊόντα οζονισμού όπως οι αλδεΐδες με ανθρακική αλυσίδα < C7 είναι πιο τοξικές από τα αντίστοιχα οργανικά οξέα στο V. Fischeri. Τα τελευταία είναι πιο τοξικά από τα οξέα με ανθρακική αλυσίδα < C7. Η αύξηση στην τοξικότητα φαίνεται να προκαλείται από μόρια με ανθρακική αλυσίδα και πολικότητα κοντά στην αλδεΐδη με 14 άνθρακες, που είναι γνωστή ως λουσιφερίνη [Chou and Hee, 1992]. Η αύξηση της τοξικότητας ενισχύει την ανάγκη για την μελλοντική αναγνώριση των προϊόντων αυτών και την αξιολόγηση της τοξικότητάς τους.

Η τοξικότητα των οζονισμένων δειγμάτων εξαρτήθηκε κυρίως από τη δόση του όζοντος και δευτερευόντως από το χρόνο έκθεσης. Με αύξηση του χρόνου επαφής καταγράφηκε μικρή σχετικά αύξηση της τοξικότητας. Γενικά τα αποτελέσματα της μελέτης της τοξικότητας στην παρούσα εργασία κατέδειξαν την παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων ικανών να μειώνουν τη φωταύγεια του βακτηρίου που μελετήθηκε. Τα ενδιάμεσα αυτά εξαρτώνται από τις συνθήκες οζονισμού. Επιπρόσθετα, μόνο οι χαμηλές δόσεις όζοντος είναι δυνατόν να μειώσουν την τοξικότητα είτε να μην την επηρεάσουν αρνητικά. Τα αποτελέσματα από άλλες εργασίες είναι μάλλον αντιφατικά, καταδεικνύοντας είτε την αύξηση είτε τη μείωση της τοξικότητας με τον οζονισμό.

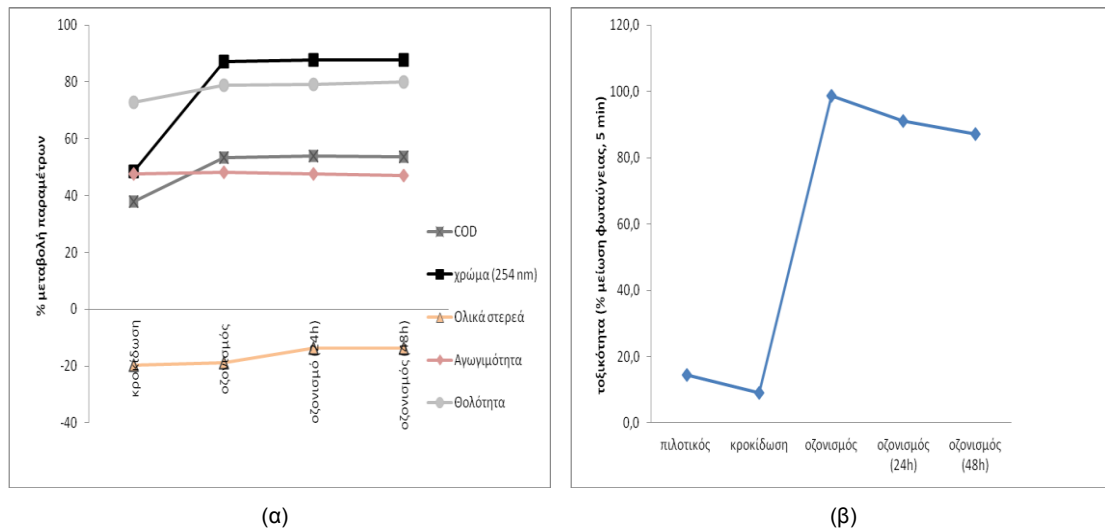
6.5 Εφαρμογή κροκιδωσης-οζονισμού σε μίγμα αποβλήτων πιλοτικού βιολογικού καθαρισμού

Οι βέλτιστες συνθήκες κροκιδωσης (25 mg/L PAC-18, pH 7) και οζονισμού (100% δόση όζοντος και 1 h χρόνος εφαρμογής) όπως προσδιορίστηκαν στις προηγούμενες ενότητες, εφαρμόστηκαν για την επεξεργασία του μίγματος αστικού αποβλήτου και αποβλήτου της μονάδας ζύμης αρτοποιίας (10% v/v) το οποίο είχε προηγουμένως επεξεργαστεί σε πιλοτικό βιολογικό καθαρισμό με χρήση άχυρου. Οι μετρήσεις των οζονισμένων δειγμάτων επαναλήφθηκαν 24 και 48 h μετά. Προσδιορίστηκαν οι παράμετροι pH, αγωγιμότητα, θολότητα, ολικά στερεά, όγκος λάσπης, COD, χρώμα (απορρόφηση 254 nm) και τοξικότητα.

Τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου φαίνονται στον Πίνακα 4, παρατηρείται αξιοσημείωτα χαμηλό ποσοστό τοξικότητας 14%. Κατά την κροκιδωση του μίγματος σημειώθηκε μείωση της τιμής του pH από 7.32 σε 6.32, ενώ κατά τον οζονισμό αύξηση σε τιμή 7.46. Επίσης παρήχθη όγκος λάσπης 241.7 cm³. Τα αποτελέσματα της ικανότητας μείωσης των παραμέτρων του αρχικού μίγματος στα διάφορα στάδια της επεξεργασίας φαίνονται στο Σχήμα 29 (α), ενώ στο Σχήμα 29 (β) παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τοξικότητας.

