ΑΡΧΕΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

Δημήτριος Β. Βαγενάς
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Β. ΒΑΓΕΝΑΣ

ΑΡΧΕΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ

ΑΓΡΙΝΙΟ 2003

Αφιερώνεται
στη σύζυγό μου Δήμητρα
και στις κόρες μου
Ευαγγελία και Γεωργία

Πρόλογος

Το ενεργειακό πρόβλημα αποτελεί το μείζον θέμα της ανθρωπότητας σήμερα. Τα αποθέματα του πετρελαίου λιγοστεύουν επικίνδυνα και η χρήση της πυρηνικής ενέργειας εγκυμονεί πολλούς κινδύνους. Οι ηπιότερες μορφές ενέργειας υπόσχονται γενικά καλύτερα αποτελέσματα, αλλά ακόμη δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτικές και θα αργήσουν πολύ μέχρι να είναι σε θέση να αντικαταστήσουν το πετρέλαιο και τα παραπροϊόντα του. Παράλληλα, η παρατεταμένη και ολοένα αυξανόμενη χρήση του πετρελαίου εκτός από την επικείμενη ενεργειακή κρίση προκαλεί και σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Το πετρέλαιο όπως είναι γνωστό, εκτός από τη χρήση του ως καυσίμου χρησιμοποιείται για την παραγωγή μιας τεράστιας γκάμας προϊόντων, όπως πλαστικά, φάρμακα, φυτοφάρμακα, άσφαλτος,, κρεόζοτο, ζιζανιοκτόνα, απορρυπαντικά, χρώματα, υφάσματα κλπ. Έτσι, το σύνολο των δραστηριοτήτων μας βασίζεται στην εξόρυξη, επεξεργασία, αποθήκευση και χρήση του πετρελαίου και των παραγόμενων από αυτό προϊόντων. Η εκτεταμένη όμως και συχνά αλόγιστη χρήση αυτών των προϊόντων οδηγεί σε διαρροή ή ανεξέλεγκτη διάθεση επικίνδυνων για το περιβάλλον χημικών ενώσεων.

Τα παραπροϊόντα της καύσης του πετρελαίου έχουν κατακλύσει την ατμόσφαιρα και καταστροφικά φαινόμενα όπως η τρύπα του όζοντος και το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχουν μεταβάλει σημαντικά τις κλιματολογικές συνθήκες του πλανήτη μας. Η κατάσταση είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη και αν δεν ληφθούν άμεσα μέτρα κινδυνεύουμε να βιώσουμε σενάρια ταινιών επιστημονικής φαντασίας.

Εκτός όμως από την ατμόσφαιρα σοβαρά προβλήματα ρύπανσης αντιμετωπίζουν τόσο το έδαφος όσο και τα υπόγεια ύδατα. Οι δεξαμενές αποθήκευσης πετρελαίου, βενζίνης, άλλων υγρών καυσίμων αλλά και οργανικών ενώσεων, τείνουν να εξελιχθούν σε πραγματικό εφιάλτη. Οι δεξαμενές αποθήκευσης των παραπάνω προϊόντων είναι συνήθως μεταλλικές. Με το πέρασμα του χρόνου οι δεξαμενές αυτές οξειδώνονται και παρουσιάζονται διαρροές. Τα υλικά που διαφεύγουν στο έδαφος ακολουθούν διαδρόμους ροής και τελικά καταλήγουν στον υδροφόρο ορίζοντα. Τα προϊόντα του πετρελαίου περιέχουν συνήθως πολυαρωματικές ενώσεις οι οποίες είναι ιδιαίτερα τοξικές και δύσκολα αποδομήσιμες. Κατά συνέπεια, πολύ μικρές ποσότητες αυτών των ουσιών είναι ικανές να προκαλέσουν ρύπανση σε τεράστιες ποσότητες νερού, κατεξοχήν πόσιμου. Το πρόβλημα που έχει δημιουργηθεί είναι τεράστιο αν αναλογιστεί κανείς τον πολύ μεγάλο αριθμό δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων που βρίσκονται διασκορπισμένες παντού πάνω στον πλανήτη και ιδιαίτερα στις ανεπτυγμένες χώρες. Εκτός όμως από τις δεξαμενές, πλήθος ατυχημάτων αλλά και ιδιαίτερα η ανεξέλεγκτη διάθεση εντείνουν τη σοβαρότητα του προβλήματος.

Οι σημαντικότεροι λόγοι που δεν είναι γνωστό το μέγεθος του προβλήματος, είναι αφενός ότι οι απαραίτητες μετρήσεις πραγματοποιούνται μόνο όταν υπάρχει κάποιο σημαντικό περιστατικό που να υποδηλώνει τη σοβαρότητα του προβλήματος και αφετέρου η δυνατότητα εναλλακτικών λύσεων. Η συνεχώς αυξανόμενη όμως, ζήτηση καθαρού νερού και η συνεχιζόμενη ρύπανση των μικρών διαθέσιμων αποθεμάτων, τείνουν να φέρουν στην επιφάνεια το μέγεθος του προβλήματος.

Στον Ελλαδικό χώρο, το πρόβλημα παραμένει ακόμη σχεδόν τελείως άγνωστο. Αυτό σε καμιά περίπτωση δε σημαίνει ότι το πρόβλημα δεν υφίσταται. Η έλλειψη έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας στη χώρα συντελεί στον περιορισμό της ρύπανσης του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα. Παρ' όλα αυτά, το πρόβλημα υπάρχει και λόγω της υψηλής τοξικότητας και άρα επικινδυνότητας των χημικών ενώσεων, κυρίως παραγώγων του πετρελαίου, πρέπει να ληφθούν μέτρα αφενός πρόληψης και αφετέρου αντιμετώπισης της ρύπανσης στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα.

Αυτή τη στιγμή όλες οι μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών και υπογείων υδάτων που υπάρχουν εφαρμόζονται κυρίως σε ερευνητικό ή πιλοτικό επίπεδο. Οι μέθοδοι αυτές είναι κυρίως ex situ μέθοδοι, δηλ. απαιτούν επεξεργασία του νερού ή του εδάφους μακριά από το φυσικό τους χώρο. Υπάρχουν όμως και in situ μέθοδοι που βασίζονται στην παροχή αέρα, ατμού ή και οξειδωτικών ενώσεων προκειμένου να επιτευχθεί η φυσικοχημική οξείδωση των ρύπων. Καμία όμως από αυτές τις μεθόδους δεν μπορεί να επιτύχει πλήρη απορρύπανση της περιοχής.

Η βιοαποκατάσταση των ρυπασμένων περιοχών βασίζεται στην ενίσχυση και προώθηση φυσικών βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα. Στην βιοαποκατάσταση παρέχονται στο έδαφος ή τον υδροφόρο ορίζοντα θρεπτικά συστατικά απαραίτητα για την ανάπτυξη των βακτηρίων, οξυγόνο ή αέρας και μερικές φορές ακόμη εξειδικευμένα βακτήρια για την βιοαποδόμηση συγκεκριμένων ρύπων. Η βιολογική αποκατάσταση, όπως και κάθε βιολογική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων και απορριμμάτων, είναι φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικότερη σε σχέση με τις φυσικοχημικές μεθόδους αποκατάστασης.

Στο βιβλίο αυτό δίνονται οι βασικές αρχές βιολογικής αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων νερών. Παρουσιάζονται οι μηχανισμοί μεταφοράς και βιοαποδόμησης των ρύπων καθώς και οι μηχανισμοί δράσης των βακτηριδίων. Παρουσιάζονται επίσης, οι βασικότερες μέθοδοι αποκατάστασης που χρησιμοποιούνται σήμερα. Στόχος του βιβλίου δεν είναι να αποτελέσει εγχειρίδιο μηχανικών για τις μηχανολογικές διεργασίες των διαφόρων μεθόδων αποκατάστασης, αλλά να παρουσιάσει αναλυτικά τις βασικές αρχές της βιοαποκατάστασης και να γνωστοποιήσει τις βασικότερες από τις υπόλοιπες διεργασίες αποκατάστασης.

Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν εμφανιστεί αρκετά συγγράμματα που αναφέρονται στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων νερών. Υπάρχουν μάλιστα και αρκετά συγγράμματα που αναφέρονται σε πραγματικές περιπτώσεις αποκατάστασης, σε τεχνοοικονομικές μελέτες και σε σχέσεις ωφέλους/κόστους των διαφόρων μεθόδων αποκατάστασης.

Στην Ελληνική βιβλιογραφία δεν υπάρχει μέχρι αυτή τη στιγμή κάποιο ανάλογο σύγγραμμα και αυτό ακριβώς το κενό έρχεται να καλύψει το παρόν βιβλίο, το οποίο αποτελεί μετάφραση του μεγαλύτερου μέρους του "Bioremediation Principles" by J.B. Eweis, S.J. Ergas, D.P.Y. Chang and E.D. Schroeder, McGraw-Hill, 1998.

Το βιβλίο αυτό απευθύνεται στους τεταρτοετείς φοιτητές του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Απευθύνεται δηλαδή σε υποψήφιους περιβαλλοντολόγους και γι' αυτό καταβάλλεται προσπάθεια να καλυφθούν θέματα που θα τους απασχολήσουν στην επαγγελματική τους σταδιοδρομία, δοσμένα με τρόπο απλό και περιεκτικό. Αυτή είναι η πρώτη έκδοση του βιβλίου και είναι αναμενόμενο να έχει αρκετές ατέλειες. Στόχο αποτελεί η συνεχής ανανέωση της ύλης του βιβλίου και ο εμπλουτισμός του με νέα κεφάλαια. Απαραίτητη γι' αυτό το σκοπό κρίνεται η καλοπροαίρετη κριτική και οι υποδείξεις όλων όσων θα διαβάσουν αυτό το βιβλίο, ώστε να μπορέσει να καταστεί χρήσιμο και ουσιαστικό βοήθημα για την κατανόηση πολύ σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων και των μεθόδων αντιμετώπισής τους. Σε καμιά περίπτωση το βιβλίο αυτό δεν καλύπτει πλήρως το αντικείμενο που πραγματεύεται, γι' αυτό συνιστάται σε όσους θέλουν να αντιμετωπίσουν με σοβαρότητα το θέμα να ανατρέξουν στην σχετική ξενόγλωσση βιβλιογραφία.

Αγρίνιο, Σεπτέμβριος 2003

Δημήτρης Β. Βαγενάς

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η προσπάθεια αυτή ξεκίνησε και ολοκληρώθηκε με την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση του συνεργάτη και φίλου Σταύρου Παύλου.

Περιεχόμενα

1.	**Εισαγωγή**	**1**
1.1	Γενικά περί βιοαποκατάστασης	1
1.1.1	Βιοαποδομησιμότητα	3
1.1.2	Πολικότητα και διαλυτότητα	3
1.1.3	Πτητικότητα	4
1.1.4	Τοξικότητα	4
1.2	Πηγές ρύπανσης	5
1.3	Σύγχρονες πρακτικές βιοαποκατάστασης	12
1.4	Συστήματα και διεργασίες βιοαποκατάστασης	13
1.4.1	Βιοαποκατάσταση υπόγειων νερών	13
1.4.2	Βιοαποκατάσταση εδάφους	14
1.4.3	In situ Επεξεργασία	14
1.4.4	Καλλιέργεια εδάφους (Landfarming)	15
1.4.5	Κομποστοποίηση (Composting)	15
1.4.6	Βιοαντιδραστήρες	16
1.4.7	Βακτηριακός καθαρισμός αερίων	16
1.5	Εκπομπές VOCs από περιοχές βιοαποκατάστασης	17
1.6	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βιοαποκατάστασης	17
1.7	Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποκατάσταση	19
1.7.1	Περιβαλλοντικοί παράγοντες	19
1.7.2	Φυσικοί παράγοντες	20
1.7.3	Χημικοί παράγοντες	21
1.8	Ασκήσεις	23
1.9	Βιβλιογραφία	24

2.	**Το περιβάλλον του εδάφους**	**27**
2.1	Εισαγωγή	27
2.2	Σχηματισμός εδάφους	27
2.2.1	Το κλάσμα των ανόργανων συστατικών	28
2.2.2	Οργανική ύλη του εδάφους	29
2.3	Δομή εδάφους και συσσώρευση	30
2.4	Αέρια εδάφους	31
2.5	Υγρασία εδάφους	32
2.6	Σχέσεις μάζας και όγκου στη μήτρα του εδάφους	34
2.7	Ασκήσεις	37
2.8	Βιβλιογραφία	38

3.	**Τύχη και μεταφορά των ρύπων**	**39**
3.1	Εισαγωγή	39
3.2	Ετερογένεια	40

3.3	Διατήρηση μάζας	41
3.3.1	Συνέχεια σε πορώδες μέσο	43
3.3.2	Διατήρηση μάζας για ένα χημικό συστατικά	45
3.3.3	Συναγωγή και υδροδυναμική διασπορά σε πορώδη μέσα	46
3.3.4	Μεταφορά συντηρητικού συστατικού σε πορώδη μέσα	48
3.4	Διεργασίες διεπιφανειακής μεταφοράς	49
3.4.1	Προσρόφηση (Adsorption)	49
3.4.2	Διαλυτοποίηση	52
3.4.3	Εξαέρωση και Απορρόφηση	52
3.4.4	Κατανομή φάσης των ρύπων	54
3.5	Μετασχηματισμοί των Ρύπων	54
3.5.1	Βιοαποδόμηση	55
3.5.2	Βιομετασχηματισμός των οργανικών συστατικών	55
3.5.3	Βιομετασχηματισμός ανόργανων ιόντων και συστατικών	55
3.5.4	Ρυθμοί βιοαποδόμησης	56
3.5.5	Φυσική αποσύνθεση/εξασθένηση και γηγενής βιοαποκατάσταση	57
3.5.6	Χημική Αποσύνθεση	57
3.5.7	Φωτοαποδόμηση	58
3.5.8	Υδρόλυση	58
3.5.9	Οξείδωση-αναγωγή	58
3.6	Ασκήσεις	59
3.7	Βιβλιογραφία	63

4.	**Μικροβιακή Οικολογία**	**65**
4.1	Κατάταξη των έμβιων οργανισμών	65
4.2	Κύριες κατηγορίες μικροοργανισμών	67
4.3	Χημική σύσταση των κυττάρων	69
4.4	Βακτηριακή ανάπτυξη	70
4.4.1	Λανθάνουσα φάση	71
4.4.2	Εκθετική ανάπτυξη	72
4.4.3	Στάσιμη φάση	74
4.4.4	Φάση θανάτου	74
4.5	Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη και τη βιοαποδόμηση	75
4.5.1	Απαιτήσεις θρεπτικών	75
4.5.2	PH του εδάφους	76
4.5.3	Θερμοκρασία	76
4.5.4	Υγρασία του εδάφους	77
4.5.5	Παράγοντες υποστρώματος	78
4.5.6	Μικροβιολογικοί παράγοντες	79
4.6	Μοντελοποίηση της ανάπτυξης και της βιοαποδόμησης	79
4.6.1	Κατανάλωση υποστρώματος	81
4.6.2	Μέθοδοι για την μέτρηση των μικροβιακών πληθυσμών και της δραστηριότητάς τους	84
4.7	Ασκήσεις	86
4.8	Βιβλιογραφία	87

5.	**Μεταβολισμός και Παραγωγή Ενέργειας**	**89**
5.1	Εισαγωγή	89
5.2	Ενέργεια	90
5.3	Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού	92
5.4	Ενέργεια ενεργοποίησης και ένζυμα	92
5.5	Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	94
5.5.1	Ο ηλεκτρονιακός πύργος	95
5.6	Μεταφορείς ηλεκτρονίων και αποθήκευση ενέργειας	97
5.7	Ποικιλία στις μεταβολικές διεργασίες	97
5.8	Μεταβολισμός Οργανικής Ύλης	98
5.8.1	Ζύμωση	99
5.8.2	Αναπνοή	100
5.8.3	Αναπνοή με χρήση νιτρικών	101
5.8.4	Αναπνοή με χρήση θειικών	101
5.9	Μεταβολισμός ανόργανων συστατικών: Λιθοτροφία	102
5.9.1	Υδρογονο-βακτήρια	102
5.9.2	Θειο-βακτήρια	103
5.10	Φωτοτροφικός μεταβολισμός	104
5.11	Συμμεταβολισμός	105
5.12	Ασκήσεις	106
5.13	Βιβλιογραφία	106

6.	**Βιοαποδόμηση επιλεγμένων συστατικών**	**107**
6.1	Βιοαποδόμηση υδρογονανθράκων	107
6.1.1	Αλκάνια	108
6.1.2	Αλκένια	108
6.1.3	Κυκλοαλκάνια	109
6.1.4	Αρωματικές ενώσεις	110
6.1.5	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	111
6.1.6	Ασφαλτίνες και ρητίνες	112
6.1.7	Οξυγονωτές καυσίμων	113
6.2	Βιοαποδόμηση αλογονωμένων αλειφατικών ενώσεων	114
6.3	Βιοαποδόμηση αλογονωμένων αρωματικών ενώσεων	115
6.4	Περίληψη	117
6.5	Βιβλιογραφία	118

7.	**Επιτόπια επεξεργασία**	**121**
7.1	Εισαγωγή	121
7.2	In situ αποκατάσταση ταμιευτήρων	122
7.2.1	Διήθηση	122
7.2.2	Άντληση, επεξεργασία και επαναφορά	123
7.2.3	Διοχέτευση αέρα	126
7.3	In situ βιοαποκατάσταση του εδάφους	129
7.3.1	Εξαγωγή ατμών από το έδαφος	130
7.3.2	Βιοαερισμός	132
7.4	Ασκήσεις	134
7.5	Βιβλιογραφία	135

8.	**Βιοαποκατάσταση στερεής φάσης**	**137**
8.1	Εισαγωγή	137
8.2	Επεξεργασία γης	137
8.2.1	Περιγραφή της διεργασίας	138
8.2.2	Κατασκευή μονάδας επεξεργασίας γης	141
8.2.3	Όργωμα εδάφους	144
8.2.4	Προσθήκη θρεπτικών	147
8.2.5	Περιεχόμενη υγρασία	147
8.2.6	Έλεγχος θερμοκρασίας	148
8.2.7	Έλεγχος του pH	148
8.2.8	Εφαρμογές της επεξεργασία γης	149
8.2.9	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	149
8.3	Κομποστοποίηση (composting)	150
8.3.1	Περιγραφή της διεργασίας	150
8.3.2	Σχεδιαστικές παράμετροι	151
8.3.3	Πηγή θερμότητας	152
8.3.4	Διογκωτικές ύλες	152
8.3.5	Εμβολιασμός	153
8.3.6	Σύσταση του σωρού	154
8.3.7	Περιεχόμενο υγρασίας	154
8.3.8	Παραγωγή θερμότητας σε σωρούς κόμποστ	155
8.3.9	Τύποι συστημάτων κομποστοποίησης	156
8.3.10	Σειράδια	157
8.3.11	Αερισμός σειραδιού	158
8.3.12	Καλυμμένα σειράδια	159
8.3.13	Στατικοί σωροί	160
8.3.14	Κλειστοί αντιδραστήρες	161
8.4	Ασκήσεις	162
8.5	Βιβλιογραφία	163

9.	**Βιοαποκατάσταση ημιστερεής φάσης**	**167**
9.1	Εισαγωγή	167
9.2	Περιγραφή της διεργασίας	168
9.3	Διατάξεις αντιδραστήρων και μοντελοποίηση	169
9.3.1	Μοντελοποίηση αντιδραστήρα διαλείποντος έργου	169
9.3.2	Τροφοδοσία οξυγόνου	172
9.3.3	Ανάμειξη	173
9.3.4	Απαιτήσεις θρεπτικών	174
9.4	Προεπεξεργασία	175
9.4.1	Κλασματοποίηση χώματος	176
9.4.2	Πλύσιμο χώματος	176
9.5	Σχεδιαστικές θεωρήσεις	178
9.5.1	Εμβόλιο βακτηρίων	178
9.5.2	Βακτηριακός πληθυσμός	178
9.5.3	Ανάπτυξη εμβολίου	179
9.5.4	Επιλογή αντιδραστήρα	180
9.6	Παράμετροι λειτουργίας και έλεγχος διεργασιών	183
9.6.1	Συγκέντρωση στερεών	183

9.6.2	Αερισμός και απαίτηση οξυγόνου	185
9.6.3	Θερμοκρασία και pH	185
9.6.4	Επιφανειοδραστικές ενώσεις και άλλα πρόσθετα	185
9.6.5	Εκλύσεις VOCs	186
9.6.6	Παραγωγή αφρού	186
9.7	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	187
9.8	Ασκήσεις	187
9.9	Βιβλιογραφία	188

10.	**Βιολογική επεξεργασία φάσης ατμών**	**191**
10.1	Εισαγωγή	191
10.2	Βιόφιλτρα	192
10.2.1	Χαρακτηριστικά ρύπων	194
10.2.2	Πληρωτικά υλικά	196
10.2.3	Κόμποστ	196
10.2.4	Συνθετικά πληρωτικά υλικά	197
10.2.5	Κατανομή αερίων	198
10.2.6	Ύγρανση	198
10.2.7	Έλεγχος pH	199
10.2.8	Έλεγχος θερμοκρασίας	200
10.2.9	Εγκλιματισμός και μεταβατικές συνθήκες	200
10.3	Χαλικοδιυλιστήρια	201
10.3.1	Σχεδιασμός και λειτουργικές παράμετροι	202
10.4	Διεργασίες μικροκλίμακας	204
10.5	Θεωρητική μοντελοποίηση λειτουργίας βιόφιλτρου	205
10.5.1	Κινητική μηδενικής τάξης	207
10.5.2	Κινητική πρώτης τάξης	209
10.5.3	Ισοζύγια μάζας στην αέρια φάση	210
10.6	Βιβλιογραφία	212

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1 Γενικά περί βιοαποκατάστασης

Πολλές από τις κλασσικές μεθόδους επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για την απορρύπανση του εδάφους και των υπόγειων νερών έχουν περιορισμένη εφαρμογή, είναι απαγορευτικά ακριβές ή δεν είναι αποτελεσματικές (Nicholas, 1987). Τα προβλήματα που σχετίζονται με τον καθαρισμό ρυπασμένων περιοχών και κηλίδων τοξικών ουσιών, υποδεικνύουν την ανάγκη για την ανάπτυξη τεχνολογιών αποκατάστασης και μείωσης των αποβλήτων οι οποίες οφείλουν να είναι αποτελεσματικές, οικονομικές και εύκολα εφαρμόσιμες σε ένα εύρος προβλημάτων (Catallo and Portier, 1992). Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας εδάφους και υπόγειων νερών βασίζονταν στην απομάκρυνση και στον εγκλωβισμό των ρυπασμένων υλικών (Brown et al, 1986; Neely et al, 1981). Οι πιο πολλές από αυτές τις μεθόδους δεν είναι τελείως αποτελεσματικές και δεν προσφέρουν μόνιμες λύσεις αποκατάστασης. Μερικές μέθοδοι μάλιστα, μπορεί να προκαλέσουν επιπλέον παραγωγή ανεξέλεγκτων επικίνδυνων αποβλήτων. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους είναι εφικτή (FMC Aquifer Remediation Systems, 1986). Για παράδειγμα κατά την επισκευή ή αντικατάσταση υπόγειων δεξαμενών ή σωληνώσεων, το ρυπασμένο έδαφος πρέπει να απομακρυνθεί για να έχουν πρόσβαση τα αρμόδια συνεργεία. Η εκσκαφή μπορεί να εφαρμοστεί επίσης σε περιπτώσεις πολύ υψηλών συγκεντρώσεων όπου κινδυνεύουν άμεσα από δηλητηρίαση οι κάτοικοι γειτονικών περιοχών. Η εκσκαφή μπορεί να είναι αποτελεσματική εμποδίζοντας υλικά που βρίσκονται στην επιφάνεια να εισέλθουν στον υδροφόρο ορίζοντα. Η εκσκαφή πάντως εγείρει το μεγάλο ερώτημα του τι θα κάνουμε το ρυπασμένο χώμα αφού ουσιαστικά το μεταφέρουμε από μια περιοχή σε κάποια άλλη.