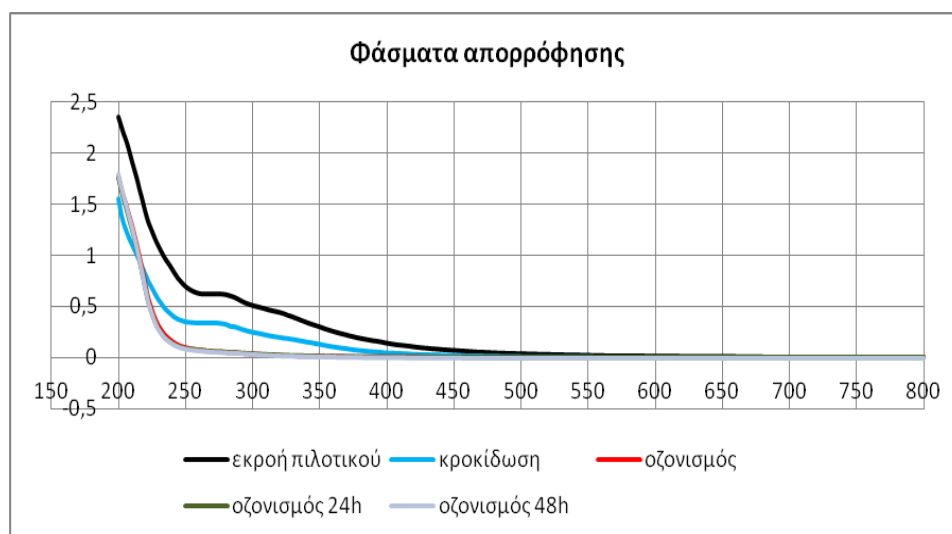
Κατά την επεξεργασία καταγράφηκε αύξηση της ικανότητας μείωσης του COD από την κροκιδωση (38%) στον οζονισμό (53%), αλλά και σημαντική αύξηση της ικανότητας μείωσης του χρώματος από 48% σε 87%. Καταγράφηκε υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης της

θολότητας με την κροκίδωση (73%) η οποία βελτιώθηκε πολύ λίγο με τον οζονισμό (79%). Οι μετρήσεις αυτές έρχονται σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα εκτός από τη μείωση της αγωγιμότητας που καταγράφηκε κατά την κροκίδωση (48%) η οποία παρέμεινε σταθερή κατά τον οζονισμό. Τέλος η τοξικότητα του δείγματος μειώθηκε κατά την κροκίδωση από 14,0% σε 9,0% (μείωση 39%) αλλά αυξήθηκε σημαντικά κατά τον οζονισμό σε 98,6% (αύξηση 580%). Μικρή μείωση καταγράφηκε μετά από 24 και 48 h, αλλά τα επίπεδα της τοξικότητας παρέμειναν υψηλά στο 87.2%.



Σχήμα 29 – (α) % μεταβολή (μείωση) παραμέτρων του αρχικού μίγματος κατά την κροκίδωση και τον οζονισμό, (β) τοξικότητα δειγμάτων

Τα φάσματα απορρόφησης δείχνουν τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του αποβλήτου πηγαίνοντας από την κροκίδωση στον οζονισμό. Καταγράφηκε σημαντική μείωση στην απορρόφηση, ενώ η κορυφή των 270 nm, χαρακτηριστική των φαινολών, φαίνεται να απουσιάζει στα δείγματα του οζονισμού.



Σχήμα 30 – Φάσματα απορρόφησης για το αρχικό μίγμα, το κροκιδωμένο δείγμα και τα δείγματα οζονισμού.

Με τη χρήση του μίγματος αποβλήτου, με κοινά χαρακτηριστικά με το μίγμα που χρησιμοποιήθηκε στις προηγούμενες ενότητες που είχε όμως επιπλέον επεξεργαστεί σε πιλοτικό βιολογικό καθαρισμό, έγινε προσπάθεια εφαρμογής των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και τονίσθηκε η σπουδαιότητα της χρήσης δοκιμών τοξικότητας για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων πριν την απόρριψή τους στο περιβάλλον.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

7.1 Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων επεξεργασίας του μίγματος αποβλήτων με κροκίδωση και οζονισμό μπορούν να διεξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η αραίωση του αποβλήτου μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας με αστικό απόβλητο (10% v/v) οδηγεί σε αλληλεπίδραση των ρύπων (ανταγωνιστική δράση).

Κροκίδωση

- Το PAC-18 είναι το πιο αποδοτικό κροκιδωτικό, με μέγιστες τιμές μείωσης παραμέτρων 32% για το COD, 91% για τη θολότητα, 98% για το χρώμα και 100% για την τοξικότητα.
- Η κροκίδωση επηρεάζεται από τη ρύθμιση του pH βελτιώνοντας την απόδοση.
- Βέλτιστες συνθήκες κροκίδωσης: 25 mg/L PAC-18 και pH 7.

Οζονισμός

- Μείωση των παραμέτρων (εκτός της τοξικότητας) με αύξηση της δόσης του όζοντος. Μικρή μείωση παρατηρείται με αύξηση του χρόνου επαφής.
- Βέλτιστες συνθήκες (αν εξαιρεθεί η τοξικότητα): 100% δόση όζοντος και χρόνος αντίδρασης 1 h, με ποσοστά μείωσης 66% για το COD, 86% για το χρώμα και 99% για τη θολότητα.
- Παραμονή των δειγμάτων μετά τον οζονισμό για 48 h οδηγεί σε περεταίρω μείωση των παραμέτρων.
- Γενικά υστέρηση στην ικανότητα μείωσης οργανικού φορτίου σε σχέση με την ικανότητα μείωσης χρώματος: ύπαρξη στο απόβλητο και άλλων κλασμάτων πέρα των μελανοϊδινών όπως των «διαλυτών μικροβιακών προϊόντων» ή πολυσακχαριτών.

Τοξικότητα

- Η δοκιμή τοξικότητας με αναστολή της φωταύγειας του *V. fischeri* μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον γρήγορο έλεγχο της τοξικότητας αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα.
- Κατά την κροκίδωση και τον οζονισμό είναι δυνατός ο σχηματισμός ενώσεων που μπορούν να συνεισφέρουν στην αύξηση των επιπέδων της τοξικότητας.
- Κατά την κροκίδωση με την εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών είναι δυνατή η μείωση της τοξικότητας.
- Μόνο η χαμηλή δόση όζοντος μπορεί να οδηγήσει σε μικρή μείωση της τοξικότητας. 72 h μετά τον οζονισμό μειώνεται η τοξικότητα όλων των δειγμάτων.
- Οι βέλτιστες συνθήκες οζονισμού που προτάθηκαν παραπάνω είναι ικανές να δώσουν απόβλητο με σημαντική μείωση παραμέτρων αλλά με τοξικότητα 91.8% που μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στην υδάτινη ζωή.
- Δεν είναι αρκετή η χρήση φυσικοχημικών παραμέτρων για την αξιολόγηση της επεξεργασίας αποβλήτων αλλά απαιτείται και η διερεύνηση της τοξικότητας των αποβλήτων πριν και μετά από κάθε επεξεργασία.

7.2 Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής μελετήθηκε η επίδραση της κροκιδώσης και του οζονισμού στην τοξικότητα αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα. Τα αποτελέσματα της εργασίας αποτελούν την πρώτη συνεισφορά στον τομέα της αξιολόγησης της τοξικότητας αποβλήτων μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας με χρήση του φωτοβακτηρίου *V. fischeri*. Εξαιτίας της περιορισμένης βιβλιογραφίας στην τοξική επίδραση τέτοιων αποβλήτων δεν υπάρχουν δεδομένα για την αξιολόγηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων. Είναι σημαντικό να διεξαχθεί περαιτέρω έρευνα με χρήση του *V. fischeri* για την απόκτηση γνώσης για την τοξικότητα αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα αλλά και για τη συνεργιστική δράση όλων των τοξικών κλασμάτων αυτών των αποβλήτων και των προϊόντων τους κατά την επεξεργασία. Για το λόγο αυτό σημαντικός κρίνεται και ο χημικός χαρακτηρισμός των αποβλήτων αυτών για τον προσδιορισμό των κλασμάτων που συνεισφέρουν τόσο στην τοξικότητα όσο και στο χρώμα και στο COD.

Η εφαρμογή της κροκιδώσης αύξησε τα ποσοστά μείωσης των παραμέτρων που μελετήθηκαν και περιόρισε την ρύπανση των αποβλήτων σε κάποιο βαθμό. Κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω βελτίωση των επιμέρους διεργασιών και κατ' επέκταση όλης της διεργασίας κροκιδώσης. Παράμετροι που μπορούν να μελετηθούν είναι η χρήση άλλων κροκιδωτικών αλλά και πολυηλεκτρολυτών αλλά και η διερεύνηση της ταχύτητας ανάμιξης και της θερμοκρασίας. Επίσης επιπλέον έρευνα απαιτείται στη χρήση του PAC-18 ως αποδοτικό κροκιδωτικό για τα συγκεκριμένα απόβλητα. Η εφαρμογή του οζονισμού αύξησε περαιτέρω τα ποσοστά μείωσης των παραμέτρων εκτός της τοξικότητας. Για τη διάταξη οζονισμού, προτείνεται η χρήση καταλυτών αλλά και ο συνδυασμός του όζοντος με H_2O_2 , UV, και άλλες προχωρημένες μεθόδους οξειδωσης με στόχο τη μείωση της τοξικότητας των δειγμάτων αλλά και τη βελτίωση της ικανότητας μείωσης του COD και του χρώματος. Θεωρείται σημαντική και η διερεύνηση άλλων παραμέτρων όπως του pH, της θερμοκρασίας αλλά και της παρουσίας των όξινων ανθρακικών ριζών για τη βελτίωση της απόδοσης του οζονισμού.