Η βιοαποδόμηση (biodegradation), ο βακτηριακός μετασχηματισμός οργανικών συστατικών, έχει αναγνωριστεί εδώ και αρκετά χρόνια σαν μια πολύ σημαντική διεργασία για την απομάκρυνση τοξικών χημικών ενώσεων από το περιβάλλον. Ο κυριότερος λόγος γι' αυτό είναι ότι η βιοαποδόμηση προσφέρει τη δυνατότητα για μια φθηνή αλλά και πολύ αποδοτική μέθοδο για την απομάκρυνση τοξικών ενώσεων από το έδαφος. Η βιοαποκατάσταση (bioremediation), η ελεγχόμενη χρήση της βιοαποδόμησης για την απομάκρυνση τοξικών ενώσεων, χρησιμοποιείται εδώ και αρκετά χρόνια για την απομάκρυνση πετρελαίου και παραπροϊόντων του από ρυπασμένα εδάφη. Μορφές ρύπανσης αυτού του είδους παρουσιάζονται συχνά από διαρροές υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων και χημικών. Οι διαρροές αυτές συχνά παραμένουν ανεξιχνίαστες για χρόνια και κατά συνέπεια μολύνουν μεγάλες ποσότητες εδάφους και υπόγειων νερών.

Η βιοαποκατάσταση έχει οριστεί σαν η "βιολογική αντίδραση στην περιβαλλοντική κατάχρηση". Αυτός ο ορισμός χρησιμοποιείται για την διάκριση μεταξύ της χρήσης των μικροοργανισμών για αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών και της εφαρμογής τους σε διεργασίες βιοεπεξεργασίας/βιόκυκλου που είναι σχεδιασμένες να ελαττώνουν τις εκπομπές ανόργανων και οργανικών ενώσεων στην πηγή. Η βιοαποκατάσταση αναφέρεται στη βιολογική αποκατάσταση ιστορικά ρυπασμένων περιοχών και στον καθαρισμό περιοχών που ρυπάνθηκαν σε πιο πρόσφατους χρόνους είτε λόγω ατυχήματος είτε τυχαία, σαν αποτέλεσμα παραγωγής, αποθήκευσης, μεταφοράς και χρήσης οργανικών και ανόργανων χημικών (Hamer, 1983; Baker and Herson, 1994).

Αντικείμενο αυτού του βιβλίου αποτελεί η χρήση βιολογικών μεθόδων και διεργασιών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και του υδροφόρου ορίζοντα. Οι περισσότερες βιολογικές διεργασίες ήδη εφαρμόζονται στον μετασχηματισμό των οργανικών ενώσεων και κατά συνέπεια έμφαση θα δοθεί στα χαρακτηριστικά των οργανικών ρύπων και στους παράγοντες που καθιστούν τα οργανικά διαθέσιμα για βιολογική επεξεργασία. Η βιοαποκατάσταση είναι μια περιοχή της περιβαλλοντικής μηχανικής η οποία μεταβάλλεται και επεκτείνεται πολύ γρήγορα. Οι μηχανικοί που ασχολούνται με το έδαφος και την αποκατάσταση των υπόγειων νερών γενικότερα και ειδικότερα με την βιοαποκατάσταση, αντιμετωπίζουν αυστηρές νομοθεσίες, σοβαρά προβλήματα δημόσιας υγιεινής, και σημαντικό βαθμό αβεβαιότητας λόγω της ελλιπούς γνώσης των πραγματικών συνθηκών στα υπεδάφια συστήματα. Στόχος αυτού του βιβλίου είναι κυρίως να παράσχει μια τεχνική θεμελίωση για την κατανόηση και την εφαρμογή των αρχών της βιοαποκατάστασης, παρά να αποτελέσει ένα εγχειρίδιο για το σχεδιασμό συστημάτων.

Η χρήση της βιοαποκατάστασης στο χειρισμό επικίνδυνων ρύπων είναι σχετικά πρόσφατη και αποτελεί ένα ταχέως αναπτυσσόμενο τομέα της περιβαλλοντικής διαχείρισης. Σημαντικό παράγοντα για την ανάπτυξη της βιοαποκατάστασης αποτέλεσαν οι νόμοι και οι κανονισμοί οι οποίοι στοχεύουν κυρίως στην επεξεργασία των ρύπων και όχι στη διάθεσή τους. Ιδιαίτερη έμφαση στην αποκατάσταση των ρυπασμένων περιοχών δόθηκε μετά το 1970 (Caplan, 1973) και γενικά βρέθηκε ότι οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι φθηνότερες από αντίστοιχες χημικές ή φυσικές μεθόδους. Η βιοαποκατάσταση συναντάει ιδιαίτερα πρόσφορο έδαφος. Για παράδειγμα στις ΗΠΑ υπάρχουν περίπου 750,000 μονάδες υπόγειων δεξαμενών, από τις οποίες 300,000 έχουν παρουσιάσει διαρροές, ενώ περίπου 30,000 νέες διαρροές συμβαίνουν κάθε χρόνο. Πάνω από τις μισές αυτές δεξαμενές χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση υδρογονανθράκων πετρελαίου, ρύπους που έχει αποδειχθεί ότι βιοαποδομούνται σχετικά εύκολα.

Ο αριθμός των περιοχών βιοαποκατάστασης δεν είναι ξεκάθαρος. Στις περισσότερες περιοχές με διαρροή από υπόγειες δεξαμενές εμπλέκονται προϊόντα πετρελαίου, ενώ σε λιγότερες περιπτώσεις εμπλέκονται διαλύτες και

φυτοφάρμακα. Παρ' όλα αυτά λόγω της τοξικότητας πολλών διαλυτών και φυτοφαρμάκων, που επιβάλλουν μικρές τιμές συγκεντρώσεών τους στο νερό και στο έδαφος, οι περιπτώσεις αυτές είναι ιδιαίτερα δύσκολες. Η συλλογή στοιχείων για τις περιοχές που εφαρμόζεται βιοαποκατάσταση είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Τα προγράμματα αποκατάστασης είναι συνήθως υπό την επίβλεψη των τοπικών αρχών και κατά συνέπεια οι αναφορές σχετικά με τον τύπο του προγράμματος αποκατάστασης σε πολλές περιπτώσεις είτε δεν είναι καλά τεκμηριωμένες είτε δεν υπάρχουν ακόμη. Πολύ συχνά, τα προγράμματα βιοαποκατάστασης περιγράφονται λανθασμένα όσο αφορά τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται και την αποτελεσματικότητά τους στην απορρύπανση της περιοχής.

Οι οργανικοί ρύποι που απαντώνται στο έδαφος μπορούν να ταξινομηθούν γενικά σαν φυσικής προέλευσης ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Τα οργανικά φυσικής προέλευσης προέρχονται από την αποσύνθεση φυτών και ζώων, είναι φυσιολογικά συστατικά του εδάφους και των υπόγειων νερών και καλούνται χουμικά υλικά. Τα χουμικά υλικά έχουν περίπλοκη δομή και αντιστέκονται σε περαιτέρω βιολογικό μετασχηματισμό. Το χώμα περιέχει κατά κανόνα λιγότερο από 3% χουμικά υλικά κατά βάρος, ενώ τα υπόγεια νερά περιέχουν λιγότερο από 5 mg/L ολικά χουμικά υλικά. Τα οργανικά ανθρωπογενούς προελεύσεως ποικίλουν ευρέως σε χαρακτηριστικά. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η βιοαποδομησιμότητα, η πολικότητα, η διαλυτότητα, η πτητικότητα και η τοξικότητα των ανθρωπογενών οργανικών ρύπων.

1.1.1 Βιοαποδομησιμότητα

Τα εύκολα μεταβολιζόμενα, μη τοξικά (για τους μικροοργανισμούς) οργανικά συστατικά, φυσιολογικά μεταβολίζονται πολύ γρήγορα από τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Τα πρωταρχικά προβλήματα στην αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με αποικοδομήσιμα συστατικά είναι (1) παροχή ανόργανων συστατικών απαραίτητων για βακτηριακή ανάπτυξη, (2) συνδυασμός του ρυθμού βιοαποδόμησης με το ρυθμό της εφαρμογής των ρύπων και (3) παρεμπόδιση φραξίματος των πόρων του εδάφους λόγω υπέρμετρης βακτηριακής ανάπτυξης. Εδάφη και υπόγεια νερά που ρυπαίνονται με συστατικά που αντιστέκονται στο βιολογικό μετασχηματισμό είναι γενικά δύσκολο να αποκατασταθούν.

1.1.2 Πολικότητα και διαλυτότητα

Τα μη πολικά συστατικά τείνουν να είναι υδρόφοβα και κυρίως συγκεντρώνονται (συμμετέχουν) στην οργανική ύλη που απαντάται στο έδαφος. Σαν αποτέλεσμα τα μη πολικά συστατικά είναι λιγότερο κινητικά στο έδαφος και τα υπόγεια νερά και η διασπορά των μη πολικών ενώσεων στα υπόγεια νερά είναι συνήθως μικρότερη από αυτή των πολικών ενώσεων. Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος που απαιτείται για τις μη πολικές ενώσεις να μεταβούν από την περιοχή της ρύπανσης στα γειτονικά πηγάδια θα είναι μεγαλύτερος απ' ό,τι για τις πολικές ενώσεις. Η

διαλυτότητα είναι εξίσου σημαντική με την πολικότητα αλλά σχετίζεται περισσότερο με την δυνητική διαθεσιμότητα των συστατικών στην υγρή φάση. Η βιοαποκατάσταση πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς, κυρίως βακτήρια και μύκητες και οι ρύποι πρέπει να βρίσκονται σε διάλυμα προκειμένου να λάβει χώρα ο μετασχηματισμός.

1.1.3 Πτητικότητα

Τα πτητικά συστατικά τείνουν να συσσωρεύονται στη φάση ατμών και μπορούν να απομακρυνθούν από το έδαφος και τα υπόγεια νερά με απαερίωση (stripping). Στη συνέχεια ο ρυπασμένος ατμός μπορεί να υποστεί επεξεργασία στην επιφάνεια. Τα πτητικά συστατικά είναι συχνά πολύ κινητικά σε μη κορεσμένα εδάφη και οι εκλύσεις από το έδαφος μπορεί να αποτελέσουν σοβαρό κίνδυνο στην ρυπασμένη περιοχή ή κατά την εκσκαφή.

1.1.4 Τοξικότητα

Ο κύριος παράγοντας που οδηγεί στην ανάγκη για αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών και των υπόγειων νερών είναι η ανθρώπινη τοξικότητα. Η διάθεση ή απόρριψη τοξικών χημικών στο έδαφος αποτελεί ένα δύσκολο πρόβλημα γιατί: (1) τα τοξικά συστατικά συχνά αντιστέκονται στην βιοαποδόμηση, (2) καθώς τα συστατικά αυτά βρίσκονται στο περιβάλλον του εδάφους περιορίζεται η δυνατότητα ελέγχου σχετικά με τη μεταφορά και την τύχη τους και (3) ο κίνδυνος για τα αποθέματα νερού είναι πολύ μεγάλος γιατί τα μέγιστα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων των τοξικών συστατικών στο υδατικά αποθέματα είναι ιδιαίτερα χαμηλά.

Η απόθεση μη τοξικών αποβλήτων στο έδαφος παραμένει μια βιώσιμη επιλογή διάθεσης. Έτσι η διάθεση αποβλήτων στο έδαφος είναι συνηθισμένη τόσο για την γεωργία όσο και για τη βιομηχανία. Φυσικά, η ρύπανση των υπόγειων νερών συνυπάρχει με την διάθεση αποβλήτων στο έδαφος, κυρίως λόγω των νιτρικών (NO_3^-) και άλλων ανόργανων ιόντων.

Η αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών συχνά είναι απαραίτητη λόγω των πολύ χαμηλών επιτρεπτών συγκεντρώσεων των τοξικών ενώσεων στα υδατικά αποθέματα. Στον Πίνακα 1.1 δίνονται τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (Maximum Concentration Limits, MCLs) τοξικών ενώσεων σε υδατικά αποθέματα.

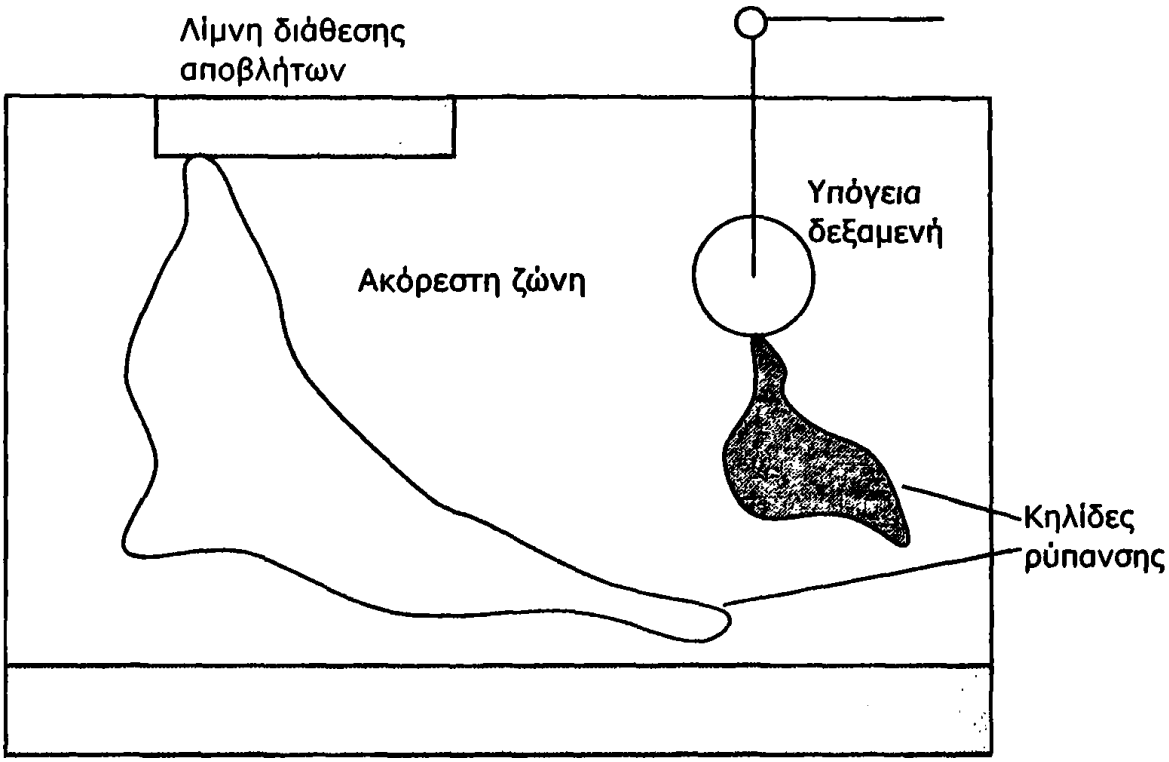
Πίνακας 1.1
Ανώτατα επιτρεπτά όρια (MCLs) οργανικών ενώσεων

Συστατικό	Εμπειρικός Τύπος	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα mg/L	MCL, mg/L
Benzene	C_6H_6	78.1	1,800	0.005
Toluene	C_7H_8	92.2	500	2
Xylenes	C_8H_{10}	106.2	198	10
Ethylbenzene	C_8H_{10}	106.2	150	0.7
Pentachlorophenol	C_6OHCl_5	266.3	20	0.2
Carbon tetrachloride	CCl_4	153.8	800	0.005
Trichloroethylene	C_2HCl_3	131.4	1.1	0.005
Methylene chloride	CH_2Cl_3	84.9	20,000	0.005
Ethylenedibromide (EDB)	$C_2H_4Br_2$	187.9	4,000	$5\ 10^{-6}$
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	$C_{12}HnCl_{10-n}$	Varies	Varies	$5\ 10^{-5}$
Tetrachlorodibenzo(*p*)dioxin	$C_{12}H_2O_2Cl_4$	322		$5\ 10^{-9}$
Vinyl chloride	C_2H_3Cl	62.5	2,792	0.002

1.2 Πηγές ρύπανσης

Οι μεγαλύτερες ποσότητες ρύπων εισέρχονται στο έδαφος κυρίως από διαρροές υπόγειων δεξαμενών, από χωματερές και από μικρές λίμνες διάθεσης αποβλήτων. Η τοποθέτηση δεξαμενών καυσίμων στο υπέδαφος χρησιμοποιείται για την εξοικονόμηση χώρου και για την ασφάλεια των γειτονικών κτιρίων. Με το πέρασμα του χρόνου όμως, οι μεταλλικές δεξαμενές διαβρώνονται και σημειώνονται μικρές διαρροές. Διαρροές παρουσιάζονται επίσης και στις ενώσεις και συνδέσεις των σωληνώσεων σαν αποτέλεσμα της καθίζησης και μετακίνησης του εδάφους. Συνήθως ο ρυθμός διαρροής είναι μικρός και δύσκολα ανιχνεύσιμος. Κατά παρόμοιο τρόπο, οι μικρές λίμνες διάθεσης αποβλήτων παρουσιάζουν διαρροές στους χιτώνες τους. Πριν από το 1970, ελάχιστοι έλεγχοι γινόντουσαν στο σχεδιασμό και τη λειτουργία των μικρών λιμνών διάθεσης αποβλήτων. Συχνά οι λίμνες αυτές δεν είχαν χιτώνες και το μεγαλύτερο μέρος των αποβλήτων πολύ γρήγορα διηθούνταν στο έδαφος. Οι σύγχρονοι κανονισμοί επιβάλλουν σχεδιαστικές προδιαγραφές για τους χιτώνες, απόσταση από τα υπόγεια νερά και παρακολούθηση για διαρροές. Παρ' όλα αυτά όμως εξακολουθούν να υπάρχουν χιλιάδες παλαιότερες και λιγότερο καλά σχεδιασμένες λίμνες και δεν πρέπει να ξεχνάει κανείς ότι μικρές ποσότητες τοξικών συστατικών μπορούν να προκαλέσουν ρύπανση σε πολύ μεγάλες ποσότητες νερού. Οι διαρροές από δεξαμενές και λίμνες συχνά δημιουργούν κηλίδες (Σχήμα 1.1). Οι κηλίδες που δημιουργούνται από υπόγειες δεξαμενές περιέχουν καθαρό προϊόν, ενώ οι κηλίδες που δημιουργούνται από λίμνες αποτελούνται από νερό και μίγμα ρύπων. Η ρύπανση στις χωματερές προκαλείται από τα στραγγίσματα. Τα

στραγγίσματα συλλέγονται στο κατώτερο τμήμα των χωματερών και διαφεύγουν μέσα από του χιτώνες (Σχήμα 1.2).

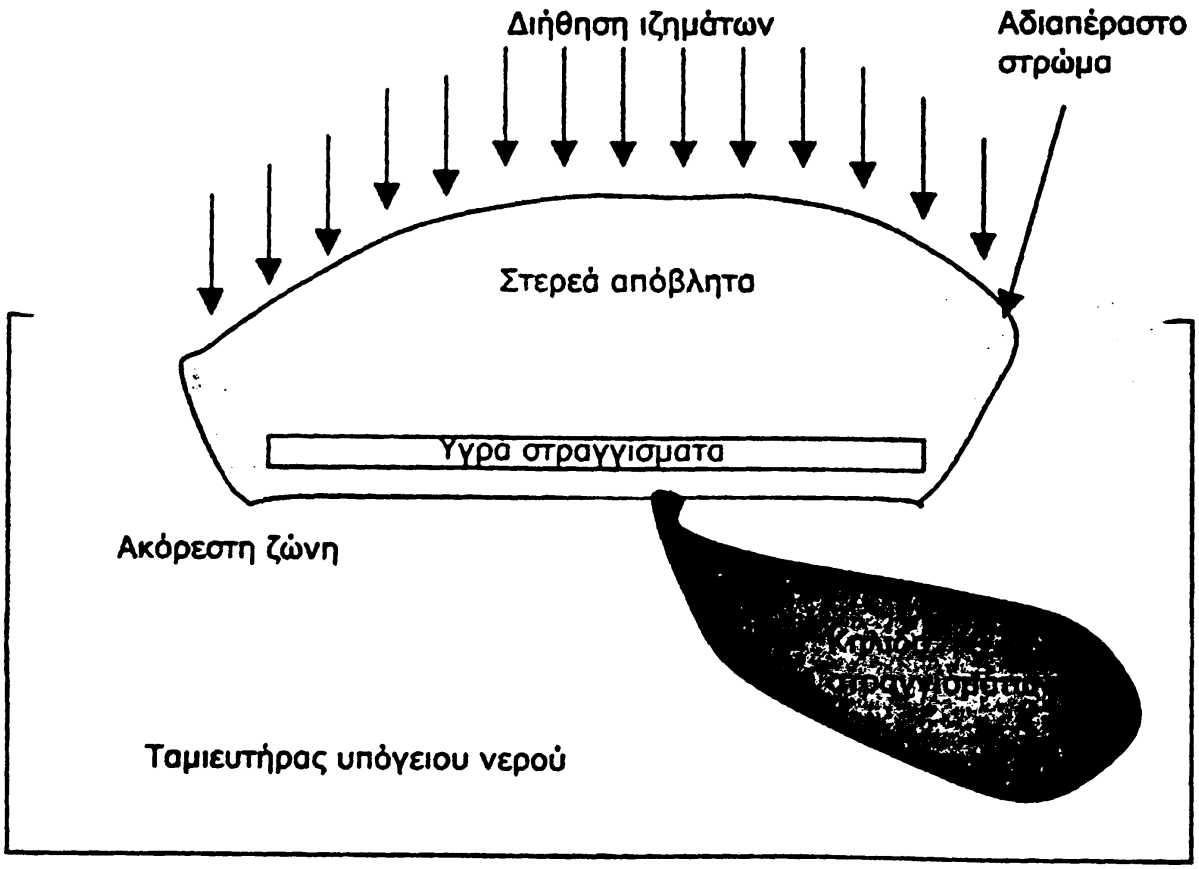


Σχήμα 1.1 Διάγραμμα κηλίδων που προκαλούνται από μικρές διαρροές σε λίμνες διάθεσης υγρών αποβλήτων και υπόγειες δεξαμενές.

Οι κηλίδες μπορεί να είναι κορεσμένες ή ακόρεστες, αλλά η ροή είναι γενικά προς τα κάτω και διαχέεται διαμέσου των διαθέσιμων καναλιών, ακολουθώντας τα μονοπάτια με την μικρότερη αντίσταση. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του εδάφους και των ρύπων είναι αναπόφευκτες κυρίως λόγω προσρόφησης και εκρόφησης των μη πολικών ενώσεων. Επίσης συμβαίνουν και χημικές αντιδράσεις όπως ιονεναλλαγές. Οι κηλίδες ταξιδεύουν αργά στην ακόρεστη ζώνη αλλά κάποτε φτάνουν στον υδροφόρο ορίζοντα εφόσον συνεχίζεται η διαρροή. Η ανάμιξη με τον υδροφόρο ορίζοντα είναι συνάρτηση της σχετικής πυκνότητας καθώς οι ελαφριές κηλίδες επιπλέουν, οι βαριές κηλίδες καθιζάνουν και οι ουδέτερες κηλίδες αναμιγνύονται καλά με το νερό. Σε πολλές περιπτώσεις διαρροών βενζίνης και καυσίμων αεροσκαφών, οι διαρροές οδήγησαν σε λίμνες με καθαρό νερό καθώς τα προϊόντα αυτά συσσωρεύονταν στο επάνω τμήμα του υδροφόρου ορίζοντα.

Σοβαρά προβλήματα ρύπανσης του εδάφους και των υπόγειων νερών παρουσιάζονται επίσης από κηλίδες και ακατάλληλη διάθεση τοξικών υλικών.

Συχνά, ατυχήματα κατά την μεταφορά χημικών οδηγούν στην απόθεση μεγάλων ποσοτήτων τοξικών ουσιών σε μικρές περιοχές εδάφους. Όταν παραμείνουν ανεπεξέργαστα τα χημικά αυτά, διηθούνται στον υδροφόρο ορίζοντα και ρυπαίνουν το νερό στη συγκεκριμένη περιοχή. Η διάθεση χημικών στα σπίτια και σε εμπορικές επιχειρήσεις γίνεται συνήθως με τρόπο που οδηγεί σε ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων νερών. Χρησιμοποιημένα λάδια μηχανών και διαλύτες καθαρισμού από συνεργεία, κατάλοιπα φυτοφαρμάκων από τις καλλιέργειες και τους αεροψεκασμούς, χρώματα και καθαριστικά συχνά απορρίπτονται στο έδαφος ή θάβονται σε ιδιωτικές εκτάσεις. Τα παραδείγματα που ακολουθούν δίνουν την έκταση του προβλήματος που προκύπτει από την ασυλλόγιστη διάθεση ή την κακή χρήση τοξικών ουσιών. Στο Lathrop, California, τα νερά πλύσης μιας δεξαμενής που περιείχε dibromochloropropane (DBCP) , μια μυκητοκτόνο ουσία, πετάχτηκαν ανεπεξέργαστα στο χωράφι πίσω από την τοπική μονάδα παρασκευής της ουσίας. Οι συγκεντρώσεις του DBCP που μετρήθηκαν στα υπόγεια νερά στη συνέχεια έφταναν τα 1700 mg/L.



Σχήμα 1.2 Ρύπανση εδάφους και υπόγειου νερού από τα στραγγίσματα μιας χωματερής.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το DBCP προκαλεί στείρωση στο γυναικείο πληθυσμό και είναι ιδιαίτερα καρκινογόνο. Στο Times Beach, Missuri, ένα μείγμα χημικών και καμένων λαδιών χύθηκε σε χωματόδρομους και σε άλλες άστρωτες περιοχές προκειμένου να περιοριστεί η σκόνη. Σαν συνέπεια ακολούθησε μια σειρά θανάτων ζώων το 1971. Μετρήσεις που έγιναν στο έδαφος έδειξαν υψηλές συγκεντρώσεις tetrachlorodibenzo(p)dioxin (TCDD). Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης αφαιρέθηκαν 20 cm χώματος από την επιφάνεια του οδοστρώματος. Το μέτρο αυτό όμως δεν ήταν αρκετό και η περιοχή εκκενώθηκε.

Από τις αρχές του 20ου αιώνα οι περιβαλλοντολόγοι μηχανικοί και επιστήμονες σταθερά διευρύνουν την προσοχή τους στην καθαριότητα, την ασφάλεια και την αισθητική του πόσιμου νερού και την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων για την προστασία της δημόσιας υγείας. Στη συνέχεια προσπάθησαν για την βελτίωση του υδατικού περιβάλλοντος και την ποιότητα του αέρα και πρόσφατα για την αποκατάσταση των μολυσμένων εδαφών και του υδροφόρου ορίζοντα. Η προστασία του περιβάλλοντος και η αποκατάσταση περιβαλλοντικών καταστροφών ήρθε στην επιφάνεια με την δημοσίευση 'Silent Spring' της Rachel Carson, το 1962. Πριν από αυτή τη δημοσίευση λίγοι μηχανικοί ασχολούνταν με τις οικολογικές συνέπειες της διάθεσης αποβλήτων και τη εξάπλωση ασθενειών που προέρχονται από το νερό, την αντιαισθητική εμφάνιση του νερού από την παρουσία φυκιών, τα επιπλέοντα κουφάρια ζώων και τις συνέπειες στην αλιεία. Μετά το 1962, μηχανικοί, επιστήμονες αλλά και το ευρύτερο κοινό άρχισε να ενημερώνεται για όλες τις βλαβερές επιπτώσεις που προκαλεί η χρόνια έκθεση σε τοξικά υλικά στο περιβάλλον, τη σημασία της διατήρησης των ειδών και για τις δυνητικά ολικές καταστροφές σε σχετικά μικρές περιοχές. Η ανακάλυψη ότι το όζον της στρατόσφαιρας καταστρέφεται σαν αποτέλεσμα των εκπομπών χλωροφθορανθράκων επέφερε έντονες συζητήσεις, σημαντικές νομοθετικές παρεμβάσεις, διεθνείς συνεργασίες και αποφάσεις και εκτεταμένα ερευνητικά προγράμματα. Την ίδια χρονική περίοδο ανακαλύφθηκε ότι σε πολλές περιοχές υπάρχουν διαρροές χημικών ή χημικά έχουν διασκορπιστεί ανεξέλεγκτα και έχει μολυνθεί σημαντικά ο υδροφόρος ορίζοντας και πολλές περιοχές έχουν καταστεί επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία και για πολλές άλλες μορφές ζωής.

Τα μεγάλης κλίμακας προβλήματα ρύπανσης του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα είναι το άμεσο αποτέλεσμα της ανάπτυξης της βιομηχανικής κοινωνίας μας. Η παραγωγή αποβλήτων σχετίζεται με κάθε μορφή του μοντέρνου τρόπου ζωής. Η βιομηχανία απαιτεί την εξόρυξη και κατεργασία φυσικών πόρων όπως μέταλλα, δασικά προϊόντα και πετρέλαιο. Η εξόρυξη πόρων και η ανάπτυξη γενικά συντελούν στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων. Εγκαταλελειμμένες περιοχές εξόρυξης συχνά μετατρέπονται σε πηγές τρομερής ρύπανσης. Μέχρι σχετικά πρόσφατα, απόβλητα που σχετίζονταν με την εξόρυξη μεταλλευμάτων και την υλοτομία, συχνά αποθέτονταν στην ίδια περιοχή ή σε λίμνες και ποτάμια. Το κόστος για τον επιχειρηματία ήταν το κριτήριο για την επιλογή του τρόπου

διάθεσης των αποβλήτων. Γεγονότα όμως που έκαναν αφόρητη την κατάσταση οδήγησαν στη θέσπιση κανονισμών και ελέγχου.

Από το 1900, η παραγωγή οργανικών χημικών έχει αυξηθεί κατακόρυφα. Σημαντικότερες όμως είναι οι αλλαγές στους τύπους των χημικών που παράγονται και στις χρήσεις τους. Στις αρχές του 20ου αιώνα τα χημικά που χρησιμοποιούνταν στην γεωργία προέρχονταν κυρίως από απορρίμματα ζώων, υπολείμματα φυτών και μέταλλα. Σήμερα μια μεγάλη γκάμα παραγώγων του πετρελαίου χρησιμοποιούνται σαν φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα. Πολλά από αυτά τα συστατικά, μετά από εκτεταμένη χρήση σε όλο τον κόσμο, βρέθηκε ότι είναι τοξικά για την πανίδα και τα ψάρια (π.χ. DDT), πολύ τοξικά για τα θηλαστικά (π.χ. φυτοφάρμακα με βάση τον φωσφόρο όπως το παραθείο) ή καρκινογόνα (π.χ. αλογονομένα συστατικά όπως πολυχλωριομένα διφαινύλια και διβρωμο-χλωρο-προπάνιο). Η πολυπλοκότητα του οικοσυστήματος καθιστά τον προσδιορισμό των επιπτώσεων των χημικών πολύ δύσκολη. Η διαταραχή των πληθυσμιακών ισοζυγίων με τη χρήση ενός χημικού για τον έλεγχο μιας συγκεκριμένης ασθένειας μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητη αύξηση άλλου οργανισμού.

Τα παράγωγα του πετρελαίου αποτελούν ένα καλό παράδειγμα καθώς η πρωταρχική χρήση του πετρελαίου είναι για καύσιμο. Όμως, το εύρος των χημικών που παράγονται από το πετρέλαιο στη σύγχρονη κοινωνία εξαπλώνεται: πλαστικά, φάρμακα, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα και απορρυπαντικά. Το πιο διαδεδομένο πρόβλημα ρύπανσης εδάφους και υπόγειων νερών είναι αναμφίβολα η διαρροή βενζίνης από υπόγειες δεξαμενές. Σημαντικότατα προβλήματα δημιουργούνται επίσης από ατυχήματα που συμβαίνουν κατά τη μεταφορά του πετρελαίου. Διαρροές από τάνκερ έχουν προκαλέσει τραγικές οικολογικές καταστροφές σε όλο τον κόσμο. Τεράστιες ποσότητες φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων χρησιμοποιούνται από ιδιώτες. Η απόρριψη των δοχείων των παραπάνω ουσιών είναι ένα σημαντικό πρόβλημα, ιδιαίτερα στην περίπτωση των μικρών δοχείων που χρησιμοποιούνται στους κήπους και στα σπίτια. Τα περισσότερα από αυτά τα δοχεία καταλήγουν στις χωματερές και προκαλούν ανεξέλεγκτη απελευθέρωση των ουσιών που περιείχαν στο περιβάλλον.

Η αποκατάσταση του εδάφους και των υπόγειων νερών αποτελεί πλέον μια μεγάλη βιομηχανία σε όλο τον κόσμο. Οι βασικές κατηγορίες προβλημάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2
Ταξινόμηση της ρύπανσης εδάφους και υπόγειων νερών

Τύπος χημικών ενώσεων	Τυπικές περιοχές	Κινητικότητα	Τοξικές επιδράσεις
Χημικά αγροτικών εφαρμογών	Μονάδες παραγωγής, διανομείς χημικών, αγροκτήματα, καλλιεργημένες περιοχές, αεροδρόμια	Γενικά χαμηλή	Ασθένειες του νευρικού συστήματος, καρκίνοι
Βενζίνη και πετρέλαιο	Βενζινάδικα, στρατιωτικές βάσεις, διυλιστήρια	Χαμηλή έως μέτρια	Καρκινογενέσεις προκαλούνται από πολλά προϊόντα του πετρελαίου
Χρώματα	Χωματερές	Μέτρια έως υψηλή	Δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα, ζημιές στο νευρικό σύστημα, κορκίνος
Διαλύτες	Μονάδες παραγωγής ηλεκτρονικών, συνεργεία, στρατιωτικές βάσεις	Μέτρια έως υψηλή	Καρκινογενέσεις, ζημιές στο νευρικό σύστημα, τοξικότητα
Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)	Μονάδες παραγωγής αερίων άνθρακα	Χαμηλή έως μέτρια	Αρκετά PAHs προκαλούν καρκινογενέσεις
PCBs	Ηλεκτρικοί μετασχηματιστές	Χαμηλή	Καρκίνοι
Διοξίνες	Χημικές βιομηχανίες, εξατμίσεις οχημάτων, καύση απορριμμάτων,	Χαμηλή	Προκαλούν όγκους

Τα μολυσμένα εδάφη και τα υπόγεια νερά μπορούν να αποκατασταθούν με διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους. Στη βιοαποκατάσταση ανόργανα και/ή οργανικά συστατικά απομακρύνονται με τη δράση μικροοργανισμών. Στα συστατικά που στοχεύει η βιοαποκατάσταση περιλαμβάνεται μια μεγάλη γκάμα οργανικών ενώσεων, βαρέα μέταλλα, όπως υδράργυρος, και τοξικά ιόντα όπως κυανιούχα (CN^-) και νιτρικά (NO_3^-). Πολλοί από τους ρύπους που καταλήγουν στο έδαφος ή τα υπόγεια νερά,

μετασχηματίζονται σε μια μη ρυπογόνο κατάσταση κάτω από φυσιολογικές συνθήκες. Για παράδειγμα, αν ένα γυάλινο μπουκάλι πορτοκαλάδας πέσει στο έδαφος, τα περισσότερα οργανικά συστατικά θα αποδομηθούν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα από γηγενή βακτήρια του εδάφους. Ο χρόνος για την αποικοδόμηση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εδάφους, τη θερμοκρασία και την παρουσία θρεπτικών απαραίτητων για τη βακτηριακή ανάπτυξη. Σε κάθε περίπτωση όμως τα οργανικά συστατικά του χυμού θα αποδομηθούν βακτηριακά στην χαμηλότερη οξειδωτική τους κατάσταση. Η βιοαποκατάσταση εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου οι ρύποι δεν μπορούν να οξειδωθούν φυσιολογικά ή όπου το χρονικό διάστημα που απαιτείται είναι απαράδεκτα μεγάλο. Στις περισσότερες πάντως περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται η βιοαποκατάσταση οι ρύποι είναι ανθρωπογενείς ή ξενοβιωτικοί. Επίσης συχνά οι ρύποι είναι τοξικοί και επικίνδυνοι και καθιστούν αδύνατη τη χρήση του εδάφους και των υπόγειων νερών.

Τα τελευταία χρόνια διάφορα βιολογικά συστήματα επεξεργασίας έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ρύπων από το έδαφος, το νερό και τον ατμό. Ο όρος βιοαποκατάσταση χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια ποικιλία μηχανολογικών συστημάτων και μεθόδων που χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς για να αποδομήσουν οργανικές ενώσεις. Ο όρος βιοαποκατάσταση, χρησιμοποιείται κυρίως στη βιβλιογραφία για τα συστήματα επεξεργασίας εδάφους και νερού. Ο όρος βιολογικό φιλτράρισμα χρησιμοποιείται για περιγράψει μια παραλλαγή της βιοαποκατάστασης για τους ρυπασμένους ατμούς. Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων από τους μικροοργανισμούς είναι μια φυσική διεργασία που περιορίζεται από χημικούς, φυσικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Παραδείγματα τέτοιων παραγόντων είναι η μοριακή δομή του ρύπου και η αντίστασή του στη βιοαποδόμηση, η έλλειψη επαφής μεταξύ των ρύπων και των βακτηριακών πληθυσμών (βιοδιαθεσιμότητα), η παρουσία του κατάλληλου βακτηριακού πληθυσμού και οι κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες για τους μικροοργανισμούς. Στα συστήματα βιοαποκατάστασης, οι περιοριστικοί παράγοντες τροποποιούνται και ενθαρρύνεται η αποδομητική δράση των μικροοργανισμών διορθώνοντας κάποιον περιβαλλοντικό παράγοντα που περιορίζει την βιοδραστηριότητα.

Ο τελικός σκοπός της βιοαποκατάστασης είναι να αδρανοποιήσει τους ρύπους, δηλαδή, να μετασχηματίσει επικίνδυνα χημικά σε ακίνδυνα συστατικά όπως το διοξείδιο του άνθρακα ή κάποια άλλα ανόργανα συστατικά, το νερό και κυτταρικά υλικά για τους οξειδωτικούς μικροοργανισμούς. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν οξυγόνο για να οξειδώνουν και νο βιοαποδομούν την οργανική ύλη (αερόβια βιοαποδόμηση). Άλλοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν νιτρικά, θείο, μεθάνιο ή άλλους δέκτες ηλεκτρονίων (αναερόβια βιοαποδόμηση). Στο παρελθόν οι περισσότερες διεργασίες βιοαποκατάστασης βασίστηκαν στην αερόβια βιοαποδόμηση. Αυτό συνέβαινε διότι: α)πολλοί ρύποι οξειδώνονται εύκολα υπό αερόβιες συνθήκες, β)οι αναερόβιες διεργασίες συμβαίνουν με πολύ αργότερους ρυθμούς και γ)γιατί είναι δύσκολο να διατηρήσουμε αναερόβιες

συνθήκες σε μηχανολογικές διεργασίες βιοαποκατάστασης. Οι αναερόβιες διεργασίες αποκτούν πλεονέκτημα για την επεξεργασία συγκεκριμένων ομάδων ρύπων οι οποίοι διασπώνται ευκολότερα υπό αναερόβιες συνθήκες, όπως υψηλά χλωριωμένοι ρύποι. Σε αυτό το βιβλίο θα ασχοληθούμε κυρίως με την αερόβια βιοαποδόμηση καθώς είναι και η πλέον συχνά εφαρμοζόμενη.

1.3 Σύγχρονες πρακτικές βιοαποκατάστασης

Οι βασικές αρχές της βιοαποκατάστασης έχουν προκύψει από την διαχείριση και επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και στερεών απορριμμάτων. Η διάθεση των αποβλήτων σε "φάρμες αποβλήτων", η οποία άρχισε στα τέλη του 19ου αιώνα, απαιτούσε την χρήση βακτηριδίων του εδάφους για τις διεργασίες απορρύπανσης. Περισσότερο σύνθετες μέθοδοι επεξεργασίας ρύπων, όπως χαλικοδιυλιστήρια, ενεργός ιλύς και αναερόβια χώνευση, αναπτύχθηκαν στο πρώτο μισό του 20ου αιώνα. Από το 1960, οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας συνεχίζουν να περιλαμβάνουν νέες μεθόδους με τη χρήση γης και μεθόδους για την βιοαποδόμηση συγκεκριμένων ρύπων. Τεχνολογικά επιτεύγματα της επεξεργασίας αποβλήτων και στερεών απορριμμάτων μεταφέρθηκαν στην επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων νερών, δηλαδή, στην βιοαποκατάσταση. Τα τελευταία χρόνια το μεγαλύτερο μέρος των εργασιών που δημοσιεύονται σχετικά με την βιοαποκατάσταση αναφέρεται στην επεξεργασία εδαφών ρυπασμένων με προϊόντα πετρελαίου. Αυτό συμβαίνει αφενός γιατί τα προϊόντα πετρελαίου υπόκεινται εύκολα σε βιοαποδόμηση και αφετέρου γιατί η μεγαλύτερη ρύπανση προέρχεται από τις υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης προϊόντων πετρελαίου. Η βιοαποκατάσταση έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχημένα τα τελευταία 30 χρόνια, για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με πετρέλαιο (Ryan et al., 1991).

Πρόσφατα, η βιοαποκατάσταση έγινε ιδιαίτερα σημαντική για την διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων. Μερικά από τα χημικά που θεωρούνταν ότι αντιστέκονταν στην βιοαποδόμηση, όπως το τριχλωροαιθυλένιο και πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), βρέθηκε ότι βιοαποδομούνται, τουλάχιστον σε εργαστηριακή κλίμακα. Αλλά συστατικά στα οποία στοχεύει σήμερα η βιοαποκατάσταση είναι: (1) διαλύτες όπως η ακετόνη και αλκοόλες, (2) αρωματικές ενώσεις όπως βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλένια γνωστά και σαν BTEX, καθώς και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και χλωροβενζόλιο, (3) νίτρο- και χλωροφαινόλες και (4) φυτοφάρμακα (Skladany, 1992). Από τους πιο διαδεδομένους ρύπους στο έδαφος και τα υπόγεια νερά είναι αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως BTEX, και χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες όπως τετραχλωροαιθυλένιο ή πολυχλωροαιθυλένιο (PCE), τριχλωροαιθυλένιο (TCE) και 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο (McCarty, 1991).

Η βιοαποκατάσταση είναι ένα νέο τεχνολογικό πεδίο, κάτι το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας. Το μεγαλύτερο μέρος των εφαρμογών της βιοαποκατάστασης είναι σε πειραματικό επίπεδο και οι πιο πολλές εργασίες εστιάζονται στην δυνατότητα εφαρμογής της βιοαποκατάστασης σε συγκεκριμένες περιοχές και για συγκεκριμένους ρύπους. Οι πιο πολλές εργασίες αναφέρονται σε πετυχημένες εφαρμογές της βιοαποκατάστασης, ενώ υπάρχουν ελάχιστες αναφορές για αποτυχημένες προσπάθειες.

Στη βιβλιογραφία, η επιτυχία της βιοαποκατάστασης βασίζεται στην εκατοστιαία απομάκρυνση των ρύπων στο έδαφος και τα υπόγεια νερά. Αυτό όμως το κριτήριο δεν είναι αυστηρό, διότι ακόμη και αν η απομάκρυνση είναι μεγάλη μπορεί ακόμη να απέχουμε σημαντικά από τα επιθυμητά όρια. Ταυτόχρονα, οι ρύποι μπορεί να μεταφέρονται έξω από το έδαφος και το νερό ή να μετασχηματίζονται αβιωτικά με άλλες διεργασίες όπως εξάτμιση, μεταφορά ή οξείδωση. Σε μια τέτοια περίπτωση δεν επιτυγχάνονται οι βασικοί στόχοι της βιοαποκατάστασης που είναι η αποτοξικοποίηση και ακινητοποίηση των ρύπων. Μια επιτυχημένη διεργασία βιοαποκατάστασης οφείλει να περιλαμβάνει ελέγχους για τη μεταφορά των ρύπων, όπως ειδικά καλύμματα για τη συλλογή των πτητικών ουσιών και πηγάδια παρακολούθησης για την ανίχνευση της μετανάστευσης των ρύπων. Παράλληλα, απαιτούνται αποδείξεις ότι λαμβάνει χώρα βιοαποδόμηση. Αυτό μπορεί να γίνει με αυξημένη βακτηριακή δραστηριότητα, αυξημένη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα, αυξημένη κατανάλωση οξυγόνου ή παρουσία μεταβολικών προϊόντων.

1.4 Συστήματα και διεργασίες βιοαποκατάστασης

Η βιοαποκατάσταση μπορεί να διακριθεί, ανάλογα με τις φυσικές συνθήκες που λαμβάνουν χώρα, σε *in situ*, στερεής φάσης και βιοαποκατάσταση σε βιοαντιδραστήρες. Οι διεργασίες επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται στο έδαφος, το νερό και τα αέρια, διαφέρουν σημαντικά. Σε αυτό το σημείο γίνεται μια σύντομη περιγραφή των διεργασιών που χρησιμοποιούνται σήμερα, ενώ λεπτομερέστερη περιγραφή γίνεται στα κεφάλαια 7 έως 10.

1.4.1 Βιοαποκατάσταση υπόγειων νερών

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την βιοαποκατάσταση των υπόγειων νερών διακρίνονται σε *in situ* μεθόδους και σε μεθόδους άντλησης και επεξεργασίας (*ex situ* μέθοδοι). Στις μεθόδους άντλησης και επεξεργασίας το υπόγειο νερό αντλείται στην επιφάνεια, υφίσταται επεξεργασία και είτε χρησιμοποιείται κατευθείαν είτε επιστρέφεται στον ταμιευτήρα. Η επιφανειακή επεξεργασία συχνά περιλαμβάνει αερισμό, προσθήκη θρεπτικών και σε πολλές περιπτώσεις διασπορά με μικροοργανισμούς ικανούς να αποικοδομούν τους ρύπους που είναι γνωστό ότι υπάρχουν στον ταμιευτήρα. Η διεργασία που χρησιμοποιείται είναι παρόμοια με

αυτή που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, όπως στη δραστική λάσπη και τους περιστρεφόμενους δίσκους. Σε μερικές περιπτώσεις η επιφανειακή επεξεργασία μπορεί να είναι φυσική καθώς μπορεί να περιλαμβάνει προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα ή απομάκρυνση αερίων. Οι διεργασίες άντλησης και επεξεργασίας δεν έχουν κατορθώσει να επαναφέρουν το νερό σε κατάσταση τέτοια ώστε να είναι πόσιμο.

Κατά την *in situ* επεξεργασία η βιοαποκατάσταση λαμβάνει χώρα στο υπέδαφος. Η δραστηριότητα των βιοαποδομητικών μικροοργανισμών ενεργοποιείται με την εισαγωγή οξυγόνου και θρεπτικών στον ταμιευτήρα. Το οξυγόνο, το οποίο συνήθως είναι ο ρυθμοπεριοριστικός παράγοντας, εισάγεται με διάφορους τρόπους όπως διοχέτευση αέρα (air sparging) ή με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα θρεπτικά εισάγονται μέσω διαδρόμων διήθησης (για μικρά βάθη) ή με πηγάδια γεώτρησης. Οι υπεδάφιες συνθήκες δεν ελέγχονται εύκολα και συχνά παρουσιάζονται προβλήματα: (1) στην μεταφορά οξυγόνου ή άλλου δέκτη ηλεκτρονίων στους κατάλληλους ρυθμούς και στις κατάλληλες περιοχές, (2) στην μεταφορά μικροοργανισμών στις ρυπασμένες περιοχές, (3) στην απομόνωση των ρύπων σε κλειστές περιοχές και (4) στην αδυναμία να εμποδιστεί η μετανάστευση των ρύπων πέρα από την ζώνη επεξεργασίας.