Τέλος η αποτελεσματικότητα των προχωρημένων επεξεργασιών στα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα μπορεί να μελετηθεί με πολλαπλές δοκιμές τοξικότητας οι οποίες εφαρμόζονται ταυτόχρονα (battery tests), σε διάφορους οργανισμού της τροφικής αλυσίδας, έτσι να αλληλοσυμπληρώνονται τα αποτελέσματα της τοξικότητας και να ενισχύονται καλύτερα τα αποτελέσματα των αναλύσεων των φυσικοχημικών παραμέτρων. Όλες οι δοκιμές έχουν ένα πολύτιμο ρόλο να παίξουν για τον έλεγχο της ποιότητας των ρύπων που αποτίθενται στα υδάτινα οικοσυστήματα, αφού δεν υπάρχει μία και μόνο μέθοδος αρκετή για τον έλεγχο της τοξικότητας.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

- 2000/60/EC. Water Framework Directive (WFD). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. L 327/1, 2000.
- 2008/105/EC. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. L 348/84, 2008
- 96/61/EC. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). L 257.
- Acharya B.K., Mohana S., and Madamwar D., 2008. Anaerobic treatment of distillery spent wash: a study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresource Technol.*, 99:4621-4626.
- Agarwal R., Lata S., Gupta M. and Singh P., 2010. Removal of melanoidin present in distillery effluent as a major colorant: a Review. *J. Environ. Biol.*, 31:521–528.
- Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., and Tufano V., 2001. Kinetic modelling of pyruvic acid ozonation in aqueous solutions catalyzed by Mn(II) and Mn(IV) ions. *Water Res.*, 35:109-120.
- Ashworth J., Nijenhuis E., Glowacka B., Tran L., and Schenk-Watt L., 2010. Turbidity and Color Correction in the MicrotoxTM Bioassay. *Open Environ. Pollution Toxicol. J.*, 2:1-7.
- Battimelli A., loisel D., Garcia-Bernet D., and Delgenes J.P., 2010. Combined ozone pre-treatment and biological processes for removal of colored and biorefractory compounds in wastewater from molasses fermentation industries. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85:968-975.
- Bayo J., Angosto J.M., and Gomez-Lopez M.D., 2009. Ecotoxicological screening of reclaimed disinfected wastewater by *Vibrio fischeri* bioassay after a chlorination-dechlorination process. *J. Hazard. Mater.*, 172:166-171.
- Beltran F.J., Encinar J.M., and Gonzalez J.F., 1997. Industrial wastewater advanced oxidation Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Wat. Res.* 31(10):2415-2448.
- Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., and Alvarez P.M., 1999. Wine distillery wastewater degradation. I. Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability. *J. Agric. Food Chem.*, 47:3911-3918.

- Beltran F.J., Rivas F.J., and Montero-de-Espinosa R., 2002. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Appl. Catal.*, B39:221-231.
- Beltran F.J., Rivas F.J., and Montero-de-Espinosa R., 2005. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Res.*, 39:3553-3564.
- Benner J., and Ternes T.A., 2009. Ozonation of propranolol: formation of oxidation products. *Environ. Sci. Technol.*, 43:5086-5093.
- Blatchley E.R. III, Hunt B.A., Duggirala R., Thompson J.E., Zhao J., Halaby T., Cowger R.L., Straub M., and Alleman J.E., 1997. Effects of disinfectants on wastewater effluent toxicity. *Water Res.*, 31(7):1581-1588.
- Blonskaja V., Kamenev I., and Zub S., 2006. Possibilities of using ozone for the treatment of wastewater from the yeast industry. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 55(1):29-39.
- Boyd E.M., Killham K., Wright J., Rumford S., Hetheridge M., Cumming R., et al., 1997. Toxicity assessment of xenobiotic contaminated groundwater using LUX modified *Pseudomonas fluorescens*. *Chemosphere*, 35(9):1967-1985.
- Calabrese E.J., 2002. Hormesis: changing view of the dose – response, a personal account of the history and current status. *Mutat. Res.*, 511:181-189.
- Calabrese E.J., and Baldwin L.A., 2001. Hormesis: U-shaped dose responses and their centrality in toxicology. *Trend Pharmacol. Sci.*, 22(6):285-291.
- Cao N., Yang M., Zhang Y., Hu J.Y., Ike M., Hiritsuji J., Matsui H., Inoue D., and Sei K., 2009. Evaluation of wastewater reclamation technologies based on in vitro and in vivo bioassays. *Sci. Total Environ.*, 407:1588-1597.
- Carbajo M., Beltran F.J., Gimeno O., Acedo B., and Rivas F.J., 2007. Ozonation of phenolic wastewater in the presence of a perovskite type catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, 74:203-210.
- Catalkaya E.C., and Sengul F., 2006. Application of Box–Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe(II) process. *J. Hazard. Mater.*, 128:201–207.
- Chandra R., Bharagava R.N., and Rai V., 2008. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Biores. Technol.*, 99:4648-4660.
- Chapman P.M., 2002. Ecological risk assessment (ERA) and hormesis. *Sci Total Environ.*, 288:131-140
- Chapman P.M., Ho K.T., Munns W.R., Solomon K., and Weinstein M.P., 2002. Issues in sediment toxicity and ecological risk assessment. *Mar. Pollut. Bull.*, 44:271-278.