1.4.2 Βιοαποκατάσταση εδάφους

Η βιοαποκατάσταση του εδάφους μπορεί να γίνει *in situ* ή μπορεί να γίνει εκσκαφή του χώματος και επιτόπου επεξεργασία ή να μεταφερθεί το χώμα αλλού για επεξεργασία (*ex situ* διεργασίες). Η *in situ* μέθοδος επεξεργασίας περιλαμβάνει αερισμό του εδάφους, όταν επικρατούν πτητικοί ρύποι, και βιοαερισμού όταν οι ρύποι είναι ημι-πτητικοί ή μη πτητικοί. Οι *ex situ* διεργασίες περιλαμβάνουν επεξεργασία του εδάφους, κομποστοποίηση και βιοαντιδραστήρες λασπώδους φάσης. Τόσο η *in situ* όσο και η *ex situ* επεξεργασία συχνά εμπεριέχουν ένα συνδυασμό βιολογικών και μη βιολογικών διεργασιών και λειτουργιών. Για παράδειγμα, το πλύσιμο του χώματος συχνά χρησιμοποιείται για τη συγκέντρωση των ρυπογόνων ουσιών και για την ελάττωση του όγκου του χώματος που πρέπει να αποκατασταθεί. Στο πλύσιμο του χώματος χρησιμοποιούνται επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) για να απορροφήσουν υλικά από μεγαλύτερα μέρη του εδάφους όπως βράχους και χαλίκια. Το πλύσιμο συνήθως δεν έχει σημαντική επίδραση στα οργανικά υλικά που βρίσκονται προσροφημένα στο χώμα και σε λεπτόκκοκα υλικά όπως η άργιλος. Όμως ο διαχωρισμός των μεγαλύτερων υλικών καθιστά την βιολογική επεξεργασία σημαντικά απλούστερη.

1.4.3 *In situ* Επεξεργασία

Η *in situ* βιοαποκατάσταση απαιτεί μεταφορά οξυγόνου και πιθανότατα θρεπτικών στην ρυπασμένη περιοχή. Σε μερικές περιπτώσεις τα γηγενή βακτήρια δεν είναι

τα κατάλληλα και κατά συνέπεια απαιτείται προσθήκη των κατάλληλων βακτηριακών πληθυσμών. Ακόμα και εδάφη με υψηλό πορώδες παρουσιάζουν σχετικά αυστηρούς περιορισμούς στην μεταφορά υγρών και σωματιδίων. Για αυτό το λόγο, η προσθήκη θρεπτικών και μικροοργανισμών είναι δύσκολη. Σε περιπτώσεις όπου οι ρύποι είναι πτητικοί (π.χ. βενζίνη) μπορεί να εφαρμοστεί αερισμός του εδάφους και *ex situ* επεξεργασία. Κατά τον αερισμό του εδάφους, ο αέρας εισάγεται στην ρυπασμένη περιοχή και τα εξερχόμενα αέρια υφίστανται επεξεργασία. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να συμβεί κάποια βιοαποδόμηση αλλά συνήθως η έλλειψη θρεπτικών περιορίζει την βιοαποδόμηση. Αν η επεξεργασία των απαερίων είναι βιολογική, τότε ο αερισμός του εδάφους μετατρέπεται σε μια μορφή επεξεργασίας βιοαποκατάστασης. Στο παρελθόν, οι διεργασίες αερισμού του εδάφους λειτουργούσαν σαν μονάδες φυσικής επεξεργασίας όπου ο κύριος στόχος ήταν η ανάκτηση όσο το δυνατόν περισσότερων πτητικών ρύπων. Ο βιοαερισμός είναι μια μορφή *in situ* επεξεργασίας και εφαρμόζεται σε λιγότερο πτητικούς ρύπους του εδάφους. Αέρας ή οξυγόνο εισάγεται στην ρυπασμένη περιοχή και προστίθενται θρεπτικά με έκχυση ή διείσδυση. Σε περίπτωση επιτυχίας, ο βιοαερισμός είναι μια μέθοδος επεξεργασίας με καλό λόγο κόστους-αποτελέσματος σε σχέση με την εκσκαφή και επεξεργασία στην επιφάνεια.

1.4.4 Καλλιέργεια εδάφους (Landfarming)

Η καλλιέργεια εδάφους περιλαμβάνει αερισμό και ανάμειξη του ρυπασμένου εδάφους με όργωμα, προσθήκη θρεπτικών (και σε μερικές περιπτώσεις μικροοργανισμών) και έλεγχο της υγρασίας με περιοδική προσθήκη νερού. Σε πολλές περιπτώσεις όπου η μετανάστευση των ρύπων μπορεί να ελεγχθεί με την κατασκευή ημιπερατών φραγμάτων (συμπιεσμένος άργιλος ή πλαστικά), γίνεται εκσκαφή και επεξεργασία του ρυπασμένου εδάφους. Σε άλλες περιπτώσεις το ρυπασμένο χώμα είναι τόσο κοντά στην επιφάνεια έτσι ώστε να μην απαιτείται το στάδιο της εκσκαφής και η επεξεργασία να γίνεται *in situ*. Οι διεργασίες αποικοδόμησης στην καλλιέργεια εδάφους είναι κατεξοχήν βιολογικές. Σε μερικές όμως περιπτώσεις η φωτοχημική οξείδωση μπορεί να είναι σημαντική. Ο σημαντικότερος περιοριστικός παράγοντας της καλλιέργειας εδάφους είναι οι εκπομπές των ρύπων στην ατμόσφαιρα λόγω εξάτμισης.

1.4.5 Κομποστοποίηση (Composting)

Στην κομποστοποίηση, το ρυπασμένο υλικό αναμιγνύεται με διάφορα αδρανή οργανικά υλικά, όπως κοπριά και τοποθετείται σε σωρούς ή σειράδια. Τα αδρανή υλικά βοηθούν στην αύξηση του πορώδους και διευκολύνουν τον αερισμό. Παράλληλα, η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την αποικοδόμηση των οργανικών συνεισφέρει στην αύξηση της θερμοκρασίας του σωρού. Επίσης, γίνεται προσθήκη νερού και πραγματοποιείται μηχανική ανάδευση σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Οι στατικοί σωροί αποτελούν μια μορφή κομποστοποίησης όπου γίνεται προσθήκη αδρανών υλικών, θρεπτικών και νερού. Στους στατικούς σωρούς δεν γίνεται ανάμιξη και η θερμοκρασία είναι συνήθως κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο αερισμός μπορεί να είναι παθητικός (σαν αποτέλεσμα της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του εσωτερικού και του περιβάλλοντα αέρα), ή εξαναγκασμένος εφαρμόζοντας κενό ή σπρώχνοντας αέρα μέσα από το σωρό. Τα αδρανή υλικά αποτελούνται κυρίως από κοπριά, η οποία παρέχει μεγαλύτερο μικροβιακό πληθυσμό απ' ό,τι το χώμα και παρέχει ανόργανα συστατικά, καθώς και πριονίδια, κομμάτια ξύλου ή κόμποστ (compost). Τέλος προστίθεται περιοδικά νερό, ανάλογα με τις ανάγκες, προκειμένου να διατηρηθεί ο μικροβιακός πληθυσμός.

1.4.6 Βιοαντιδραστήρες

Οι βιοαντιδραστήρες είναι διεργασίες σε φάση λάσπης όπου το ρυπασμένο χώμα τοποθετείται σε μια δεξαμενή και προστίθεται αρκετό νερό ώστε να επιτυγχάνεται συνεχής ανάμιξη. Γίνεται η απαραίτητη προσθήκη οξυγόνου και απαιτείται έλεγχος των απαερίων προκειμένου να εμποδιστεί η απώλεια των πτητικών οργανικών συστατικών κατά την απομάκρυνση του αέρα. Ο έλεγχος των απαερίων περιλαμβάνει ανακύκλωση των αερίων, χρήση των απαερίων σε διεργασίες καύσης και πιθανότατα μικροβιακό καθαρισμό των αερίων (βιοφιλτράρισμα).

1.4.7 Βακτηριακός καθαρισμός αερίων

Ο βακτηριακός καθαρισμός των αερίων επιτυγχάνεται περνώντας τον ρυπασμένο αέρα μέσα από πορώδεις κλίνες που ονομάζονται βιόφιλτρα ή βιοχαλικοδιυλιστήρια. Το πληρωτικό υλικό των πορωδών κλινών αποτελείται είτε από μίγμα κόμποστ και κάποιου αδρανούς υλικού είτε από πορώδεις κεραμικές πελλέτες κατασκευασμένες από γη διατόμων ή από πυροσυσσωματωμένο γυαλί. Οι βακτηριακοί πληθυσμοί που αναπτύσσονται προσκολλώνται στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού. Ο απαραίτητος υγρός υμένας επιτυγχάνεται με την παροχή κορεσμένου ρεύματος αέρα, φυσώντας ένα αεροζόλ μέσα από την κλίνη ή με την προσθήκη ρεύματος νερού στην κλίνη. Τα απαραίτητα για τη μικροβιακή ανάπτυξη θρεπτικά προστίθενται περιοδικά ή με τη μορφή αεροζόλ ή με ανακυκλούμενο υγρό ρεύμα, ανάλογα με την διάταξη της διεργασίας που πραγματοποιείται.

Η μικροβιακή επεξεργασία αερίων χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση πτητικών οργανικών συστατικών (VOCs) από απαέρια διεργασιών βιοαποκατάστασης, από απαέρια μη βιολογικών διεργασιών αποκατάστασης εδαφών και από αέρια που παράγονται τόσο από επεξεργασία υγρών αποβλήτων όσο και από βιομηχανικές δραστηριότητες (Ottengrf and Van Den Oever, 1983). Η βιολογική επεξεργασία

αερίων ρευμάτων είναι ιδιαίτερα οικονομική σε σχέση με εναλλακτικές μεθόδους όπως η καύση ή η προσρόφηση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα. Πάντως, οι διεργασίες που βρίσκονται σε χρήση παρουσιάζουν προβλήματα στη λειτουργία, ιδιαίτερα όταν απαντώνται μίγματα ρύπων, οι συγκεντρώσεις των ρύπων μεταβάλλονται έντονα σε μικρά χρονικά διαστήματα και όταν παράγονται οξέα όπως HCl και H_2SO_4.

1.5 Εκπομπές VOCs από περιοχές βιοαποκατάστασης

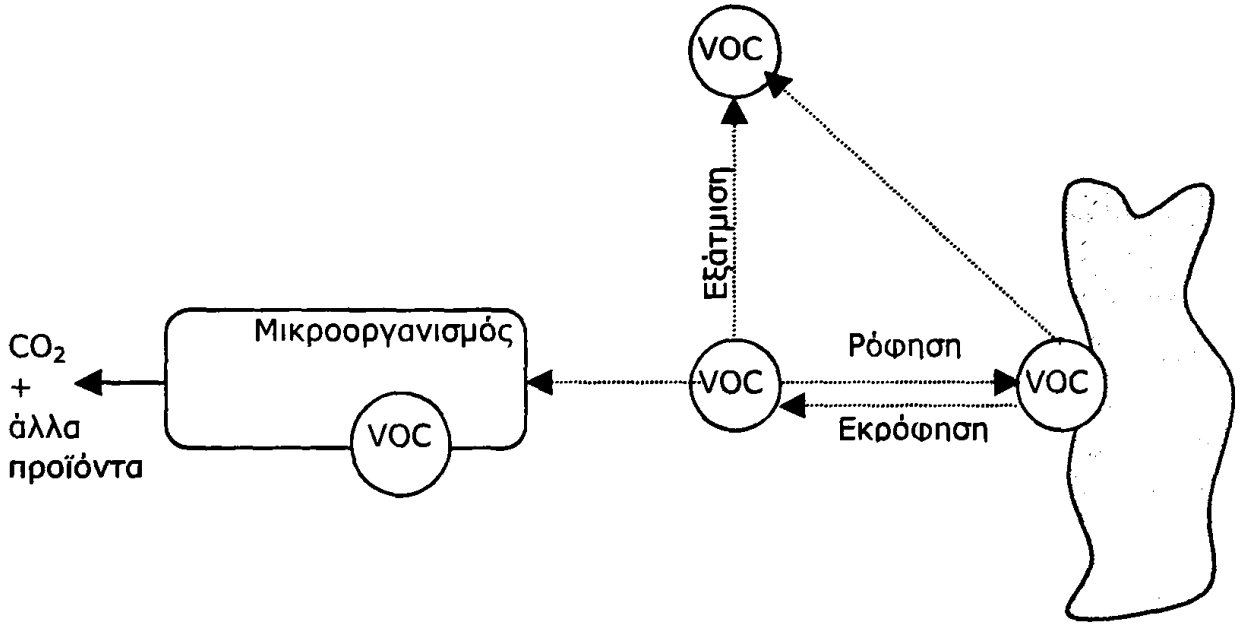
Κατά την βιοαποκατάσταση συμβαίνουν εκλύσεις VOCs κατά την φόρτωση των βιοαντιδραστήρων, κατά τη λειτουργία της διεργασίας βιοαποκατάστασης ή από την παραγωγή πτητικών ουσιών. Στα συστήματα επεξεργασίας εδάφους όπως η καλλιέργεια εδάφους και οι διεργασίες στατικών σωρών, οι πτητικές ενώσεις εκλύονται κατά την κατασκευή των σειραδιών ή την ανάμιξη του ρυπασμένου χώματος με τα αδρανή υλικά. Στις διεργασίες φάσης λάσπης, η έκλυση των VOCs οφείλεται στον αερισμό και την ανάμιξη. Η παραγωγή των VOCs και κατά συνέπεια η έκλυσή τους, συμβαίνει είτε λόγω διάσπασης των αρχικών συστατικών, ιδιαίτερα αν επικρατούν τοπικές αναερόβιες συνθήκες, ή λόγω πτητικοποίησης όταν αναταράζεται το χώμα. Η παραγωγή VOCs από μη πτητικά συστατικά κατά την βιοαποικοδόμηση είναι ένα θεωρητικό πρόβλημα, αλλά φαίνεται ότι έχει μικρή πρακτική σημασία (Lang et al., 1989), τουλάχιστον για αερόβιες διεργασίες. Έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να συμβεί βακτηριακός μετασχηματισμός των VOCs σε πιο πτητικά συστατικά (π.χ. τριχλωροαιθυλένιο σε βινυλοχλωρίδιο) υπό αναερόβιες συνθήκες, σαν αποτέλεσμα ανοίγματος αναγωγικού δεσμού. Το βινυλοχλωρίδιο είναι ένα συνηθισμένο συστατικό των απαερίων σε χωματερές και σε αναερόβιους αντιδραστήρες, ενώ θεωρείται ότι πηγή του είναι οι χλωριωμένοι διαλύτες (Lang et al., 1987, 1989). Οι περισσότερες διεργασίες βιοαποκατάστασης σχεδιάζονται να λειτουργούν αερόβια και κατά συνέπεια οι εκπομπές VOCs περιορίζονται στα συστατικά που ανιχνεύθηκαν στην συγκεκριμένη περιοχή.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα συστατικά που αποδομούνται εύκολα από τους μικροοργανισμούς του εδάφους, μεταβολίζονται χωρίς δυσκολία. Για παράδειγμα, απλές αλκοόλες όπως αιθανόλη, μεθανόλη και προπανόλη, συμπεριλαμβάνονται στην ομάδα των εύκολα βιοαποδομήσιμων VOCs. Η προσρόφηση, η βιοαποδόμηση και η εξάτμιση είναι ουσιαστικά ανταγωνιστικές διεργασίες και συμβαίνουν ταυτόχρονα.

1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βιοαποκατάστασης

Η βιοαποκατάσταση παρέχει αρκετά σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με φυσικές και χημικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία

ρυπασμένου νερού και εδάφους. Το τυπικό κόστος της βιοαποκατάστασης κυμαίνεται από 100 έως 250$ ανά κυβικό μέτρο, ενώ πιο συμβατικές μέθοδοι όπως η αποτέφρωση ή η ασφαλής διάθεση σε χωματερή κυμαίνεται από 250 έως 1000$ ανά κυβικό μέτρο (Gabriel, 1992). Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της βιοαποκατάστασης είναι ότι στοχεύει στην βιοαποδόμηση και αποτοξικοποίηση επικίνδυνων ρύπων. Άλλες τεχνολογίες, όπως αερισμός, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, στερεοποίηση/ακινητοποίηση, πλύσιμο εδάφους και διάθεση σε χωματερές, απλά μεταφέρουν τους ρύπους σε ένα διαφορετικό μέσο ή χώρο. Επίσης, η βιοαποκατάσταση είναι σχετικά απλή μέθοδος σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους. Η *in situ* βιοαποκατάσταση μπορεί να λάβει χώρα με ελάχιστη παρέμβαση στην περιοχή και με ελάχιστες εκπομπές πτητικών ουσιών και κατά συνέπεια ελάχιστο ρίσκο για την υγεία των εργαζομένων στον τόπο επεξεργασίας και των κατοίκων των γειτονικών περιοχών.



Σχήμα 1.3 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των VOCs από το υγρό που είναι εγκλωβισμένο μέσα στους πόρους του εδάφους.

Όπως προτείνεται στο Σχήμα 1.3, τα VOCs που προσροφούνται στα σωματίδια του εδάφους μπορεί να βιοαποδομηθούν ή να εξατμιστούν. Εκλύσεις μπορεί να σημειωθούν από εδάφη ρυπασμένα με εύκολα μεταβολίσιμα συστατικά, αλλά το κλάσμα του διαθέσιμου για βιοαποδόμιση υλικού θα είναι μεγάλο.

Παράλληλα, ένας αριθμός μειονεκτημάτων σχετίζονται με την εφαρμογή της βιοαποκατάστασης. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι η δυσκολία στην πρόβλεψη της λειτουργίας και στην κλιμάκωση μεγέθους από το εργαστήριο ή τα πιλοτικά έργα. Η επιτυχία της βιοαποκατάστασης εξαρτάται από την ικανότητα αυτών που

λειτουργούν τη διεργασία να διατηρούν συνθήκες κατάλληλες για βακτηριακή ανάπτυξη. Οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι στη θερμοκρασία, το pH, την τοξικότητα των ρύπων, τη συγκέντρωση των ρύπων, την υγρασία, τη συγκέντρωση θρεπτικών και τη συγκέντρωση οξυγόνου. Ελάττωση της βακτηριακής δραστηριότητας συνεπάγεται επιβράδυνση της βιοαποδόμησης και επιμήκυνση της περιόδου επεξεργασίας. Εάν σταματήσει η βακτηριακή δραστηριότητα (π.χ. λόγω σχηματισμού τοξικών μεταβολικών προϊόντων), τότε η επανεκκίνηση της διεργασίας είναι εξαιρετικά δύσκολη. Πολλές φορές δεν επιτυγχάνονται τα επιθυμητά επίπεδα καθαρισμού με την βιοαποκατάσταση, γιατί μερικοί ρύποι δεν βιοαποδομούνται ή βιοαποδομούνται μερικώς ή επειδή η επιθυμητή απομάκρυνση του ρύπου δεν μπορεί να επιτευχθεί βιολογικά. Καθώς τα επίπεδα των ρύπων ελαττώνονται, η βιολογική αποικοδόμηση επιβραδύνεται και οι μικροοργανισμοί μπορεί να στραφούν σε άλλη πηγή άνθρακα ή να σταματήσουν να αναπτύσσονται εντελώς. Σε μια τέτοια περίπτωση η βιοαποκατάσταση μπορεί να μην είναι αρκετή για να καθαρίσει την περιοχή και κάποια άλλη μέθοδος θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Τέλος, η βιοαποκατάσταση είναι χρονοβόρα μέθοδος. Ο χρόνος που απαιτείται για την αποκατάσταση μιας περιοχής γενικά εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο αποικοδομούνται οι ρύποι.

1.7 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποκατάσταση

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της βιοαποκατάστασης διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: περιβαλλοντικούς, φυσικούς και χημικούς. Κατά το σχεδιασμό και τη λειτουργία μιας διεργασίας βιοαποκατάστασης ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται και για τις τρεις αυτές κατηγορίες παραγόντων. Πάντως, το σημαντικότερο έξοδο στις διεργασίες βιοαποκατάστασης είναι συνήθως τα συστήματα παρακολούθησης των συνθηκών των διεργασιών αυτών.

1.7.1 Περιβαλλοντικοί παράγοντες

Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες είναι αυτοί που παρέχουν τις βέλτιστες συνθήκες για τους μικροοργανισμούς που πραγματοποιούν τις αντιδράσεις βιοαποκατάστασης. Οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι σε αλλαγές της θερμοκρασίας, του pH, της διαθεσιμότητας θρεπτικών, της υγρασίας και του οξυγόνου. Μεμονωμένα είδη οργανισμών παρουσιάζουν βέλτιστη ανάπτυξη σε συγκεκριμένο εύρος συνθηκών. Όπως και οι μη βιολογικές, έτσι και οι βιολογικές αντιδράσεις συνήθως επιταχύνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Πάντως, οι μικροοργανισμοί έχουν βέλτιστες περιοχές θερμοκρασίας και τιμές θερμοκρασίας πάνω από τις οποίες η μικροβιακή δραστηριότητα σταματά. Τα βακτήρια του εδάφους τυπικά λειτουργούν μεταξύ 5 και 40°C, αλλά η βέλτιστη θερμοκρασία σε αυτή την περιοχή εξαρτάται από τα επιμέρους είδη. Οι μύκητες και οι μαγιές συχνά λειτουργούν καλύτερα σε χαμηλό pH απ' ότι σε ουδέτερα ή βασικά pH.

Κατά παρόμοιο τρόπο, τα βακτήρια του γένους Thiobacillus οξειδώνουν το υδρόθειο σε θειικά και συχνά αναπτύσσονται πολύ καλά σε τιμές pH κοντά στο 1, αλλά δεν μεγαλώνουν σε τιμές πάνω από 6. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται καλύτερα για τιμές pH από 6 έως 9, με βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης μεταξύ 7 και 8.

Τα θρεπτικά είναι χημικές ουσίες απαραίτητες για τη βακτηριακή ανάπτυξη οι οποίες δεν παρέχουν ενέργεια ή άνθρακα στους μικροοργανισμούς. Τα πιο συνηθισμένα απαιτούμενα θρεπτικά είναι το άζωτο και ο φωσφόρος, τα οποία και τα δύο ελλείπουν συνήθως στις θέσεις αποκατάστασης. Το οξυγόνο είναι ο πιο διαδεδομένος δέκτης ηλεκτρονίων στις βιολογικές διεργασίες και είναι απαραίτητο επίσης σε συγκεκριμένες ενζυματικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι μικροοργανισμοί οξειδώνουν οργανικά ή ανόργανα συστατικά για να λάβουν την ενέργεια που απαιτείται για ανάπτυξη. Η οξείδωση απελευθερώνει ηλεκτρόνια τα οποία εισέρχονται με μια σειρά αντιδράσεων μέσα στο κύτταρο και τελικά πρέπει να απορριφθούν στο περιβάλλον. Ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων για την περίπτωση του αερόβιου μεταβολισμού είναι το O_2 και το παραγόμενο προϊόν είναι το H_2O. Η υγρασία είναι πολύ σημαντική στην βιοαποκατάσταση γιατί οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν τα θρεπτικά σε μορφή διαλύματος. Δυστυχώς, η διαλυτότητα του O_2 στο νερό είναι πολύ μικρή (8 mg/L στους 20°C) και υψηλά επίπεδα υγρασίας (όπου οι πόροι του εδάφους είναι κορεσμένοι) οδηγούν σε χαμηλή διαθεσιμότητα οξυγόνου.

1.7.2 Φυσικοί παράγοντες

Οι σημαντικότεροι φυσικοί παράγοντες στην βιοαποκατάσταση είναι η διαθεσιμότητα των ρύπων στους μικροοργανισμούς, η παρουσία νερού και τα αποθέματα των κατάλληλων αποδεκτών ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Η διαθεσιμότητα είναι περίπλοκη υπόθεση και περιλαμβάνει τη συνάφεια των ρύπων για τη στερεή και την αέρια φάση, τη δομή του πορώδους της στερεής φάσης και την παρουσία των κατάλληλων βακτηριακών πληθυσμών. Όλοι οι ρύποι έχουν κάποια συνάφεια για τη στερεή και την αέρια φάση. Πολλοί κοινοί ρύποι έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και προσροφώνται ισχυρά στα σωματίδια του εδάφους. Για παράδειγμα, οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου είναι γενικά μη πολικές ενώσεις και τείνουν να προσκολλώνται ισχυρά πάνω στη στερεή φάση, με αποτέλεσμα τη χαμηλή συγκέντρωσή τους στην υγρή φάση. Οι ρύποι μπορεί να συσσωρεύονται σε πολύ μικρούς πόρους όπου τα βακτήρια δεν μπορούν να αναπτυχθούν (τυπικά μικρότεροι από 1μm). Επειδή οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν θρεπτικά από την υγρή φάση, ο ρυθμός της βιοαποδόμησης μπορεί να περιορίζεται από το ρυθμό εκρόφησης. Παρόμοια, οι ελαφροί υδρογονάνθρακες τείνουν να προσκολλούνται ισχυρά στην αέρια φάση και η μεταφορά από την αέρια στην υγρή φάση μπορεί να γίνει το βραδύ στάδιο. Γενικά, οι *in situ* διεργασίες δεν ευνοούν τη διαθεσιμότητα γιατί οι ρύποι παγιδεύονται μέσα στους πόρους. Οι *ex situ* διεργασίες παρέχουν γενικά καλύτερη δυνατότητα ελέγχου.

Κατά την εκσκαφή και κατά την ανάμιξη που εμπεριέχεται στις διεργασίες φάσεως λάσπης και επεξεργασίας εδάφους, τα συσσωματώματα διασπώνται και οι μικροοργανισμοί έχουν καλύτερη πιθανότητα να έρθουν σε επαφή με τον ρύπο. Η ανάμιξη στις διεργασίες φάσεως λάσπης προκαλούν ανατάραξη και επιφανειακό ξύσιμο και έτσι ελευθερώνεται κάποια ποσότητα από τους προσροφημένους ρύπους. Κατά την *in situ* επεξεργασία, συχνά χρησιμοποιούνται επιφανειοδραστικές ουσίες για την εκρόφηση και την διαλυτοποίηση των χημικών. Η αποτελεσματικότητα των επιφανειοδραστικών ουσιών δεν έχει ακόμη διευκρινιστεί. Κάποιες αναφορές αναφέρουν θετικά αποτελέσματα σε υψηλό όμως κόστος λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων των επιφανειοδραστικών ουσιών που πρέπει να προστεθούν στην προβληματική περιοχή (Aronstein et al., 1991).

Το νερό είναι απαραίτητο γιατί, όπως αναφέρθηκε, οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν τον οργανικό άνθρακα, τα ανόργανα θρεπτικά και τους δέκτες ηλεκτρονίων από την υγρή φάση. Έτσι το νερό πρέπει να είναι σε επαφή με τους ρύπους και να βρίσκεται σε τέτοιες ποσότητες που να επιτρέπουν την ανάπτυξη των βακτηριδίων. Παράλληλα, το νερό μπορεί να παρεμποδίζει την παροχή του αέρα και να ελαττώνονται έτσι τα αποθέματα του οξυγόνου που απαιτούνται για τη βακτηριακή αναπνοή. Οι βέλτιστες συνθήκες υγρασίας επικρατούν σε μη κορεσμένα εδάφη με τιμές υγρασίας να κυμαίνονται μεταξύ 150 έως 250 g νερού ανά Kg ξηρού χώματος. Κατά την βιοπακατάσταση ρυπασμένου υδροφόρου ορίζοντα, ο εφοδιασμός με οξυγόνο είναι συχνά το δυσκολότερο πρόβλημα λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του οξυγόνου στο νερό (περίπου 7.5 έως 9 mg/L στα υπόγεια νερά).

Το οξυγόνο είναι ο ευρύτερα διαδεδομένος δέκτης ηλεκτρονίων για την βακτηριακή αναπνοή. Στα μη κορεσμένα εδάφη ο εφοδιασμός με οξυγόνο δεν αποτελεί γενικά σημαντικό πρόβλημα. Πάντως, η χαμηλή διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό και η ανομοιογένεια του υδροφόρου ορίζοντα καθιστούν τη μεταφορά οξυγόνου, σε ολόκληρη την ρυπασμένη ζώνη ή σε συγκεκριμένα σημεία της ζώνης, εξαιρετικά δύσκολη. Αντί για το οξυγόνο μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικοί δέκτες ηλεκτρονίων που εισέρχονται ευκολότερα στον υδροφόρο ορίζοντα (π.χ. NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, Fe^{3+}, CO_2). Το εύρος των μικροοργανισμών που μπορούν να χρησιμοποιήσουν κάθε ένα από τους εναλλακτικούς δέκτες ηλεκτρονίων είναι περιορισμένο, η έκταση των αντιδράσεων που καταλύονται είναι περιορισμένη και τα τελικά προϊόντα είναι συχνά λιγότερο οξειδωμένα σε σχέση με το οξυγόνο.

1.7.3 Χημικοί παράγοντες

Ο σημαντικότερος χημικός παράγοντας στην βιοαποκατάσταση είναι η μοριακή δομή του ρύπου, το πώς επηρεάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες και την βιοαποδόμησή του. Η βιοαποδομησιμότητα σχετίζεται με παράγοντες όπως η διαλυτότητα, ο βαθμός σύνδεσης, ο βαθμός κορεσμού και η φύση και η έκταση

υποκαταστατών. Η διαλυτότητα είναι σημαντική γιατί οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν τα θρεπτικά συστατικά από υδατικά διαλύματα. Υψηλή διαλυτότητα συνεπάγεται υψηλή διαθεσιμότητα ενός συστατικού. Αν και οι κορεσμένοι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα σπάνε εύκολα από τους μικροοργανισμούς, ο βαθμός κορεσμού σχετίζεται με την πτητικότητα και τη διαλυτότητα. Κορεσμένοι δακτύλιοι όπως ισχυρά διακλαδισμένα αλκάνια, αποικοδομούνται δύσκολα από τους μικροοργανισμούς (Evans et al., 1988). Η επίδραση των διακλαδώσεων φαίνεται στη σχετική αποικοδομησιμότητα των ισομερών (Gibson, 1984, 1988). Για παράδειγμα, το n-οκτάνιο (ευθεία αλυσίδα οκτανίου) αποδομείται πιο εύκολα από το 3-προπυλ-πεντάνιο, αν και τα δύο έχουν τον ίδιο εμπειρικό τύπο C_8H_{18}. Η προσθήκη χλωρίου, αζώτου, θείου και φωσφόρου καθιστούν τα οργανικά μόρια πιο σταθερά από βιολογικής άποψης (Reineke and Knackmuss, 1988; Strand et al., 1991). Τα άμινο- συστατικά αποτελούν εξαίρεση. Συγκεκριμένα τα α-αμινοξέα τα οποία είναι θεμελιώδης μονάδες των πρωτεϊνών μεταβολίζονται πολύ εύκολα από πολλούς μικροοργανισμούς.

Η βιοαποκατάσταση είναι ένα διεπιστημονικό πεδίο. Συνδυάζει επιστήμες όπως μικροβιολογία, επιστήμη εδάφους, γεωλογία ή υδρογεωλογία, χημεία και μηχανική διεργασιών. Στα επόμενα κεφάλαια εισάγονται στοιχεία από αυτές τις επιστήμες για να βοηθήσουν στην κατανόηση της ρύπανσης του εδάφους και των υπόγειων νερών και την προσέγγιση της βιοαποκατάστασης. Τα Κεφάλαια 2 και 3 εστιάζονται στο περιβάλλον του εδάφους, την κατάληξη και τη μεταφορά των ρύπων στο έδαφος. Η μικροβιολογία συζητείται στα Κεφάλαια 4 και 5. Στο Κεφάλαιο 6 αναλύεται η χημεία των ρύπων και οι παράγοντες που καθιστούν συγκεκριμένες ομάδες ρύπων δύσκολα αποδομήσιμες. Τέλος, τα Κεφάλαια από 7 έως 10 αναφέρονται στην επιλογή, το σχεδιασμό και τη λειτουργία των διεργασιών βιοαποκατάστασης.

1.8 Ασκήσεις

Άσκηση 1
Υπολογίστε τον όγκο του τριχλωροαιθυλενίου (TCE) που απαιτείται για να ξεπεραστεί η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του νερού (MCL) των 5μg/L σε 1 L νερού και τον όγκο του νερού που μπορεί να ρυπανθεί από 1 L TCE. Η πυκνότητα του καθαρού TCE στους 20 °C είναι 1.46 kg/L.

Άσκηση 2
Η πενταχλωροφαινόλη (PCP), είναι ένα συστατικό που χρησιμοποιείται στην υπό πίεση επεξεργασία του ξύλου για αντίσταση στη σήψη και έχει βρεθεί ότι προκαλεί καρκίνο στα ζώα και είναι τοξική για τον άνθρωπο. Η διαλυτότητα του PCP είναι 14 mg/L και το μέγιστο επιτρεπτό όριο στο νερό είναι 0.2 mg/L. Υπολογίστε τον όγκο του νερού που θα ρυπανθεί από την απόρριψη 10 kg PCP.

Άσκηση 3
Λόγω ατυχήματος υπάρχει διαρροή βενζίνης από μια μαρίνα σε λίμνη (επιφάνειας 100 ha, μέσου βάθους 7 m) με ρυθμό 1L/day. Το βενζόλιο αποτελεί περίπου το 1% της βενζίνης κατά μάζα (g βενζολίου/g βενζίνης). Υπολογίστε το χρόνο που απαιτείται πριν ξεπεραστεί το MCL του βενζολίου που είναι 0.005 mg/L. Υποθέστε ότι (α) η πυκνότητα της βενζίνης είναι 800 g/L, (β) η λίμνη είναι καλά αναμεμιγμένη, (γ) το βενζόλιο διατηρείται και (δ) οι ροές από και προς τη λίμνη είναι αμελητέες.

Άσκηση 4
Θεωρείστε τη λίμνη του προβλήματος 3. Υποθέστε ότι η μέση ροή από και προς τη λίμνη είναι 1,000 m^3/day. Προσδιορίστε (α) το μέσο χρόνο παραμονής του νερού στη λίμνη (θ_H), (β) τη συγκέντρωση του βενζολίου σε μόνιμη κατάσταση όπως προκύπτει από τη διαρροή του 1 L/day βενζίνης που αναφέρθηκε και (γ) εάν και πότε θα ξεπεραστεί το MCL.

Άσκηση 5
Θεωρείστε τα προβλήματα της λίμνης 3 και 4. Υποθέστε ότι η εξάτμιση του βενζολίου περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$J_B = -K_L C_B$$

Όπου J_B = ροή του βενζολίου από την επιφάνεια της λίμνης στην ατμόσφαιρα, g/m^2 day

K_L = συντελεστής μεταφοράς μάζας = 10^{-6} m/s

Προσδιορίστε τη συγκέντρωση του βενζολίου στη λίμνη σε μόνιμη κατάσταση και αν θα ξεπεραστεί το MCL.

1.9 Βιβλιογραφία

Aronstein B. N., Calvillo Y. M., and Alexander M. (1991) Effects of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds in soil. *Environmental Science and Technology*, vol. 25, no. 10, pp. 1728-1731.

Baker K.H., and Herson D.S. (1994) Introduction and overview of bioremediation, in *Bioremediation*, (Baker K.H., and Herson D.S. eds.), McGraw-Hill, New York, pp. 1-7.

Brown R.A., Loper J.R. and McGarvey D.C. (1986) *In situ* treatment of ground water: Issues and Answers. Proc. 1986 *Hazar. Mat. Spills Conf.*, May 5-8, 1986, St. Louis, Mo. Pp. 261-264.

Caplan J. A. (1993) The worldwide bioremediation industry: Prospects for profit. *Trends in biotechnology*, vol. 11, pp. 320-323.

Carson R. (1962) *Silent Spring*, Houghton Mifflin, Boston, MA.

Catallo W.J. and Portier R.J. (1992) Use of indigenous and adapted microbial assemblages in the removal of organic chemicals from soils and sediments. *Water Sci. Technol.* 25(3):229-237.

Evans W. C., and Fuchs G. (1988) Anaerobic degradation of aromatic compounds. Annual review of Microbiology, Ornston L. N., Balows A., and Baumann P. (eds.), Annual Revies, Palo Alto, CA.

FMC Aquifer Remediation Systems (1986) *In situ* treatment of ground treatment of ground water: Principles, methods, and choices. Report to U.S. Marine Corps. Jan. 7.

Gabriel P. F. (1992) Innovative technologies for contaminated site remediation: Focus on bioremediation, in *bioremediation: the state of practice in hazardous waste remediation operations*, a live satelite seminar, sponsored by AWMA and HWAC, Jan. 9.

Gibson D. T. (Ed.) (1984) *Microbial degradation of organic compounds*, Marcel Dekker, New York.

Gibson D. T. (1988) Microbial metabolism of aromatic hydrocarbons and the carbon cycle, in *Microbial metabolism and carbon cycle*, Hagedorn, S. R., Handson R. S., and Kunz D. A. (eds), Harwood Academic Publishers.

Hamer G. (1993) Bioremediation: a response to gross environmental abuse. *Trends Biotechnol.* 11, 317-319.

LaGrega M.D., Buckingham P. L., and Evans J. C. (1994) *Hazardous waste management*, McGraw-Hill, New York.

Lang R., Herrera D., Chang D., Tchobanoglous G., and Spicher R. (1987) Trace organic constitutents in landfill gas, report prepared by the Department of Civil Engineering, University of California, Davis, for the California waste Management Board, sacramento, CA.

Lee M.D., Ward C.H. (1985) Environmental and biological methods for the restoration of contaminated aquifers. *Environ. Toxicol. Chem.* 4:743-750.

McCarty P. L. (1991) Engineering concepts for *in situ* bioremediation. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 28, pp. 1-11.

Neely N.S., Walsh J.S., Gillespie D.P., and Schauf F.J. (1981) Remedial actions at uncontrolled waste sites. *In Land Disposal: Hazardous Waste, Proc. 7th Annu. Res. Symp.*, Philadelfia. Sheltz D.W., Ed. EPA Report No. EPA-600/9-81-002b. Environmental Protection Agency, Cincinati, OH. Pp. 312-319.

Nicholas R.B. (1987) Biotechnology in hazardous-waste disposal: an unfulfilled promise. *Am Soc. Microbiol. News*. 53:138-142.

Ottengraf S.P.P., Van Den Oever A.H.C. (1983) Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 25, pp. 3089-3103.

Reineke W. and Knackmuss H. J. (1988) Microbial degradation of haloaromatics. Annual review of microbiology, Ornston L.N., Balows A., and Baumann P. (eds.), Annual Reviews, Palo Alto, CA.

Ryan J.R., Loehr R.C., and Rucker E. (1991) Bioremediation of organic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 28, pp. 159-169.

Skladany G.J. (1992) Overview of bioremediation, in *bioremediation: the state of practice in hazardous waste remediation operations*, a live satelite seminar, sponsored by AWMA and HWAC, Jan. 9.

State Water Resources Control Board (1991) Report on releases of hazardous substances from underground storage tanks, 91-DCWP, State of California, Sacramento, CA.

Strand S.E., Wodrich J.V., and Stensel H.D. (1991) Biodegradation of chlorinated solvents in a sparged, methanotrophic biofilm reactor. *Research Journal Water Pollution Control Federation*, vol. 63, no. 6, p. 859.

Wilson E.O. (1992) *The diversity of life*. Norton W.W., New York.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Το περιβάλλον του εδάφους

2.1 Εισαγωγή

Ο όρος έδαφος αναφέρεται στα μαλακά υλικά της επιφάνειας της γης. Το έδαφος παρέχει μηχανική υποστήριξη και θρεπτικά για τα φυτά και την μικροβιακή ανάπτυξη. Τα εύφορα εδάφη, αυτά που παρέχουν άφθονη παραγωγή τροφών και ινών, χαρακτηρίζονται τόσο από την παρουσία θρεπτικών όσο και από μια φυσική δομή πρόσφορη για τους ζωντανούς οργανισμούς. Ένας μεγάλος αριθμός μικροοργανισμών (βακτήρια, ακτινομύκητες, μύκητες, φύκια και πρωτόζωα) παρουσιάζεται σχεδόν πάντοτε στο έδαφος, αν και οι πυκνότητες των πληθυσμών ποικίλουν. Η επιφάνεια των κόκκων του εδάφους είναι η περιοχή όπου λαμβάνουν χώρα πολλές βιοχημικές αντιδράσεις, στον κύκλο της οργανικής ύλης, του αζώτου και άλλων ανόργανων συστατικών, στη διάβρωση των βράχων και στη θρέψη των φυτών (Alexander, 1991).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών κατέχουν ένα προφανή ρόλο στον αερισμό, στη διαθεσιμότητα θρεπτικών, στη συγκράτηση του νερού και επομένως στη βιολογική δραστηριότητα. Οι σημαντικότερες από αυτές τις ιδιότητες είναι το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες, η υγρασία, ο αερισμός, η χημική σύνθεση, το κλάσμα αργίλου, η ικανότητα ιονεναλλαγής, και το οργανικό κλάσμα. Το μέγεθος των σωματιδίων επιδρά στην επιφανειακή χημεία των εδαφών και στο μέγεθος των πόρων. Το ποσοστό του κενού χώρου εξαρτάται από την υφή, τη δομή και το οργανικό περιεχόμενο του εδάφους. Στα αργιλικά εδάφη, όπου το μέγεθος των σωματιδίων είναι της τάξης των μm, κυριαρχούν οι πόροι μικρού μεγέθους ενώ στα αμμώδη εδάφη οι πόροι είναι μεγαλύτεροι, αλλά η συνολική ποσότητα των πόρων είναι μικρότερη. Το νερό κινείται γρηγορότερα μέσα από τους μεγάλους πόρους, αλλά συγκρατείται ελάχιστη ποσότητα και γι' αυτό το λόγο τα πετρώδη εδάφη στεγνώνουν γρήγορα. Η ανάπτυξη των φυτών και των μικροοργανισμών απαιτεί νερό και επομένως η βέλτιστη δομή εδάφους είναι εκείνη όπου το νερό παραμένει αλλά και ένα σημαντικό κλάσμα των πόρων παραμένει γεμάτο με αέρα.

2.2 Σχηματισμός εδάφους

Το έδαφος αποτελείται από πέντε κύρια συστατικά: ανόργανα συστατικά, αέρα, νερό, οργανική ύλη και ζώντες οργανισμούς. Τα ανόργανα συστατικά είναι τα κύρια δομικά συστατικά του εδάφους και αποτελούν πάνω από το 50 % του συνολικού όγκου. Ο αέρας και το νερό μαζί αποτελούν τον κενό όγκο, οποίος συνήθως κατέχει το 25 - 50 % του συνολικού όγκου. Η σχετική αναλογία αέρα και νερού μεταβάλλεται σημαντικά με την υγρασία του εδάφους. Η οργανική ύλη κατέχει το 3 με 6 % του όγκου, ενώ οι ζώντες οργανισμοί καταλαμβάνουν λιγότερο από 1 %.

Δύο βασικές διεργασίες ευθύνονται για το σχηματισμό του χώματος με το χρόνο: η αποσάθρωση και το σπάσιμο των βράχων και των μητρικών ανόργανων υλικών και ο αποικισμός και η δραστηριοποίηση φυτών και μικροοργανισμών. Κατά τα πρώιμα στάδια του σχηματισμού η δραστηριότητα των μικροοργανισμών είναι ελάχιστη, λόγω κυρίως της έλλειψης άνθρακα και αζώτου. Η έναρξη των έμβιων διεργασιών στο έδαφος εξαρτάται από την παρουσία οργανισμών ικανών να σχηματίζουν διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο. Αυτοί οι οργανισμοί χρησιμοποιούν σχεδόν πάντα το φως σαν πηγή ενέργειας και γι' αυτό το λόγο ο αποικισμός νέων εδαφών γίνεται κοντά στην επιφάνεια. Τα *Cyanobacteria* τα οποία είναι επίσης γνωστά και σαν blue-green algae, είναι μια από τις λίγες ομάδες μικροοργανισμών ικανών να φωτοσυνθέτουν και να παράγουν άζωτο και είναι πάντα από τις πρώτες ομάδες οργανισμών που απαντώνται σε νεοσύστατα εδάφη. Στα προϊόντα του μικροβιακού μεταβολισμού συμπεριλαμβάνονται πολύπλοκα οργανικά και ανόργανα συστατικά, απαραίτητα για την ανάπτυξη πιο ανεπτυγμένων μικροοργανισμών, φυτών και ζώων. Έτσι ο αρχικός αποικισμός του εδάφους από *Cyanobacteria* και άλλους μικροοργανισμούς οδηγεί στην δημιουργία υψηλότερης βλάστησης. Όταν τα φυτά πεθαίνουν, χημειοετερότροφοι μικροοργανισμοί σπάζουν τους ιστούς. Το μεγαλύτερο μέρος των ιστών μετασχηματίζεται βιοχημικά σε σταθερά οργανικά υλικά, γνωστά σαν χουμικά. Με το πέρασμα του χρόνου η συσσώρευση των χουμικών σχηματίζει το οργανικό κλάσμα του εδάφους.

2.2.1 Το κλάσμα των ανόργανων συστατικών

Το επικρατέστερο ανόργανο συστατικό στο έδαφος είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Σε μεγάλες ποσότητες απαντάται επίσης το αλουμίνιο και ο σίδηρος, ενώ το μαγνήσιο, το κάλιο, το τιτάνιο, το μαγγάνιο, το νάτριο, το άζωτο, ο φωσφόρος και το θείο απαντώνται σε μικρότερες ποσότητες (Alexander 1991). Η χημική σύσταση των εδαφών διαφέρει σημαντικά ακόμη και σε διαφορετικά βάθη στο ίδιο έδαφος. Οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν ένα κλάσμα από τα απαιτούμενα γι' αυτά ανόργανα συστατικά από το ανόργανο κλάσμα του εδάφους. Επίσης θρεπτικά απαιτούνται από τους μικροοργανισμούς όπως άζωτο, φωσφόρος, κάλιο, μαγνήσιο, θείος, σίδηρος, ασβέστιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρος, χαλκός και μολυβδαίνιο. Γενικά, το άζωτο, ο φωσφόρος και τα ιχνοστοιχεία του εδάφους αντιπροσωπεύουν ένα αργά καταναλισκόμενο ταμιευτήρα παρά μια άμεσα διαθέσιμη πηγή.

Τα χώματα ταξινομούνται ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων σε τρεις κατηγορίες: άργιλος, λάσπη και άμμος. Η ταξινόμηση κατά μέγεθος συνήθως βασίζεται σε ανάλυση με κόσκινα. Η άργιλος περνά από κόσκινο 2μm, η λάσπη (silt) συγκρατείται από κόσκινο 2μm αλλά περνά από κόσκινο 50μm και η άμμος συγκρατείται από κόσκινο 50μm και περνά από κόσκινο 2 mm. Σωματίδια που συγκρατούνται σε κόσκινο 2 mm χαρακτηρίζονται σαν χαλίκια ή πέτρες.

Η μονάδα, ειδική επιφάνεια (επιφάνεια/όγκος) των διαφόρων τύπων σωματιδίων υποδηλώνει άμεσα τις χημικές, φυσικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους (Πίνακας 2.1). Η άργιλος επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του εδάφους, κυρίως λόγω της υψηλής δραστικότητας της επιφάνειάς της. Τα περισσότερα σωματίδια της αργίλου είναι κολλοειδούς φύσεως, είναι αρνητικά φορτισμένα και έχουν επίπεδο σχήμα. Η άργιλος απορροφάει πάρα πολύ καλά νερό, ιόντα και αέρια. Μεγαλύτερα σωματίδια, όπως η άμμος, δεν εμφανίζουν την ίδια επιφανειακή ενεργότητα. Η άμμος επηρεάζει ιδιαίτερα το μέγεθος των πόρων του εδάφους και κατά συνέπεια τη κίνηση αέρα και νερού στο έδαφος. Η άμμος δεν επηρεάζει σημαντικά της χημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους.

Η παρουσία επιφανειών μέσα στο χώμα οι οποίες προσροφούν έντονα συγκεκριμένες κατηγορίες χημικών ελαττώνει την διαθεσιμότητα των οργανικών ενώσεων για βιοαποδόμηση. Ένας άλλος παράγοντας που μειώνει την διαθεσιμότητα των θρεπτικών είναι η ικανότητα ιονεναλλαγής του εδάφους. Τα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά της αργίλου κατέχουν αρνητικά φορτισμένες θέσεις της επιφάνειας των κόκκων και έλκουν θετικά φορτισμένα ιόντα όπως NH_4^+, K^+, Na^+, Ca^{2+} και Mg^{2+}. Κατά συνέπεια, το αμμωνιακό ιόν, για παράδειγμα, που είναι θετικά φορτισμένο, είναι λιγότερο διαθέσιμο για άμεση χρήση από τα φυτά και παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στο έδαφος σε σχέση με τα νιτρικά ιόντα που είναι το αντίστοιχο αρνητικό ιόν.