- Chaudhary P.K., Mishra I.M., and Chand S., 2007. Decolourization and removal of chemical oxygen demand (COD) with energy recovery: treatment of biodigester effluent of a molasses-based alcohol distillery using inorganic coagulants. *Colloids Surf. A*, 296:238-247.
- Chen Y., Cheng J.J., and Creamer K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technol.*, 99:4044-4064.
- Chiron S., Fernandez A., Rodriguez A., and Garcia E., 2000. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Res.*, 34:366-377.
- Chou C.C., and Hee S.S.Q., 1992. Microtox EC₅₀ values for drinking water by-products produced by ozonolysis. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 23:355-363.
- Chynoweth D.P., Owens J.M., and Legrand R., 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renew. Energ.*, 22:1-8.
- Coca M., Pena M., and Gonzalez G., 2005. Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation. *Chemosphere*, 60:1408-1415.
- Coca M., Pena M., and Gonzalez G., 2007. Kinetic study of ozonation of molasses fermentation wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 149:364-370.
- Cotou E., Papathanassiou E., and Tsagaris C., 2002. Assessing the quality of marine coastal environments: comparison of scope for growth and microtox bioassay results of pollution gradient areas in eastern Mediterranean (Greece). *Environ. Pollut.*, 119:141-149.
- Daughton C.G., 2003. Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. I. Rationale for and avenues toward a green pharmacy. *Environ. Health perspect.*, 111:757-774.
- Deveci N., and Ciftci G., 2001. A mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents. *Waste Manage.*, 21:99-103.
- Dizer H., Wittekindt E., Fischer B., and Hansen P.D., 2002. The cytotoxic and genotoxic potential of surface water and wastewater effluents as determined by bioluminescence, umu-assays and selected biomarkers. *Chemosphere*, 46:225-233.
- Ebeling J.M., Rishel K.L., and Sibrell P.L., 2005. Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. *Aquacult. Engin.* 33(4):235-249.
- EPA, 1994. Environmental Protection Act 1994, Reprinted as in force on 11 December 2012.
- Ernst M., Lurot F., and Schrotter J.C., 2004. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminium oxide. *Appl. Catal.*, B47:15-25.

- Ersahin M.E., Dereli R.K., Ozgun H., Donmez B.G., Koyuncu I., Altinbas M., and Ozturk I., 2011a. Source based characterization and pollution profile of a baker's yeast industry. *Clean – Soil, Air, Water*, 39(6):543–548.
- Ersahin M.E., Ozgun H., Dereli R.K., and Ozturk I., 2011b. Anaerobic treatment of industrial effluents: An overview of applications. In: *Waste Water-Treatment and Reutilization*, Ed. Fernando S. Garcia Einschlag, pp. 3–28, Intech, Rijeka, Croatia.
- Farre M., and Barcelo D., 2003. Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. *Trends Anl. Chem.*, 22(5):299-310.
- Farre M., Asperger D., Kantiani L., Gonzalez S., Petrovic M., and Barcelo D., 2008. Assessment of the acute toxicity of triclosan and methyl; triclosan in wastewater based on the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri*. *Anal. Bioanal. Chem.*, 390:1999-2007.
- Farre M., Ferrer I., Ginebreda A., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M., and Barcelo D., 2001a. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J. Chromatogr. A*, 938:187-197.
- Farre M., Garcia M.J. Tirapu L, Ginebreda A., and Barcelo D., 2001b. Wastewater toxicity screening of non-ionic surfactants by Toxalert and Microtox bioluminescence inhibition assays. *Anal. Chim. Acta.*, 427:181-189.
- Farre M., Kloter G., Petrovic M., Alonco M.C., Lopez de Alda L.C., and Barcelo D., 2002. Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during a field experiment. *Anal. Chimi. Acta*, 456:19-30.
- Gengec E., Kobyas M., Demirbas E., Akyol A., and Oktor K., 2012. Optimization of baker's yeast wastewater using surface methodology by electrocoagulation. *Desalination*, 286:200-209.
- Girotti S., Ferri E.N., Fumo M.G., and Maiolini E., 2008. Monitoring of environmental pollutants by bioluminescence bacteria. *Anal. Chim. Acta.*, 208:2-29.
- Gottschalk C., Libra J.A., and Saupe A., 2000. *Ozonation of water and waste Water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. London:WileyVCH.
- Gueguen C., Gilbin R., Pardos M., and Dominik J., 2004. Water toxicity and metal contamination assesment of a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Appl. Geochem.*, 19:153-162.
- Guimareas C., Bento L.S.M., and Mota M., 1999. Biodegradation of colorants in refinery effluents: potential use of the fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Int. Sugar J.*, 101:246-251.