Πίνακας 2.1
Κατάταξη των σωματιδίων του εδάφους

Τύπος σωματιδίου	Διάμετρος, mm	Ειδική επιφάνεια, m^2/m^3
Άμμος		
Λεπτόκοκκο χαλίκι	1.0-2.0	1.1
Χοντρόκοκκη άμμος	0.5-1.0	2.3
Άμμος ενδιάμεσου	0.25-0.5	4.5
μεγέθους	0.1-0.25	9.1
Λεπτόκοκκη άμμος	0.05-0.1	22.7
Πολύ λεπτόκοκκη	0.002-0.005	45.4
άμμος	<0.002	1130
Ιλύς		
Άργιλος		

2.2.2 Οργανική ύλη του εδάφους

Το οργανικό κλάσμα του εδάφους αποτελείται από υπολείμματα φυτών και ζώων, μικροβιακά κύτταρα και προϊόντα του μικροβιακού μεταβολισμού και συχνά αναφέρεται για λόγους απλότητας σαν χουμικά. Ο όρος χουμικά αναφέρεται στην οργανική ύλη η οποία έχει υποστεί σημαντική βιοαποδόμηση και μετασχηματισμό

ώστε να μην είναι δυνατή η αναγνώριση της αρχικής ένωσης (Atlas and Bartha, 1987). Τα χουμικά αποτελούνται κυρίως από πολυμερισμένα συστατικά, όπως αρωματικές ενώσεις, πολυσακχαρίτες, αμινοξέα, πολυμερή ουρονικού οξέος, και ενώσεις που περιέχουν φωσφόρο (Alexander, 1991). Το ποσοστό των χουμικών στο έδαφος επηρεάζεται σημαντικά από τις αγροτικές δραστηριότητες. Τα χουμικά σπάνια ξεπερνούν το 10% κατά βάρος των ανόργανων εδαφών. Σε υψηλά οργανικά χώματα όμως, όπως η τύρφη, τα χουμικά μπορεί να φτάσουν και το 90% κατά βάρος του χώματος.

Τα χουμικά είναι ένα πολύπλοκο μείγμα ενώσεων με μοριακά βάρη που ποικίλουν από 700 έως 300,000. Το μεγαλύτερο μέρος της οργανικής ύλης στο έδαφος και ιδιαίτερα τα χουμικά, είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό και γι' αυτό αντιστέκονται στη βιοαποδόμηση. Με βάση τη διαλυτότητά τους, οι χουμικές ενώσεις χωρίζονται σε χουμικά οξέα, φουλβικά οξέα και χουμίνες. Σε πειραματική βάση, τα τρία συστατικά διαφοροποιούνται καθώς: α)το χουμικό οξύ εκχυλίζεται με αλκάλια αλλά κατακρημνίζεται με οξέα, β)το φουλβικό οξύ εκχυλίζεται με αλκάλια αλλά διαλυτοποιείται σε οξέα, ενώ γ) η χουμίνη δεν εκχυλίζεται με αλκάλια (Gray and Williams, 1971). Η χημική δομή των τριών συστατικών είναι άγνωστη ή μη προσδιορισμένη. Πιθανολογείται, ότι τα χουμικά υλικά σχηματίζονται από τυχαίως τοποθετημένα ακανόνιστα πολυμερή (Atlas and Bartha, 1987). Χουμικά υλικά όπως η άργιλος, έχουν κολλοειδείς ιδιότητες και αρνητικό φορτίο.

2.3 Δομή εδάφους και συσσώρευση

Με τον όρο δομή του εδάφους, ορίζεται η διάταξη και η οργάνωση των διαφόρων σωματιδίων του εδάφους. Κατά συνέπεια, η δομή του εδάφους προσδιορίζει κυρίως μια ποιοτική παρά μια ποσοτική ιδιότητα του εδάφους και σχετίζεται με το συνολικό πορώδες σε ένα όγκο εδάφους, το σχήμα των πόρων και τη συνολική κατανομή μεγέθους των πόρων. Επομένως, η δομή του εδάφους επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του εδάφους, κυρίως την κίνηση των ρευστών, τη διείσδυση, τη συγκράτηση του νερού και τον αερισμό. Εδάφη στα οποία τα σωματίδια δεν προσκολλώνται το ένα με το άλλο, όπως τα μη συσσωματωμένα αποθέματα σκόνης της ερήμου, περιγράφονται σαν εδάφη χωρίς δομή ή σαν εδάφη με δομή ενός κόκκου. Αντιθέτως, εδάφη στα οποία τα σωματίδια είναι σφικτά πακεταρισμένα, όπως η στεγνή άργιλος, περιγράφονται σαν εδάφη με μαζική δομή. Εδάφη με ενδιάμεση δομή περιγράφονται σαν συσσωματωμένα (Hillel, 1982).

Η συσσωμάτωση του εδάφους είναι η σταθεροποίηση της άμμου, της λάσπης και της αργίλου, μέσω του μετασχηματισμού των άργιλο-οργανικών συμπλεγμάτων σε συσσωματώματα. Συγκρινόμενα με τα ανόργανα σωματίδια, τα συσσωματώματα είναι προσωρινές δομικές μονάδες. Η σταθερότητά τους επηρεάζεται σημαντικά από τη μικροβιακή δραστηριότητα, τις κλιματολογικές αλλαγές και τις πρακτικές διαχείρισης γης. Η άργιλος, λόγω της μεγάλης ειδικής

επιφάνειας, την κολλοειδούς φύση της και το αρνητικό φορτίο, προσφέρεται για σχηματισμό συσσωματωμάτων. Οι μικροοργανισμοί και μερικά συστατικά της οργανικής ύλης είναι επίσης αρνητικά φορτισμένα σε ουδέτερες τιμές pH. Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων προκύπτει από τους ιοντικούς δεσμούς μεταξύ αργίλου και οργανικής ύλης μέσω των πολυσθενών κατιόντων του εδάφους. Για παράδειγμα, στην περίπτωση ενός δισθενούς κατιόντος, ο ένας δεσμός θα προσδεθεί σε ένα μικροοργανισμό ή οργανική ύλη και ο άλλος θα προσδεθεί στην άργιλο. Τα συσσωματώματα σχηματίζονται περαιτέρω λόγω φυσικών δυνάμεων όπως ξήρανση, ψύξη-απόψυξη, ανάπτυξη των ριζών και συμπίεσης.

2.4 Αέρια εδάφους

Το ποσό του νερού και του αέρα σε έναν όγκο εδάφους συνδέονται άμεσα, καθώς το μέρος των πόρων που δεν είναι γεμάτο με νερό θα γεμίσει με αέρα. Τα βασικά αέρια που απαρτίζουν τον αέρα του εδάφους είναι ουσιαστικά τα ίδια με τα αέρια της ατμόσφαιρας: άζωτο, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Οι σχετικές συγκεντρώσεις των αερίων και ιδιαίτερα του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα, εξαρτώνται από το πόσο αερισμένο είναι το χώμα και από τη βακτηριακή δραστηριότητα. Στην ατμόσφαιρα το οξυγόνο κατέχει περίπου το 20% του αέρα, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα κατέχει μόνο το 0.03%. Σε καλά αεριζόμενα πηγάδια η συγκέντρωση του οξυγόνου κυμαίνεται από 18 έως 20% και η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα είναι ιδιαίτερα αυξημένη και κυμαίνεται από 1 έως 2%. Σε λιγότερο αερισμένα εδάφη, όπως η άργιλος, ένα χώμα με υψηλή περιεκτικότητα νερού και έντονη βακτηριακή δραστηριότητα (αναπνοή), το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να κατέχει μέχρι και το 10% του όγκου του αέρα (Paul and Clark, 1989). Η διάχυση των αερίων μέσα στο έδαφος, περιγράφεται από το νόμο του Fick και σχετίζεται άμεσα με τη βαθμίδα συγκέντρωσης μέσα στο έδαφος:

$$q = -D\frac{dC}{dz} \qquad (2.1)$$

όπου q = διάχυση, g/cm^2 s
D = συντελεστής διάχυσης, cm^2/s
C = συγκέντρωση αερίου, g/cm^3
z = βάθος, cm

Τα αέρια μπορούν να κινηθούν είτε στην αέρια φάση μέσο των πόρων, θεωρώντας ότι αλληλοσυνδέονται και είναι ανοιχτοί στην ατμόσφαιρα, είτε στην υγρή φάση σε διαλυτή μορφή. Η διαλυτότητα των αερίων στο νερό εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του ίδιου του αερίου, της θερμοκρασίας και των μερικών πιέσεων των αερίων μέσα στους πόρους. Πρέπει να τονισθεί ότι η διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση είναι 10,000 φορές μικρότερη απ' ό,τι στην αέρια φάση (Πίνακας 2.2)

Όσο αφορά τη βακτηριακή δραστηριότητα, το συνολικό καθεστώς αερισμού δεν είναι τόσο σημαντικό όσο οι συνθήκες μέσα στα συσσωματώματα. Εδάφη τα οποία είναι γενικά καλά αεριζόμενα μπορεί να έχουν αναερόβιες μικροπεριοχές μέσα στους σχηματισμούς των συσσωματωμάτων. Οι αναερόβιες μικροπεριοχές δικαιολογούν μερικώς την παρουσία αναερόβιων βακτηρίων, όπως τα *Clostridia*, στα ανώτερα στρώματα του εδάφους. Έχει υπολογιστεί ότι κομμάτια χώματος μεγαλύτερα από 6 mm σε διάμετρο δεν έχουν καθόλου οξυγόνο στο κέντρο τους. Κατά ειρωνικό τρόπο, τα αερόβια βακτήρια είναι αυτά που δημιουργούν τις κατάλληλες συνθήκες για την επιβίωση των αναερόβιων βακτηρίων. Καθώς τα αερόβια βακτήρια αποικίζουν τις μικροπεριοχές, καταναλώνουν το αποθηκευμένο οξυγόνο, δημιουργώντας αναερόβιες συνθήκες επιτρέποντας έτσι την ανάπτυξη αναερόβιων αποικιών.
Η μετάβαση από αερόβιες σε αναερόβιες συνθήκες πιστεύεται ότι γίνεται για συγκεντρώσεις οξυγόνου μικρότερες από 1%. Ταυτόχρονα, για τη διατήρηση ικανοποιητικού αερισμού μέσα στο έδαφος, το ποσοστό των πόρων που είναι γεμάτοι με αέρα δεν πρέπει να πέσει κάτω από 10% (Paul and Clark, 1989).

Πίνακας 2.2
Σταθερές διάχυσης για τα σημαντικότερα αέρια στον αέρα και το νερό και η διαλυτότητά τους στο νερό στους 20°C.

Σταθερά διάχυσης, cm^2/s			Σταθερά Henry αδιάστατη
Αέριο	Αέρας	Νερό	
CO_2	0.161	$0.177\ 10^{-4}$	1.07
O_2	0.205	$0.180\ 10^{-4}$	30.7
N_2	0.205	$0.164\ 10^{-4}$	60.4

2.5 Υγρασία εδάφους

Η υγρασία του εδάφους επηρεάζει σημαντικά τη βιολογική δραστηριότητα. Το νερό είναι το κύριο συστατικό του βακτηριακού πρωτοπλάσματος και ικανοποιητικά αποθέματα νερού απαιτούνται για την βακτηριακή ανάπτυξη και συντήρηση. Πολύ χαμηλή υγρασία στο έδαφος οδηγεί σε στεγνές ζώνες και απώλεια βακτηριακής δραστηριότητας. Όμως και η υπερβολική υγρασία παρεμποδίζει την ανταλλαγή αερίων και τη μεταφορά οξυγόνου μέσα στο έδαφος και οδηγεί στη δημιουργία αναερόβιων ζωνών, με αποτέλεσμα την εξάλειψη των αερόβιων βακτηρίων και την επικράτηση αναερόβιων ή προαιρετικά αναερόβιων.
Το νερό του εδάφους χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες: νερό βαρύτητας, τριχοειδών φαινομένων και όσμωσης (Gray and Williams, 1971). Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται προφανώς στο νερό που ρέει λόγω βαρύτητας. Είναι το νερό που είναι διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς και στις ρίζες των φυτών και παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά των ρύπων και άλλων υλικών. Το νερό τριχοειδών

φαινομένων, που συγκρατείται μέσα στους πόρους είναι επίσης διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς του εδάφους. Το νερό όσμωσης είναι αυτό που συγκρατείται από τα σωματίδια της αργίλου και του χούμου και αντίθετα από τις άλλες κατηγορίες είναι λιγότερο διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς του εδάφους και στις ρίζες των φυτών.

Ο όρος χωρητικότητα πεδίου (field capacity) χρησιμοποιείται συχνά και σχετίζεται με την υγρασία του εδάφους. Με τον όρο χωρητικότητα πεδίου ορίζεται το ποσό του νερού που συγκρατείται στο έδαφας όταν αυτό κορεστεί με νερό και αφεθεί να στεγνώσει για 24 ώρες (Hillel, 1982). Η χωρητικότητα πεδίου του εδάφους κυμαίνεται από 18 μέχρι 30% κατά βάρος και είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας σε άργιλο.

Το περιεχόμενο του εδάφους σε νερό, κατά μάζα ή κατ' όγκο, είναι συνάρτηση του δυναμικού πίεσης του νερού του εδάφους (matric potential), που αποτελεί μέτρο της τάσης του νερού να συγκρατείται μέσα στους πόρους ή στη μήτρα του εδάφους. Το νερό συγκρατείται στους πόρους κυρίως λόγω τριχοειδών δυνάμεων και μέσο προσρόφησης. Πειραματικά, το δυναμικό πίεσης του νερού του εδάφους είναι ένα μέτρο της πίεσης αναρρόφησης που απαιτείται για να φέρει έναν όγκο χώματος σε ένα συγκεκριμένο περιεχόμενο νερού. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για κάθε τιμή της πίεσης αναρρόφησης ένα αργιλικό χώμα συγκρατεί περισσότερο νερό απ' ό,τι ένα χοντρόκκοκο χώμα και περισσότερο απ' ότι ένα αμμώδες χώμα. Γενικά, όσο περισσότερο είναι το ποσοστό αργίλου στο χώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα συγκράτησης νερού. Αυτό οφείλεται κυρίως στο πορώδες και την κατανομή μεγέθους των πόρων των διάφορων εδαφών. Ένα αμμώδες χώμα έχει μικρότερο συνολικά πορώδες απ' ότι ένα αργιλικό χώμα. Όμως, οι πόροι σε ένα αμμώδες χώμα είναι γενικά μεγαλύτεροι απ' ότι σε ένα αργιλικό χώμα. Όταν εφαρμόζεται αναρρόφηση σε ένα αμμώδες χώμα, οι μεγάλοι πόροι αδειάζουν γρήγορα, ενώ ένα μικρό ποσοστό νερού παραμένει στη μήτρα του εδάφους. Στα αργιλικά εδάφη, το νερό προσροφάται στους μικρούς πόρους και η ελάττωση στο περιεχόμενο νερού είναι πιο αργή.

Το δυναμικό πίεσης του νερού του εδάφους μετριέται σε bars, atm ή MPa. Στο εργαστήριο συνήθως μετριέται σε cm H_2O. Το ύψος της στήλης νερού μετατρέπεται σε μονάδες πίεσης μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$P = \rho g h \qquad (2.2)$$

όπου P = πίεση, kg/m s^2 ή Pa
ρ = πυκνότητα νερού, kg/m^3
g = σταθερά βαρύτητας, m/s^2
h = ύψος στήλης νερού, m

Οι τρεις κατηγορίες του νερού του εδάφους που αναφέρθηκαν πιο πάνω, βαρύτητας, τριχοειδών φαινομένων και όσμωσης, μπορούν να απομακρυνθούν

από τη μήτρα του εδάφους κάτω από αυξανόμενη πίεση αναρρόφησης όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3

Η υγρασία του εδάφους σε πίεση 1/3 bar θεωρείται ίση με τη χωρητικότητα πεδίου, ενώ η υγρασία του εδάφους σε πίεση 15 bars θεωρείται ότι είναι το μόνιμο σημείο ξήρανσης των φυτών. Η βακτηριακή δραστηριότητα θεωρείται βέλτιστη σε περιεχόμενο υγρασίας που αντιστοιχεί σε πίεση αναρρόφησης 0.5 bar (Paul and Clark, 1989). Σε χαμηλότερες πιέσεις αναρρόφησης το χώμα είναι πολύ υγρό και μπορεί να πλημμυρήσει, ενώ σε υψηλότερες πιέσεις το χώμα είναι πολύ ξηρό.

Πίνακας 2.3
Πίεση αναρρόφησης που απαιτείται για να απομακρύνει το νερό σε διαφορετικές καταστάσεις

	Πίεση αναρρόφησης που απαιτείται για την απομάκρυνση όλου του νερού	
Κατάσταση του νερού	**m**	**bars**
Βαρύτητας	0-3	0-0.3
Τριχοειδών φαινομένων	3-150	0.3-15
Όσμωσης	150-1500	15-150

2.6 Σχέσεις μάζας και όγκου στη μήτρα του εδάφους

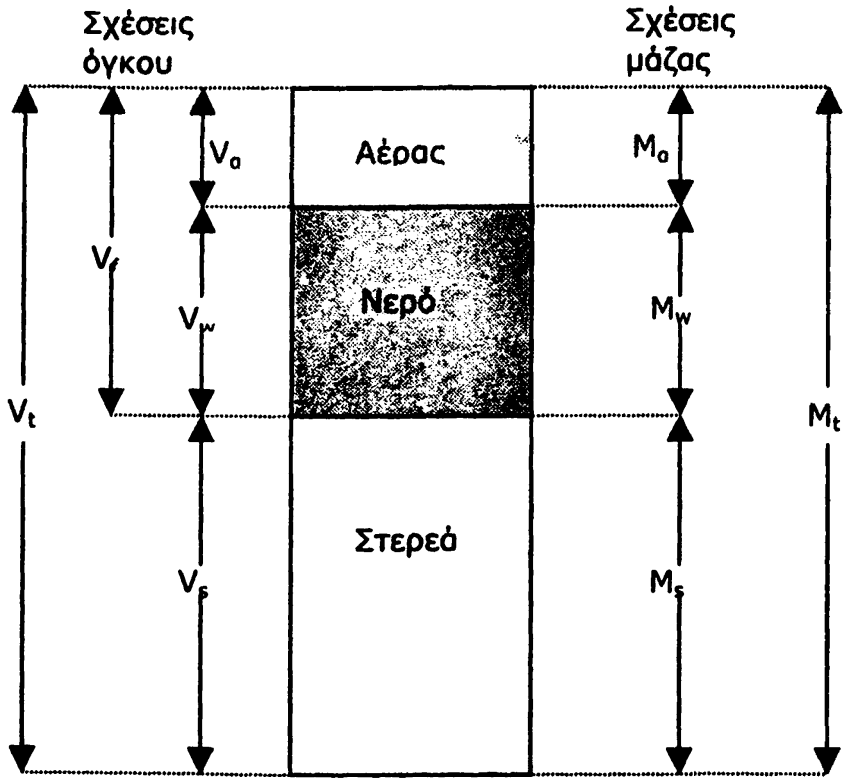
Το έδαφος αποτελείται από στερεά, αέρα και νερό. Το κλάσμα των στερεών, που είναι και το επικρατέστερο κατά μάζα, αποτελείται από ανόργανα, οργανική ύλη και μικροοργανισμούς. Η οργανική ύλη και οι μικροοργανισμοί συνήθως αποτελούν ένα πολύ μικρό κλάσμα της στερεής ύλης. Ο κενός όγκος στο έδαφος είναι γεμάτος με νερό και αέρα και αποτελεί το 30 με 60% του συνολικού όγκου του χώματος. Λόγω της χαμηλής πυκνότητας του αέρα, το στεγνό και το βρεγμένο χώμα έχουν ουσιαστικά διαφορετικές πυκνότητες. Οι τρεις φάσεις που αποτελούν το έδαφος φαίνονται στο Σχήμα 2.4. Ο κενός όγκος, που είναι ο όγκος των πόρων συμβολίζεται με V_f. Η μάζα του αέρα M_a θεωρείται αμελητέα σε σχέση με τη μάζα του νερού και των στερεών. Η μάζα των στερεών συχνά αναφέρεται σαν ξηρό βάρος καθώς λαμβάνεται μετά από ξήρανση του εδάφους στους 103°C. Η μάζα της υγρασίας του εδάφους υπολογίζεται σαν τη διαφορά της μάζας του εδάφους πριν και μετά την ξήρανση. Ο όγκος της υγρασίας του εδάφους υπολογίζεται από τη μάζα της υγρασίας και την πυκνότητα του νερού.

Αρκετές φυσικές ιδιότητες του εδάφους μπορούν να εκφραστούν με τη βοήθεια του Σχήματος 2.1. Οι σημαντικότερες από αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Πυκνότητα στερεών ρ_s

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \tag{2.3}$$

Στα περισσότερα ανόργανα χώματα, η μέση πυκνότητα των στερεών κυμαίνεται μεταξύ 2.6 και 2.7 g/m^3.



Σχήμα 2.1 Σχέσεις μάζας και όγκου των τριών φάσεων που αποτελούν το χώμα.

Πυκνότητα ξηρού χώματος ρ_b

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_t} = \frac{M_s}{V_s + V_a + V_w} \tag{2.4}$$

Η πυκνότητα ξηρού χώματος είναι η μάζα των στερεών διαιρεμένη με τον συνολικό όγκο (όγκος στερεών και όγκος πόρων) και γι' αυτό είναι πάντα μικρότερη από την πυκνότητα στερεών. Η τιμή της κυμαίνεται από 1.1 g/m^3 για αργιλικά χώματα μέχρι 1.6 g/m^3 για αμμώδη χώματα (Hillel, 1982). Η πυκνότητα

υγρού χώματος, που όμως δεν χρησιμοποιείται συχνά, ισούται με τη συνολική μάζα (M_s+M_w) διαιρεμένη με το συνολικό όγκο.

Πορώδες φ

$$\varphi = \frac{V_f}{V_t} = \frac{V_a + V_w}{V_s + V_a + V_w} \tag{2.5}$$

Για τα περισσότερα εδάφη, το πορώδες κυμαίνεται μεταξύ 0.3 και 0.6. Σε σχέση με τα αργιλικά εδάφη, οι πόροι στα αμμώδη εδάφη είναι μεγαλύτεροι σε μέγεθος αλλά το συνολικό πορώδες είναι μικρότερο. Όμως, το πορώδες των αργιλικών χωμάτων ποικίλει σημαντικά λόγω μεταβολών που οφείλονται σε επέκταση, συρρίκνωση, διασπορά, συμπίεση και σπάσιμο.

Υγρασία εδάφους

Η υγρασία του εδάφους εκφράζεται κατά μάζα ή κατ' όγκο.

Κατά μάζα ω

$$\omega = \frac{M_w}{M_s} \tag{2.6}$$

Κατ' όγκο θ

$$\theta = \frac{V_w}{V_t} = \frac{V_w}{V_s + V_a + V_w} \tag{2.7}$$

Λιγότερο συχνά χρησιμοποιείται ο βαθμός κορεσμού f_s, που ορίζεται σαν τον όγκο νερού που υπάρχει στο χώμα σε σχέση με τον όγκο των πόρων:

$$f_s = \frac{V_w}{V_f} \tag{2.8}$$

Η τιμή του f_s κυμαίνεται μεταξύ 0 για στεγνό χώμα και 1 για τελείως κορεσμένο χώμα.

2.7 Ασκήσεις

Άσκηση 1
Μια ανάλυση εδάφους έδωσε την παρακάτω πληροφορία:

Δείγμα μάζας	250.0 g
Άμμος	120.0 g
Λάσπη	92.5 g
Άργιλος	37.5 g

Υπολογίστε το ποσοστό του εδάφους σε άμμο, λάσπη και άργιλο.

Άσκηση 2
Ένα χώμα αποτελείται 24% άμμο, 52% λάσπη και 24% άργιλο κατά βάρος.
(α) Πόση άμμος πρέπει να προστεθεί σε 500 kg του ιδίου χώματος για να αυξηθεί το ποσοστό της άμμου στο 35%;
(β) Ποιο είναι το ποσό της λάσπης και της αργίλου που προκύπτει σε εκατοστιαία βάση κατά βάρος;

Άσκηση 3
Πρόκειται να πραγματοποιηθεί ένα πείραμα με 250 g ξηρού χώματος. Εάν το χώμα στη φυσική του κατάσταση, έχει υγρασία 18% κατά βάρος, τότε πόσο υγρό χώμα απαιτείται για να πάρουμε 250 g ξηρού χώματος.

Άσκηση 4
Ένα δείγμα εδάφους διαμέτρου 10 cm και ύψους 10 cm, έχει μάζα 1,690 g. Μετά από ξήρανση σε φούρνο στους 105°C, η μάζα των στερεών βρέθηκε να είναι 1,465 g. Υποθέτοντας ότι το χώμα έχει πυκνότητα 2.66 g/cm^3, τότε:
(α) Πιο είναι το ποσοστό υγρασίας του εδάφους κατά βάρος;
(β) Πιο είναι το πορώδες του εδάφους;
(γ) Πιο είναι το air-filled πορώδες;

Άσκηση 5
Ένα δείγμα εδάφους, 1,000 cm^3, έχει πορώδες 0.25, πυκνότητα υγρού ρεύματος 2.14 g/cm^3 και περιεχόμενο υγρασίας 7.9% κατά βάρος.
(α) Πια είναι η πυκνότητα των σωματιδίων του χώματος;
(β) Πιο είναι το ογκομετρικό περιεχόμενο υγρασίας του χώματος;
(γ) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο χώμα για να το φέρει σε κορεσμό;

Άσκηση 6
Σχηματίστε μια έκφραση για το πορώδες φ σα συνάρτηση της πυκνότητας ξηρού χώματος ρ_b και της πυκνότητας σωματιδίων ρ_s.

2.8 Βιβλιογραφία

Alexander M. (1991) *Introduction to Soil microbiology*, Wiley, New York and London.

Atlas R.M. and Bartha R. (1987) *Microbial Ecology: Fundamentals and Applications*, 2d ed., Benjamin/Cummings Publishing, Menlo Park, CA.

Gray T.R. and Williams S.T. (1971) *Soil Microorganisms*, Oliver &Boyd, Edinburgh.

Hillel D. (1982) *Introduction to Soil Physics*, Academic Press, London.

Millar C.E., Turk L.M. and Foth H.D. (1958) *Fundamentals of Soil Science*, 3d ed., Willey, New York.

Paul E.A. and Clark F.E. (1989) *Soil Microbiology and Biochemistry*, Academic Press, London.

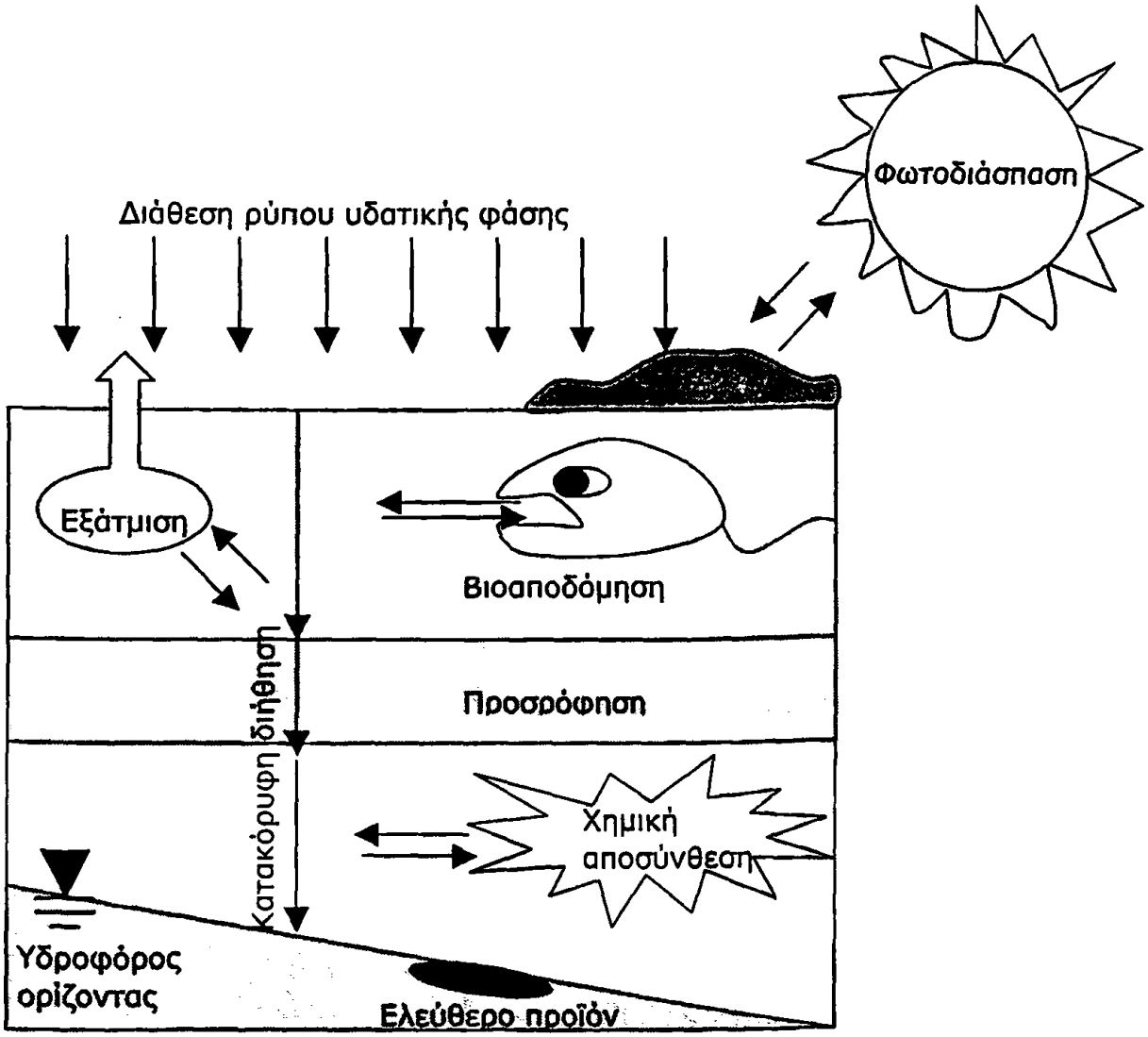
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Τύχη και μεταφορά των ρύπων

3.1 Εισαγωγή

Οι ρύποι που ελευθερώνονται στο περιβάλλον σαν αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας, χρήσης βιομηχανικών προϊόντων και απόρριψης αποβλήτων πολύ σπάνια παραμένουν στο σημείο απόρριψης χωρίς να μετασχηματισθούν. Συνήθως λαμβάνει χώρα μεταφορά λόγω μηχανισμών συναγωγής, διασποράς και διεπιφανειακής μεταφοράς. Σε πολλές περιπτώσεις χημικοί και βιοχημικοί μετασχηματισμοί οδηγούν σε σημαντικές αλλαγές της φύσης των ρύπων. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, απαντώνται μείγματα ρύπων και τα μεμονωμένα συστατικά μπορεί να μεταφέρονται με πολύ διαφορετικούς ρυθμούς. Επιπλέον, κάποια συστατικά αντιστέκονται σθεναρά στους μετασχηματισμούς, ενώ άλλα αντιδρούν εύκολα είτε χημικά είτε βιοχημικά. Η ρύπανση που προκαλείται από υπόγειες δεξαμενές βενζίνης συχνά αποτελεί πολύ καλό παράδειγμα μεταφοράς, διεπιφανειακής μεταφοράς και διεργασιών μετασχηματισμού. Οι κηλίδες της βενζίνης συχνά εκτείνονται σε πολύ μεγάλες αποστάσεις και κινούνται προς τα κάτω ρυπαίνοντας τα υπόγεια νερά.

Η συμμετοχή της βενζίνης στην οργανική ύλη του χώματος είναι συνάρτηση των ανεξάρτητων χημικών ειδών του μείγματος, όπως συμβαίνει και με τη συμμετοχή της στη φάση ατμών. Τα περισσότερα συστατικά της βενζίνης είναι άμεσα βιοαποδομήσιμα και όταν υπάρχουν θρεπτικά και οξυγόνο τότε λαμβάνει χώρα η βιοαποδόμηση. Αλλοίωση (weathering) είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την επιλεκτική απώλεια ή εξαφάνιση συστατικών από ένα μείγμα ρύπων στο έδαφος. Η αλλοίωση της βενζίνης συχνά έχει σαν αποτέλεσμα την σχετική ελάττωση των πιο πτητικών συστατικών. Στην περίπτωση λιγότερο πτητικών ρύπων όπως τα PAHs η αλλοίωση μπορεί να περιλαμβάνει μόνιμη προσρόφηση στο έδαφος των λιγότερο διαλυτών συστατικών.

Η επιτυχημένη διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων και η αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών προϋποθέτει κατανόηση της μεταφοράς και της τύχης των ρύπων. Η απαιτούμενη κατανόηση απαιτεί ενσωμάτωση γνώσεων από πολλές διαφορετικές επιστημονικές περιοχές όπως της φυσικής, της ρευστομηχανικής, των επιστημών γης, της χημείας και της βιολογίας. Το κεφάλαιο αυτό παρουσιάζει πολλές από τις θεμελιώδεις διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη και τη μεταφορά των ρύπων στο περιβάλλον. Στο Σχήμα 3.1 φαίνεται πως οι διάφορες διεργασίες που θεωρούνται εδώ επιδρούν στην τύχη της μάζας των ρύπων καθώς διηθείται μέσα από τη στήλη του χώματος.

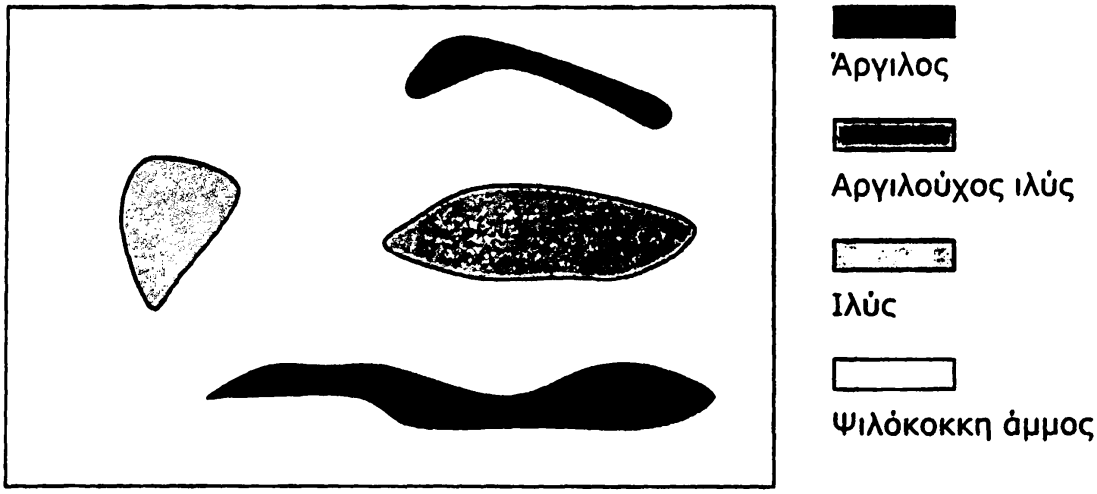


Σχήμα 3.1 Σχηματικό διάγραμμα μερικών από τις πιο σημαντικές διεργασίες που μπορούν να επηρεάσουν την τύχη και τη μεταφορά των ρύπων κατά τη διήθησή τους

3.2 Ετερογένεια

Το υπέδαφος είναι ιδιαίτερα ετερογενές, στην δομή και την υφή, ακόμη και σε πολύ μικρές περιοχές και καταστάσεις όπως αυτές που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.2 δεν είναι ασυνήθιστες. Η ροή των ρευστών επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία περιοχών με διαφορετικές υδραυλικές αγωγιμότητες (ή αντιστάσεις στη ροή). Κατά μία έννοια η ροή επιταχύνεται μεταξύ περιοχών χαμηλής διαπερατότητας ή αγωγιμότητας.

Έτσι, καθώς τα υλικά ρέουν στην περιοχή του Σχήματος 3.2 σχεδόν όλο το νερό θα περνούσε μέσα από την ψιλή άμμο και λίγο θα περνούσε μέσα από την ιλύ ή τα λεπτότερα υλικά (χαμηλής αγωγιμότητας). Πάντως, οι ρύποι συχνά συσσωρεύονται σε λεπτόκοκκα υλικά. Οι μηχανισμοί που επιβάλλουν αυτή τη συσσώρευση δεν καλά κατανοητοί γιατί τα ρευστά μη υδατικής φάσης (NAPLs) είναι συνήθως υδρόφοβα και τείνουν να απέχουν από περιοχές με ισχυρή επιφανειακή ενεργότητα, όπως οι πόροι στην άργιλο. Η εξήγηση για αυτή τη συμπεριφορά μπορεί να είναι η προσρόφηση στα χουμικά υλικά του χώματος, αλλά οι ιδιότητες μεταφοράς που παρατηρούνται δεν στηρίζουν την προσρόφηση σαν πιθανή εξήγηση.



Σχήμα 3.2 Χαρακτηριστικά ετερογένειας του υπεδάφους.

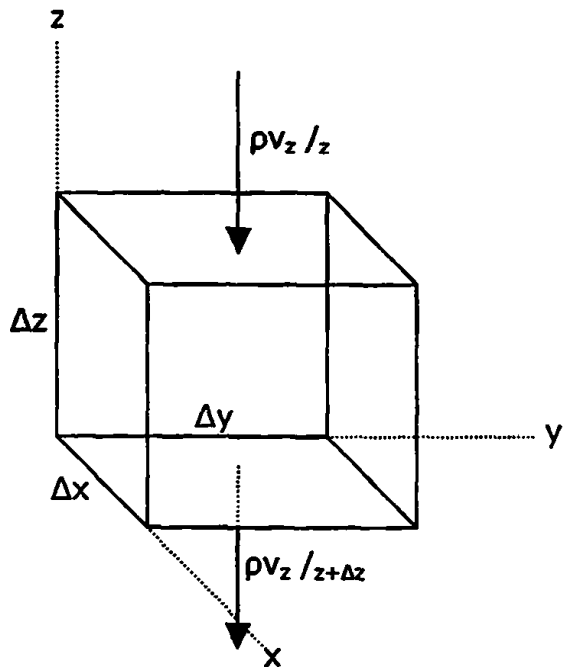
Το τελικό αποτέλεσμα της ετερογένειας είναι ότι η κίνηση των ρύπων είναι συνήθως πολύ διαφορετική από την κίνηση του νερού. Για λόγους απλότητας σε αυτό το βιβλίο η προσρόφηση θα χρησιμοποιηθεί σαν η βασική αιτιολόγηση για την ερμηνεία των διαφορών που παρατηρούνται στην κίνηση των ρευστών και των ρύπων.

3.3 Διατήρηση μάζας

Η περιγραφή της μετακίνησης των ρύπων στο έδαφος ή σε έναν ταμιευτήρα βασίζεται σε εξισώσεις διατήρησης μάζας. Θα ξεκινήσουμε με την εξαγωγή της εξίσωσης της συνέχειας για ροή σε πορώδες μέσο και θα συνεχίσουμε με εκφράσεις για τις διαλυτές χημικές ενώσεις. Σε κάθε περίπτωση μια σχηματική εξίσωση που ορίζει τη διατήρηση μάζας σε έναν όγκο ελέγχου μετασχηματίζεται σε μαθηματική έκφραση.

Ρυθμός συσσώρευσης μάζας	=	Ρυθμός εισόδου μάζας	-	Ρυθμός εξόδου μάζας	+	Ρυθμός παραγωγής μάζας	(3.1)

Η απλούστερη εφαρμογή της Εξίσωσης 3.1 είναι η ανάπτυξη της εξίσωσης της συνέχειας για μονοδιάστατη ροή μέσα από έναν ανοικτό όγκο ελέγχου, όπως αυτόν που φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Κατά παρόμοιο τρόπο, αντίστοιχες εξισώσεις μπορούν να εξαχθούν και για τις τρεις διαστάσεις, παρέχοντας έτσι τρισδιάστατη περιγραφή της ροή στον όγκο ελέγχου. Το ζητούμενο εδώ είναι η ανάπτυξη ενός πλαισίου για την κίνηση των ρύπων σε ένα πορώδες μέσο παρά μια γενική συζήτηση για τη ροή ρευστών.



Σχήμα 3.3 Μονοδιάστατη μεταφορά ρευστού μέσα από ένα στοιχειώδη όγκο ελέγχου με διαστάσεις Δx, Δy και Δz.

Θεωρούμε την περίπτωση στην οποία η ροή είναι μόνο στην κατακόρυφη κατεύθυνση και ο όρος παραγωγής είναι μηδενικός, δηλ., δεν συμβαίνουν χημικοί ή βιοχημικοί μετασχηματισμοί. Τότε, η μαθηματική έκφραση της Εξίσωσης (3.1) δίνεται από την εξίσωση (3.2α).

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho}{\partial t} = \Delta x \Delta y \rho v_z - \Delta x \Delta y \rho v_{z+\Delta z} \qquad (3.2α)$$

όπου ρ = πυκνότητα υγρού, Kg/m3
v_z = ταχύτητα στη z κατεύθυνση, m/s

Παίρνοντας το όριο καθώς $\Delta z \rightarrow 0$ καταλήγουμε στην Εξίσωση (3.2β).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \qquad (3.2\beta)$$

Επειδή η πυκνότητα του υγρού μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, η ταχύτητα είναι επίσης σταθερή για μονοδιάστατη ροή (κάτι που είναι σπάνιο στο υπέδαφος). Για πολυδιάστατη ροή ο τελεστής του διανύσματος της ταχύτητας μηδενίζεται.

$$\nabla v = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \qquad (3.3)$$

3.3.1 Συνέχεια σε πορώδες μέσο

Σε ένα πορώδες μέσο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4, η ροή των ρευστών μπορεί να περιγραφεί τόσο σε μακροκλίμακα στην οποία υπολογίζονται οι μέσες ταχύτητες όσο και σε μικροκλίμακα στην οποία θεωρούνται οι πραγματικές ταχύτητες στους πόρους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μέσες ταχύτητες υπολογίζονται με βάση το περιεχόμενο νερού στους πόρους και το πορώδες. Η εξίσωση της συνέχειας στο πορώδες μέσο είναι τότε η ακόλουθη

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \Theta \rho}{\partial t} = \Delta x \Delta y \Theta \rho v_z - \Delta x \Delta y \Theta \rho v_{z+\Delta z} \qquad (3.4\alpha)$$

Απλοποιώντας όρους και καθώς $\Delta z \rightarrow 0$ έχουμε

$$\frac{\partial(\Theta \rho)}{\partial t} = \frac{\partial(\Theta \rho v)}{\partial z} \qquad (3.4\beta)$$

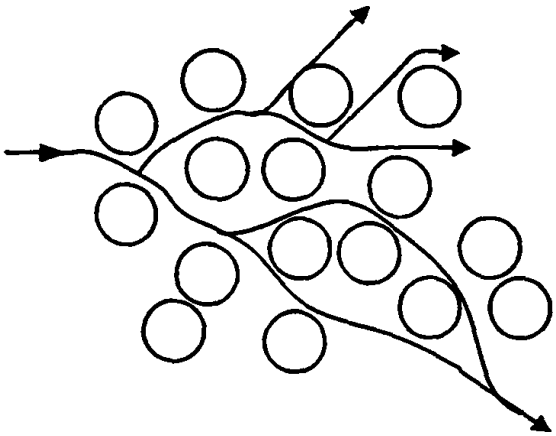
όπου Θ = περιεχόμενο νερού κατ' όγκο (όγκος νερού / όγκος πορώδους μέσου)

Το περιεχόμενο του νερού κατ' όγκο μπορεί να διαφέρει σημαντικά στο έδαφος, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2, με τυπικές τιμές για το έδαφος να κυμαίνονται από μικρότερες από 0.1 έως μεγαλύτερες από 0.3. Λόγω της δυσκολίας να περιγραφούν οι συνθήκες στο έδαφος, τα ισοζύγια μάζας λαμβάνονται για περιοχές όπου το Θ είναι σταθερό και η εξίσωση της συνέχειας μπορεί να γραφεί σαν

$$\Theta \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\Theta \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \qquad (3.4\gamma)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \qquad (3.4\delta)$$

και πάλι, για ένα ρευστό, η απόκλιση του διανύσματος της ταχύτητας είναι 0.



Σχήμα 3.4 Τοπικές μεταβολές της ταχύτητας του ρευστού μέσα στο πορώδες μέσο

Οι ταχύτητες στα πορώδη μέσα συνήθως περιγράφονται από το νόμο του Darcy, μια εμπειρική έκφραση που αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Γάλλο υδραυλικό Henry Darcy το 1856.

$$v = -K_C \frac{\Delta h}{\Delta L} \tag{3.5}$$

όπου v = φαινομενική ταχύτητα κατά μήκος του μονοπατιού ροής L, m/s
K_C = υδραυλική αγωγιμότητα, m/s
Δh = πτώση πίεσης, m, κατά τη διαδρομή ΔL, m

Η υδραυλική αγωγιμότητα είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων του πορώδους μέσου, συγκεκριμένα του μεγέθους των κόκκων (ή ενεργού μεγέθους κόκκων), και των ιδιοτήτων του ρευστού (πυκνότητα και ιξώδες) (Davis and De Wiest, 1996).

$$K_C = Cd^2 \frac{\rho g}{\mu} \tag{3.6}$$

όπου C = σταθερά αναλογίας, αδιάστατη
d = μέγεθος κόκκων του πορώδους μέσου, m
ρ = πυκνότητα ρευστού, Kg/m^3
μ = δυναμικό ιξώδες ρευστού, Ns/m^2

Οι τιμές του K_C ποικίλουν από περίπου 10^{-3} m/s για χοντρή άμμο έως 10^{-8} m/s για την άργιλο. Η φαινομενική ταχύτητα βασίζεται στην συνολική επιφάνεια διατομής της ροής. Οι ταχύτητες στους πόρους είναι μεγαλύτερες και σε κορεσμένα πορώδη μέσα η μέση ταχύτητα στους πόρους v_{pore} μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση (3.7).

$$v_{pore} = \frac{v}{\varphi} \tag{3.7}$$

όπου φ = πορώδες (κενός όγκος / όγκος πορώδους μέσου)

3.3.2 Διατήρηση μάζας για ένα χημικό συστατικό

Τα χημικά συστατικά και τα ιόντα κινούνται με το ρευστό λόγω συναγωγής και σε σχέση με το κυρίως ρεύμα λόγω μιας διεργασίας που καλείται υδροδυναμική διασπορά. Ο όρος συναγωγής είναι ακριβώς όπως ο όρος αγωγής στις Εξισώσεις (3.2) και (3.3) με μόνη διαφορά ότι η πυκνότητα του ρευστού αντικαθίσταται από την συγκέντρωση του χημικού συστατικού. Η υδροδυναμική διασπορά λαμβάνει χώρα όταν υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης και περιλαμβάνει δύο διεργασίες στις οποίες πραγματοποιείται μεταφορά των ρύπων, μηχανική διασπορά και μοριακή διάχυση. Σε συμβατικές καταστάσεις ροής, όπως σε σωλήνες και ανοικτά κανάλια, η μηχανική διασπορά προκαλείται από την μακροσκοπική κίνηση του ρευστού μεταξύ περιοχών με διαφορετικές συγκεντρώσεις. Όμως, η ροή σε πορώδη μέσα είναι πάντοτε γραμμική και η μηχανική διασπορά προκαλείται από τις διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος τω διαφόρων μονοπατιών ροής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Η μοριακή διάχυση είναι η διασπορά της μάζας λόγω της θερμικής- κινητικής ενέργειας του ρευστού και των μορίων των ρύπων. Πάντως, η φραστική εξίσωση (3.1) παραμένει η ίδια. Ξεχωριστές εξισώσεις πρέπει να γραφούν για κάθε ένα χημικό συστατικό που μας ενδιαφέρει. Σε μερικές περιπτώσεις οι εξισώσεις διατήρησης γράφονται για παραμέτρους όπως το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ή οι συνολική πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (TPH). Ο όρος συγκέντρωσης στα ισοζύγια μάζας των χημικών συστατικών αντιστοιχεί στον όρο πυκνότητας του ρευστού στην Εξίσωση (3.2) και στο Σχήμα 3.3.