- Hernando M.D., De Vettori S., Martinez Bueno M.J., and Fernando-Alba A.R., 2007. Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture. *Chemosphere*, 68:724-730.
- Hernando M.D., Fernandez-Alba A.R., Tauler R., and Barcelo D., 2005. Toxicity assays applied to wastewater treatment. *Talanta*, 65:358-366.
- Hsieh C.Y., Tsai M.H., Ryan D.K., and Pancorbo O.C., 2004. Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fischeri* in the Microtox chronic toxicity test. *Sci. Total Environ.*, 320:37-50.
- Ishaque AB., Johnson L., Boucaud D., Okoh J., and Tchounwou P.B., 2006. Assessment of individual and combined toxicities of four non-essential metals (As, Cd, Hg and Pb) in the microtox assay. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 3:118-120.
- Jennings V.L.K., Rayner-Brandes M.H., and Bird D.J., 2001. Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*Vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems. *Water Res.*, 35:3448-3456.
- Jiranuntipon S., 2009. Decolorization of molasses wastewater from distillery using bacterial consortium. pp. 3 – 51, Dissertation, L'université De Toulouse. Toulouse, France.
- Johnson B.T., 2005. Microtox acute toxicity test: Chapter 1, Small-scale Freshwater Toxicity Investigations Volume 1 – Toxicity Test Methods, Springer, The Netherlands, 69-105.
- Kaiser K.L.E., and Ribo V.S., 1991. Photobacterium phosphoreum toxicity index. *J. Water Poll. Res. Canada*, 26(3):361-431.
- Kalyuzhnyi S., Gladchenko M., Starostina E., Shcherbakov S., and Versprille B., 2005. Combined biological and physico-chemical treatment of baker's yeast wastewater. *Water Sci. Technol.*, 52:175–181.
- Kasprzyk-Hordern B., Ziolek M., and Nawrock J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal.*, B46:639-669.
- Kitts D.D., Chiu H.W., and Powrie W.D., 1993. Effect of glucose-lysine Maillard reaction product fractions on tissue xenobiotic enzyme systems. *J. Agric. Food Chem.*, 41:2359-2363.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., and Kassinos D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.*, 35:402-417.

- Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel G., and Kettrup A., 2002. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere* 46:109-113.
- Kumar P., and Chandra R., 2006, Decolourization and detoxification of synthetic molasses melanoidins by individual and mixed cultures of *Bacillus spp.* *Biores. Technol.* 97:2096-2102.
- Lafi W.K., and Al-Qodah Z., 2006. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, B137:489-497.
- Latif M., and Licek E., 2004. Toxicity assessment of wastewaters, river waters and sediments in Austria using cost-effective microbiotests. *Environ. Toxicol.*, 13:302-309.
- Leynen M., Duvivier L., Girboux P., and Ollevier F., 1998. Toxicity of ozone to fish larvae and *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 41:176-179.
- Li X., Yao J.H., and Qi J.Y., 2007. Degradation of organic pollutants in water by catalytic ozonation. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 23:273-275.
- Liang Z., Wang Y., Zhou Y., and Liu H., 2009a. Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride. *J. Chem. Engin.*, 152:88-94.
- Liang Z., Wang Y., Zhou Y., Liu H., and Wu Z., 2009b. Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. *Sep. Purif. Technol.*, 68:382-389.
- Liang Z., Wang Y., Zhou Y., Liu H., and Wu Z., 2010. Stoichiometric relationship in the coagulation of melanoidins-dominated molasses wastewater. *Desalination*, 250:42-48.
- Libralato G., Volpi Ghirardini A., and Avezzu F., 2010. How toxic is toxic? A proposal for wastewater toxicity hazard assessment. *Ecotox. Environ. Safety*, 73:1602-1611.
- Lopez-Roldan R., Kazlauskaitė L., Ribo J., Riva M.C., Gonzalez S., and Cortina J.L., 2012. Evaluation of an automated luminescent bacteria assay for in situ aquatic toxicity determination. *Sci. Total Environ.*, 440:307-313.
- Magdeburg A., Stalter D., and Oehlmann J., 2012. Whole effluent toxicity assessment at a wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation using aquatic key species. *Chemosphere*, 88(8):1008-1014.
- Malato S., Blanco J., Fernandez-Alba A.R., and Agüera A., 2000. Solar photo-catalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. *Chemosphere*, 40:403-409.
- Manusadzianas L., Balkelyte L., Sadauskas K., Blinova I., Pollumaa L., and Kahru A., 2003. Ecotoxicological study of Lithuanian and Estonian wastewaters: selection of

- the biotests, and correspondence between toxicity and chemical-based indices. *Aquatic Toxicol.*, 63:27-41.
- Martin M.A., Bonilla J.L., Martin A., and Garcia I., 2005. Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80:433-438.
- Martin M.A., Fernandez J.L., Martin A., and Garcia I., 2003. Ozonation of vinasse in acid and alkaline media. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78:1121-1127.
- Martin M.A., Raposo F., and Martin A., 2002. Kinetic study of an anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. *Process Biochem.*, 37:699-706.
- Martins S., Jongen W.M.F., and van Boekel M., 2000. A review of maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends Food Sci. Technol.*, 11:364-373.
- McDowell D.C., Huber M.M., Wagner M., von Gunten U., and Ternes T.A., 2005. Ozonation of carbamazepine in drinking water: identification and kinetic study of major oxidation products. *Environ. Sci. Technol.*, 39:8014-8022.
- Metcalf and Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.
- Miyata N., Mori T., Iwahori K., and Fujita M., 2000. Microbial decolorization of melanoidins-containing wastewaters: combined use of activated sludge and the fungus *Coriolus hirsutus*. *J. Biosci Bioeng.*, 89(2):145-150.
- Mohana S., Acharya B.K., and Madamwar D., 2009. Review distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *J. Hazard. Mater.*, 163:12–25.
- Mohana S., Desai C., and Madamwar D., 2007. Biodegradation and decolorization of anaerobically treated distillery spent wash by a novel bacterial consortium. *Bioresour Technol.*, 98:333-339.
- Monarca S., Feretti D., Collivignarelli C., Guzzella L., Zerbini I., Bertanza G., and Pedrazzani R., 2000. The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. *Water Res.*, 34(17):4261-4269.
- Mutlu S.H., Yetis U., Gurkan T., and Yilmaz L., 2002. Decolorization of a baker's yeast plant by membrane processes. *Water Res.*, 36:609-616.
- Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., and J. Suptil, 2000. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrason. Sonochem.* 7:255-259.
- Nataraj S.K., Hosamani K.M., and Aminabhavi T.M., 2006. Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis process. *Water Res.*, 40:2349-2356.

- Oller I., Malato S., and Sánchez-Pérez J.A., 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Sci. Total Environ.*, 409:4141–4166.
- Onodera T., Sase S., Choeisai P., Yoochatchaval W., Sumino H., Yamaguchi T., Ebie Y, et al., 2013. Development of a treatment system for molasses wastewater: The effects of cation inhibition on the anaerobic degradation process. *Biores. Technol.*, 131:295-302.
- Ozgunerge E., 2008. Effects of filter ratio and operation mode on the efficiency of anaerobic filter treating molasses wastewater. pp. 3 – 17, M.Sc. Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dokuz Eylül University, Izmir.
- Pala A., and Erden G., 2005. Decolorization of baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.*, 127:141-148.
- Pant D., and Adholeya A., 2007. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review. *Biores. Technol.*, 98:2321–2334.
- Paraskeva P., and Graham N.J.D., 2002. State of the art-review: Ozonation of municipal wastewater effluents. *Water Environ. Res.*, 74(6):569-581.
- Pena M., Coca M., Gonzalez G., Rioja R., and Garcia M.T., 2003. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere*, 51:893-900.
- Pessala P. Schultz E., Nakaria T., Jouttia A., Herveb S., 2004. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. *Ecotox. Environ Safety*, 59:263-272.
- Petala M., Samaras P., Zouboulis A., Koungolos A., and Sakelaropoulos G., 2006. Ecotoxicological properties of wastewater treated with tertiary methods. *Environ Toxicol.*, 21:417-424.
- Poleo A.B.S., 1995. Aluminium polymerization – a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish. *Aquatic Toxicol.*, 31:347-356.
- Power E.A., and Boumphrey R.S., 2004. International trends in bioassay use for effluent management. *Ecotoxicology* 13:377-398.
- Qu X., Zheng J., and Zhang Y., 2007. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *J. Colloid. Interf.*, 309:429-434.
- Raghukumar C., Mohandass C., Kamat S., and Shailaja M.S., 2004. Simultaneous detoxification and decolorization of molasses spent wash by the immobilized white-rot fungus *Flavodon flavus* isolated from a marine habitat. *Enzyme Microb. Technol.*, 35:197-202.

- Rajasundari K., and Murugesan R., 2011. Decolourization of distillery wastewater – Role of microbes and their potential oxidative enzymes (Review). *J. Appl. Environ. Biol. Sci.*, 1 (4), 54 – 68.
- Reemtsma T., Putschew A., and Jekel M., 1999. Industrial wastewater analysis: a toxicity directed approach. *Waste Manage.*, 19:181-188.
- Rigol A., Latorre A., Lacorte S., and Barcelo D., 2004. Bioluminescence inhibition assays for toxicity screening of wood extractives and biocides in paper mill process water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23(2):339-347.
- Rizzo L., 2011. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Res.*, 45:4311-4340.
- Rodrigues E.S., and Umbuzeiro G.A., 2011. Integrating toxicity testing in the wastewater management of chemical storage terminals-A proposal based on a ten-year study. *J. Hazard. Mater.*, 186:1909-1915.
- Rowland C.D., Burton G.A., and Morisson Jr.S.M., 2000. Implication of polymer toxicity in a municipal wastewater effluent. *Environ Toxicol. Chem.*, 19(8):2136-2139.
- Ryan D., Gadd A., Kavanagh J., Zhou M., and Barton G., 2008. A comparison of coagulation dosing options for the remediation of molasses process water. *Sep. Purif. Technol.*, 58:347-352.
- Sangave P.C., Gogate P.R., and Pandit A.B., 2007. Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. *Chemosphere*, 68:32–41.
- Satyawali Y., and Balakrishnan M., 2008a. Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter. *Sep. Purif. Technol.*, 63: 278–286.
- Satyawali Y., and Balakrishnan M., 2008b. Wastewater treatment in molasses based alcohol distilleries for COD and color removal: a review. *J. Environ. Manage.*, 86:481–497.
- Sauvant M.P., Pepin D., Bohatier J., and Groliere C.A., 2000. Effects of chelators on the acute toxicity and bioavailability of aluminum to *Tetrahymena pyriformis*. *Aquatic Toxicol.*, 47:259-275.
- Schechter D.S., and Singer P.C., 1995. Formation of aldehydes during ozonation. *Ozone Sci Engin.*, 17(3):345-351.
- Siles J.A., Garcia-Garcia I., Martin A., and Martin M.A., 2011. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *J. Hazard. Mater.*, 188:247-253.

- Sinha S., Yoon Y., Amy G., and Yoon J., 2004. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulations through effective characterization schemes. *Chemosphere*, 57:1115-1122.
- Sirianuntapiboon S., Zohsalam P., and Ohmomo S., 2004. Decolourization of molasses wastewater by *Citeromyces* sp. WR-43-6. *Process Biochem.*, 39:917-924.
- Sorvari J., and Sillanpaa M., 1996. Influence of metal complex formation on heavy metal and free EDTA and DTPA on acute toxicity determined by *Daphnia magna*. *Chemosphere* 33(6):119-127.
- Sowmeyan R., and Swaminathan G., 2008. Effluent treatment process in molasses-based distillery industries: a review. *J. Hazard. Mater.* 152:453-462.
- Sreethawong T., and Chavedej S., 2008. Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. *J. Hazard. Mater.*, 155:486-493.
- Stalter D., Magdeburg A., Wagner M., and Oehlmann J., 2011. Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: removal of endocrine activity and cytotoxicity. *Water Res.*, 45:1015-1024.
- Tanaka J., and Matsumura M., 2003. Application of ozone treatment for ammonia removal in spent brine. *Adv. Environ. Res.*, 7:835-845.
- Tong S.P., Liu W.P., Leng W.H., and Zhang Q.Q., 2003. Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. *Chemosphere* 50:1359-1364.
- Tripathi S., Tripathi D.M., and Tripathi B.D., 2011. Removal of organic content and color from secondary treated wastewater in reference with toxic potential of ozone during ozonation. *Hydrol. Current Res.*, 2:1-6.
- Tsiridis V, Petala M., Samaras P., Hadjispyrou S., Sakellaropoulos G., and Kungolos A., 2006. Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 63:158-167.
- Tsybulskii I.E., and Sazykina M.A., 2010. New biosensors for assessment of environmental toxicity based on marine luminescent bacteria. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 46:505-510.
- UNECE, 2011. United Nations Economic Commission for Europe. Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). Fourth revised edition., http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/04files_e.html.
- Van der Schalie W.H., James R.R., and Grahan II T.P., 2006. Selection of a battery of rapid toxicity sensors for drinking water evaluation. *Biosens. Bioelectr.* 22:18-27.

- Verma A.K., Raghukumar C., and Naik C.G., 2011. A novel hybrid technology for remediation of molasses-based raw effluents. *Biores. Technol.*, 102:2411–2418.
- Vilge -Ritter A., Masion A., Boulange T., Rybacki D., and Bottero J-Y., 1999. Removal of natural organic matter by coagulation-flocculation: A pyrolysis-GC-MS Study. *Environ. Sci. Technol.*, 33:3027-3032.
- Von Gunten U., 2003. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence bromide, iodide or chlorine. *Water Res.* 37:1469-1487.
- Wegrzyn G., and Czyz A., 2002. How do marine bacteria produce light, why are they luminescent, and can we employ bacterial bioluminescence in aquatic biotechnology? *Ocean.* 44(3):291-305.
- Wu J.J., and Masten S.J., 2002. Oxidation kinetics of phenolic and indolic compounds by ozone: applications to synthetic and real swine mature slurry. *Water Res.*, 36:1513-1526.
- Xu P., Janex M.L., Savoye P., Cockx A., and Lazarova V., 2002. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Res.*, 36:1043-1055.
- Yaylayan V.A., and Kaminsky E., 1998. Isolation and structural analysis of Maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glycose model system. *Food Chem.*, 63:25-31.
- Zeng Y.F., Liu Z.L., and Qin Z.Z., 2009. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. *J. Hazard. Mater.*, 162:682–687.
- Zhang K., and Zhou Q., 2005. Toxic effects of Al-based coagulants on *Brassica chinensis* and *Raphanus sativus* growing in acid and neutral conditions. *Environ. Toxicol.*, 20:179-187.
- Zhou Y., Liang Z., and Wang Y., 2008. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*, 225:301–311.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βαλαβανίδης Α., 2008. Ερευνητική μεθοδολογία για την εκτίμηση οικολογικού κινδύνου από χημικές ουσίες. Εκδόσεις Τμήμα Χημείας, Παν. Αθηνών.
- Κούγκολος Α., 2007. Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική. Εκδόσεις Τζιόλα (2η Έκδοση), Θεσσαλονίκη.
- Κουτσελίνης Α., 1997. Τοξικολογία. Επιστημονικές εκδόσεις Γρ. Παρισιάνου, Αθήνα.
- Μήτρακας Μ., 2001. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. 2η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

- N. 3010/2002. Εναρμόνιση του ν. 1650/86 με τις οδηγίες 97/11/ΕΕ και 96/61/ΕΕ, διαδικασία οριοθέτησης και ρυθμίσεις θεμάτων για τα υδατορέματα και άλλες διατάξεις. ΦΕΚ 91/Α`/25.4.2002.
- N. 1650/1986. «Για την προστασία του περιβάλλοντος». ΦΕΚ Α` 160/15-16.10.1986.
- Πεταλά Μ.Δ., 2006. Επίδραση της τριτοβάθμιας επεξεργασίας στην τοξικότητα υγρών αποβλήτων αστικής προέλευσης. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
- Τσούκαλη-Παπαδοπούλου Ε., 2008. Επιλεγμένα σύγχρονα θέματα τοξικολογίας. Επιστημονικές εκδόσεις Παρισιάνου, Αθήνα.