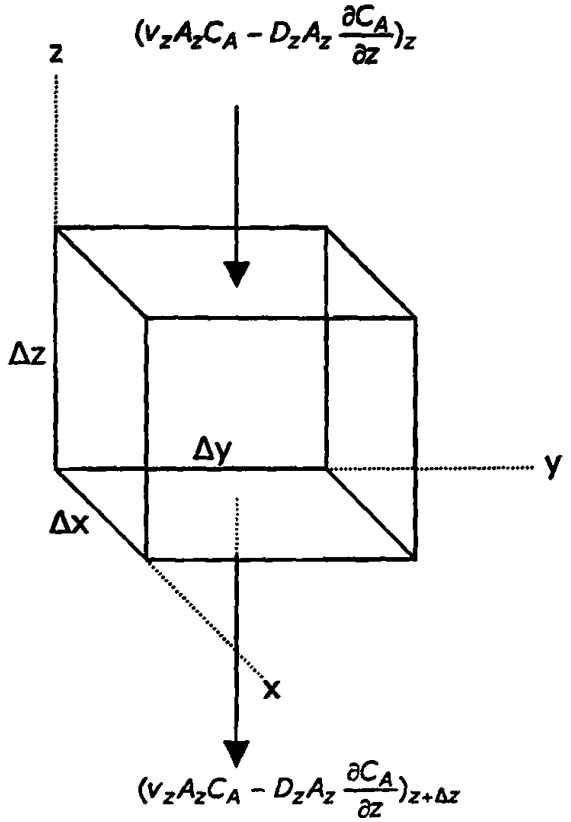
Για ένα σύστημα ροής, όπως ροή σε σωλήνα, το ισοζύγιο μάζας για ένα συστατικό Α στην υγρή φάση παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5 και περιγράφεται από την Εξίσωση (3.8).

$$A_z \Delta_z \frac{\partial C_A}{\partial t} = A_z (v_z C_A - D_z \frac{\partial C_A}{\partial z})_z - A_z (v_z C_A - D_z \frac{\partial C_A}{\partial z})_{z+\Delta z} + A_z \Delta z (r_A + r_{TA}) \tag{3.8}$$

όπου A_z = επιφάνεια διατομής στο xy επίπεδο, m^2
C_A = συγκέντρωση του συστατικού Α, g/m^3 (ή $moles/m^3$)
D_z = συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς στην z κατεύθυνση, m^2/s
r_A = ρυθμός μετασχηματισμού του συστατικού Α, g/m^3s
r_{TA} = ρυθμός μετασχηματισμού φάσεων στον όγκο ελέγχου, g/m^3s

Ο τελευταίος όρος στην Εξίσωση (3.8) αναφέρεται σε απώλειες λόγω αντιδράσεων ή προσρόφησης στο χώμα και θα συζητηθεί με λεπτομέρεια στη συνέχεια. Ο προσδιορισμός των όρων της Εξίσωσης (3.8) μπορεί να είναι αρκετά

δύσκολος για τα συστήματα εδάφους και υπογείων νερών. Σε συστήματα μιας φάσης οι ρυθμοί εισόδου και εξόδου μάζας σε έναν όγκο ελέγχου είναι το αποτέλεσμα της συναγωγής.



Σχήμα 3.5 Μονοδιάστατη μεταφορά του ρύπου Α σε ένα ρευστό.

Η κίνηση του συστατικού με το ρευστό, δηλώνεται με τους όρους $v_z C_A$ στο Σχήμα 3.5 και η διασπορά, η κίνηση του συστατικού λόγω χωρικών βαθμίδων συγκέντρωσης, δηλώνεται με τους όρους $-D_z \partial C_A / \partial z$. Ο όρος διασποράς μπορεί να διασπαστεί σε έναν όρο που σχετίζεται με τη μεταβολή της ροής και σε έναν όρο που σχετίζεται με τη μοριακή διάχυση. Σε συστήματα ροής, όπως η ροή σε σωλήνα ή κανάλι, η διασπορά οφείλεται στην τύρβη και στη μοριακή διάχυση. Κάτω από συνθήκες τυρβώδους ροής, η συνεισφορά της τυρβώδους διάχυσης στον ρυθμό διασποράς είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι η συνεισφορά της μοριακής διάχυσης. Αντίθετα, στην γραμμική ροή, η μοριακή διάχυση είναι η κυρίαρχη αιτία που προκαλεί την ανάμιξη.

3.3.3 Συναγωγή και υδροδυναμική διασπορά σε πορώδη μέσα

Συναγωγή είναι η κίνηση σωματιδίων ή ενός ρύπου από την ταχύτητα του ρευστού. Στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα η ροή είναι σχεδόν πάντα

γραμμική και γενικά είναι είτε αδύνατο είτε ανέφικτο να προσδιοριστούν όλες οι παράμετροι (aspects) ενός συγκεκριμένου πεδίου ροής. Γι' αυτό η συναγωγή συνήθως αναφέρεται στη μεταφορά λόγω του μέσου πεδίου ταχυτήτων. Η ροή μάζας ενός ρύπου σε ένα πορώδες μέσο λόγω συναγωγής στην z κατεύθυνση μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

$$Ροή συναγωγής = \Theta v_z C_A \qquad (3.9)$$

όπου C_A= συγκέντρωση του ρύπου A στην υδατική φάση, g/m^3

Όταν το πορώδες μέσο είναι κορεσμένο, το Θ είναι ίσο με το πορώδες φ.

Η μηχανική διασπορά είναι η διασπορά της μάζας λόγω μεταβολών στην ταχύτητα σε κλίμακα μικρότερη από τον όγκο ελέγχου (το μέσο όγκο για τη μέση ταχύτητα συναγωγής), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα όπου η ροή είναι σχεδόν πάντα γραμμική, η διασπορά χρησιμοποιείται για να περιγράψει την επίδραση των διατμητικών τάσεων στο πεδίο ταχυτήτων ενώ το δαιδαλώδες εμπεριέχεται στο πορώδες μέσο. Η συνεισφορά του δαιδαλώδους στην διασπορά είναι γενικά πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι η συνεισφορά της μοριακής διάχυσης. Η ροή μάζας λόγω υδροδυναμικής διασποράς σε ένα πορώδες μέσο περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$Ροή διασποράς = -\Theta D_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \qquad (3.10)$$

όπου D_z = συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς στην z κατεύθυνση, m^2/s

Ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς εκφράζεται συνήθως σαν το άθροισμα δύο όρων, της μηχανικής διασποράς, $a_z v_z$ και της μοριακής διάχυσης D_m (Bear and Bachmat, 1991):

$$D_z = a_z v_z + D_m \qquad (3.11)$$

όπου a_z = διασπορά, ένας εμπειρικός συντελεστής που σχετίζεται με το δαιδαλώδες και την ανάμιξη στην z κατεύθυνση, m

Ο όρος παραγωγής χρησιμοποιείται για να περιγράψει μετασχηματισμούς του συστατικού με αντίδραση (r_A) και τη διεπιφανειακή μεταφορά (r_{TA}) του συστατικού A μέσα στον όγκο ελέγχου. Η διεπιφανειακή μεταφορά οφείλεται στο ότι κάποιο συστατικό βρίσκεται σε παραπάνω από μία φάσεις (π.χ. υπάρχει σαν καθαρό συστατικό, προσροφημένο πάνω στην στερεή φάση και/ή συμμετέχει στην αέρια φάση όταν οι πόροι δεν είναι κορεσμένοι). Η ροή και οι αντιδράσεις οδηγούν σε απώλεια των συνθηκών της ισορροπίας μεταξύ των φάσεων και το αποτέλεσμα είναι η διεπιφανειακή μεταφορά. Ο όρος συσσώρευσης της Εξίσωσης (3.1)σχετίζεται με την αλλαγή στην μάζα μέσα στον όγκο ελέγχου και κανονικά εφαρμόζεται σε μία μόνο φάση. Έτσι για την ακόρεστη ζώνη πρέπει να γράφονται

τρεις εξισώσεις διατήρησης μάζας, μία για την αέρια, μία για την υγρή και μία για την στερεή φάση.

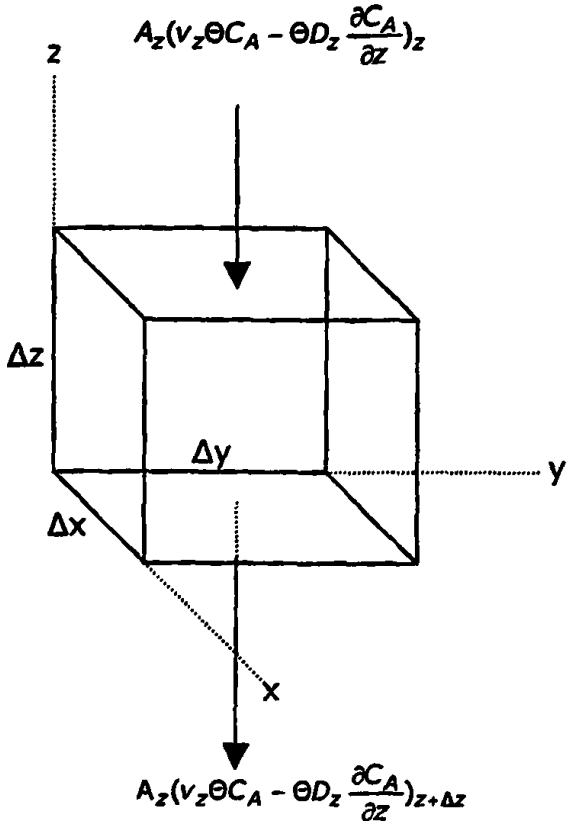
3.3.4 Μεταφορά συντηρητικού συστατικού σε πορώδη μέσα

Συντηρητικό συστατικό ονομάζεται αυτό του οποίου ο όρος παραγωγής είναι μηδενικός. Έτσι οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι η μεταφορά λόγω συναγωγής και υδροδυναμική διασπορά, αλλά δεν υφίσταται ούτε εξάτμιση στην αέρια φάση ούτε προσρόφηση στην στερεή φάση. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.6, το ισοζύγιο μάζας για ένα μη πτητικό και μη προσροφώμενο συντηρητικό συστατικό Α μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$A_z\Delta_z \frac{\partial \Theta C_A}{\partial t} = A_z(v_z\Theta C_A - \Theta D_z \frac{\partial C_A}{\partial z})_z - A_z(v_z\Theta C_A - \Theta D_z \frac{\partial C_A}{\partial z})_{z+\Delta z} \qquad (3.12)$$

Απλοποιώντας όρους και θέτοντας το όριο $\Delta z \rightarrow 0$ έχουμε

$$\frac{\partial \Theta C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(\Theta D_z \frac{\partial C_A}{\partial z}) - \frac{\partial \Theta v_z C_A}{\partial z} \qquad (3.13)$$



Σχήμα 3.6 Όγκος ελέγχου για κατακόρυφη μεταφορά μάζας σε πορώδες μέσο.

Η εξίσωση (3.13) είναι η μονοδιάστατη εξίσωση συναγωγής-διασποράς για την μεταφορά ενός συντηρητικού συστατικού και εφαρμόζεται για μεταφορά σε μη κορεσμένα και κορεσμένα πορώδη μέσα. Η επίλυση της Εξίσωσης (3.13) εξαρτάται από τις οριακές και αρχικές συνθήκες. Επιπλέον, πρέπει να είναι γνωστή η μέση ταχύτητα του ρευστού. Η κίνηση των ρύπων στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα είναι πάντα ένα τρισδιάστατο πρόβλημα και πρέπει να διατυπώνονται οι αντίστοιχες εξισώσεις της (3.13) για τους άξονες x και y. Αρκετά συχνά επικρατεί η ροή των ρύπων σε μία ή δύο κατευθύνσεις και έτσι καθίσταται ικανοποιητικό ένα μονοδιάστατο μοντέλο.

3.4 Διεργασίες διεπιφανειακής μεταφοράς

Εκτός από τη συναγωγή και την υδροδυναμική διασπορά, υπάρχουν και άλλες διεργασίες που προκαλούν κίνηση των συστατικών μέσα και έξω από τον όγκο ελέγχου. Οι σημαντικότερες από αυτές τις διεργασίες είναι η προσρόφηση, η διαλυτοποίηση, η απορρόφηση και η εξάτμιση.

3.4.1 Προσρόφηση (Adsorption)

Τα μόρια ενός συστατικού σε διάλυμα προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια στερεού υποστρώματος μέσω χημικής αντίδρασης (χημειορρόφηση – chemisorption) ή φυσικών δυνάμεων (π.χ. van der Waals). Οι χημικοί δεσμοί είναι πιο ισχυροί και λιγότερο αντιστρεπτοί απ' ό,τι οι φυσικοί δεσμοί. Στις περισσότερες περιπτώσεις η χημειορρόφηση είναι ουσιαστικά μόνιμη, ενώ η φυσική προσρόφηση είναι άμεσα αντιστρέψιμη. Η χημειορρόφηση περιορίζει τη μεταφορά και ακινητοποιεί τους ρύπους. Η συζήτηση εδώ θα επικεντρωθεί στην φυσική προσρόφηση. Οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα. Η προσρόφηση αυξάνεται όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα και όταν μειώνεται η συγκέντρωση του ρύπου στο υγρό ρεύμα, αυξάνεται η εκρόφηση (desorption). Η προσρόφηση ελέγχεται από πολλούς παράγοντες, όπως οι ιδιότητες του ρύπου (μοριακή δομή, φορτίο, πολικότητα και υδατοδιαλυτότητα) και ιδιότητες του εδάφους (περιεκτικότητα σε άργιλο και οργανικά, pH, περιεχόμενο υγρασίας και θερμοκρασία). Συνήθως, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε ελάττωση της προσρόφησης του ρύπου στο χώμα, όπως συμβαίνει και με την αύξηση της υγρασίας (Dupont et al., 1988). Η προσρόφηση συναγωνίζεται μαζί με την βιοαποδόμηση και την εξάτμιση για τον προσδιορισμό της τύχης των VOCs στο χώμα (U.S. EPA, 1990) και γι' αυτό επηρεάζει τόσο την βιοαποδόμηση όσο και την εξάτμιση. Σχετικά με τη βιοαποδόμηση, η ισχυρή προσρόφηση των οργανικών πάνω σε υπεδάφια ανόργανα υλικά, ή η διείσδυσή τους σε δομές ανόργανων υλικών που είναι υπερβολικά μικρές για να διεισδύσουν οι μικροοργανισμοί, θα καταστήσει τα οργανικά μη διαθέσιμα για τους βακτηριακούς πληθυσμούς ή τα αποδομητικά ένζυμά τους (McCarty, 1991).

Το πιο συνηθισμένο μοντέλο για την ισορροπία της προσρόφησης ενός συστατικού από διάλυμα είναι η εμπειρική ισόθερμος του Freundlich:

$$\frac{x_A}{m} = K_F C_{Ae}^{1/n} \tag{3.14}$$

όπου: x_A = μάζα του συστατικού A που προσροφάται πάνω στη στερεή επιφάνεια, g
m = μάζα της στερεής φάσης, g
K_F = συντελεστής προσρόφησης Freundlich
C_{Ae} = συγκέντρωση ισορροπίας του συστατικού A, g/m_3
n = εμπειρικός συντελεστής, αδιάστατος

Ο Langmuir καθιέρωσε ένα θεωρητικό μοντέλο προσρόφησης βασισμένο στην παραδοχή ότι η επιφάνεια προσρόφησης καθίσταται κορεσμένη όταν έχει προσροφηθεί ένα μονοστοιβαδικό στρώμα. Η ισόθερμη Langmuir μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{x_A}{m} = \frac{aC_{Ae}}{b + C_{Ae}} \tag{3.15}$$

όπου: a = συντελεστής που συσχετίζει την προσροφώμενη μάζα ανά μάζα του προσροφητή με την καλυπτόμενη επιφάνεια, αδιάστατος
b = σταθερά κορεσμού, g/m^3

Συχνά στη βιβλιογραφία, η κατανομή ενός ρύπου μεταξύ του χώματος και της υγρής φάσης δίνεται από τον συντελεστή κατανομής χώματος, που ορίζεται ως εξής:

$$K_{SD} = \frac{s}{C_{Ae}} \tag{3.16}$$

όπου: K_{SD}= συντελεστής κατανομής χώματος, L/mg ή m^3/g
s = προσροφώμενη μάζα ανά μονάδα μάζας ξηρού χώματος (x_A/m), αδιάστατος

Η κατανομή χώματος είναι ίση με τον συντελεστή προσρόφησης Freundlich όταν το n=1. Τόσο η ισόθερμος του Freundlich όσο και του Langmuir προσεγγίζουν γραμμική συμπεριφορά για αραιά διαλύματα.

Τα χαρακτηριστικά του χώματος συνήθως αλλάζουν σημαντικά σε μικρές αποστάσεις και η πρόβλεψη της μεταβολής του K_{SD} είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα. Η προσρόφηση των οργανικών συστατικών εξαρτάται σημαντικά από το οργανικό περιεχόμενο του χώματος και από την υδροφοβικότητα των συστατικών. Ένα σχετικό μέτρο της υδροφοβικότητας παρέχεται από τον

συντελεστή κατανομής νερού – οκτανόλης (octanol) K_{ow}, το λόγο της συγκέντρωσης ενός συστατικού σε οκτανόλη προς τη συγκέντρωσή του σε νερό. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν τιμές του K_{ow} για μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων. Σε περίπτωση όμως που δεν υπάρχουν δεδομένα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη σχέση:

$$K_{SD} = 6.3x10^{-7} f_{oc} K_{ow} \qquad (3.17)$$

όπου: f_{oc} είναι κλάσμα μάζας του οργανικού άνθρακα στο χώμα.

Η προσρόφηση (adsorption) συχνά επιβραδύνει, ή εξασθενεί, τη μεταφορά της κηλίδας του ρύπου. Επειδή οι ρυθμοί μεταφοράς στο χώμα και τα υπόγεια ύδατα είναι συνήθως πολύ αργοί, γίνεται η παραδοχή ότι η διεργασία προσρόφησης/εκρόφησης είναι ακαριαία. Έτσι, ο ρυθμός αλλαγής μάζας στον όγκο ελέγχου μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\text{Mass accumulation rate} = \left(\frac{\partial s}{\partial t}\rho_b + \frac{\partial \Theta C_A}{\partial t}\right) A_z \Delta z \qquad (3.18\alpha)$$

$$= \left(\frac{\partial K_{SD} C_A}{\partial t}\rho_b + \frac{\partial \Theta C_A}{\partial t}\right) A_z \Delta z \qquad (3.18\beta)$$

Υποθέτοντας ότι το Θ είναι σταθερό,

$$\text{Mass accumulation rate} = \left(1 + \rho_b \frac{K_{SD}}{\Theta}\right)\Theta \frac{\partial C_A}{\partial t} A_z \Delta z = \Theta R \frac{\partial C_A}{\partial t} A_z \Delta z \qquad (3.18\gamma)$$

όπου ρ_b = ξηρή πυκνότητα υγρού ρεύματος, g/m^3
R = συντελεστής επιβράδυνσης που ορίζεται από την Εξίσωση (3.18γ)

Αντικαθιστώντας τον όρο συσσώρευσης μάζας για ένα συντηρητικό ρύπο στην Εξίσωση (3.13) από την Εξίσωση (3.18γ) και απλοποιώντας καταλήγουμε στην ακόλουθη σχέση (Bear and Bachmat, 1991):

$$\Theta R \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\Theta D_z \frac{\partial C_A}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}(\Theta v_z C_A) \qquad (3.19\alpha)$$

$$R \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_z \frac{\partial C_A}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}(v_z C_A) \qquad (3.19\beta)$$

Η εξίσωση (3.19β) είναι η μονοδιάστατη εξίσωση για τη μεταφορά μάζας για έναν ρύπο που υφίσταται αγωγή, υδροδυναμική διασπορά και ακαριαία προσρόφηση/εκρόφηση σε ένα ομοιόμορφο πορώδες μέσο.

Μια συνηθισμένη προσέγγιση κατά την εκτίμηση της κίνησης ενός ρύπου σε σχέση με το νερό είναι η εφαρμογή της σχέσης που δίνεται στην Εξίσωση (3.20) για την μέση ταχύτητα του ρύπου:

$$v_{contaminant} = \frac{v_{pore}}{R} \tag{3.20}$$

3.4.2 Διαλυτοποίηση

Ένα καθαρό συστατικό σε επαφή με το νερό θα διαλυτοποιηθεί μέχρι τη διαλυτότητά του. Ο ρυθμός μεταφοράς από τη μία φάση στην άλλη είναι συνάρτηση: 1)της διαφοράς μεταξύ της κατάστασης ισορροπίας της συγκεκριμένης φάσης και της πραγματικής κατάστασης και 2)της διεπιφάνειας. Όταν υπάρχει καθαρό συστατικό, ο ρυθμός μεταφοράς είναι συνάρτηση της διαφοράς μεταξύ της διαλυτότητας του ρυπαντικού συστατικού και της μετρούμενης συγκέντρωσης:

$$r_{TA} = K_L a(C_S - C_b) \tag{3.21}$$

όπου: K_L = συντελεστής μεταφοράς μάζας, m/s
a = ειδική επιφάνεια, m^2/m^3
C_S = συγκέντρωση ισορροπίας, mg/L
C_b = μετρούμενη συγκέντρωση, mg/L

Ο προσδιορισμός του συντελεστή μεταφοράς μάζας K_L και της ειδικής επιφάνειας a είναι ιδιαίτερα δύσκολος στο χώμα. Μέσες τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας μπορούν να εκτιμηθούν χρησιμοποιώντας εκφράσεις που έχουν αναπτυχθεί για χημικούς αντιδραστήρες (Onda et al., 1965). Συνήθως, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας K_L και η ειδική επιφάνεια a αναφέρονται σαν ένα μέγεθος K_La.

3.4.3 Εξαέρωση και Απορρόφηση (Volatilization and Absorption)

Πολλά συστατικά απαντώνται τόσο στην αέρια όσο στην υγρή και την στερεή φάση. Εξαέρωση είναι η διεργασία κατά την οποία χημικές ενώσεις μεταβαίνουν από την υγρή ή τη στερεή στην αέρια φάση σαν αποτέλεσμα μοριακής διάχυσης που προκαλείται από τα χημικά δυναμικά μεταξύ των φάσεων. Απορρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία χημικές ενώσεις μεταβαίνουν από την αέρια στην υγρή φάση, πάλι σαν αποτέλεσμα μοριακής διάχυσης προκαλούμενης από το χημικό δυναμικό μεταξύ της αέρια και της υγρής φάσης. Οι μαθηματικές εκφράσεις για τη εξαέρωση και την απορρόφηση είναι παρόμοιες.

Η πιο συνηθισμένη περιγραφή που χρησιμοποιείται για την εξαέρωση είναι το μοντέλο της διπλής στοιβάδας (two-film model) (U.S. EPA, 1990), το οποίο χρησιμοποιεί την ίδια προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε νωρίτερα, για την

περιγραφή της διαλυτοποίησης. Στο μοντέλο διπλής στοιβάδας θεωρείται ότι τόσο η αέρια όσο και η υγρή φάση είναι καλά αναμεμειγμένες εκτός από την περιοχή κοντά στην διεπιφάνεια, όπου υπάρχει ένα στάσιμο στρώμα. Όταν οι δύο φάσεις δεν βρίσκονται σε ισορροπία (όπως ορίζεται από το νόμο του Henry) θα υπάρχει μεταφορά μάζας από τη μια φάση στην άλλη και σχηματίζεται μια βαθμίδα συγκέντρωσης για κάθε ένα από τα δύο στρώματα. Στη διεπιφάνεια, ο λόγος της συγκέντρωσης του συστατικού στην αέρια προς την υδατική φάση θεωρείται ίσος με τη σταθερά Henry (U.S. EPA, 1990):

$$H = \frac{C_G}{C_L} \qquad (3.22α)$$

Ο νόμος του Henry απαντάται σε διάφορες μορφές, σε κάθε μία από τις οποίες ο συντελεστής έχει διαφορετικές μονάδες:

$$m = HRT = \frac{C_G}{C_L} RT \qquad (3.22β)$$

$$m = e^{(A-B/T)} \qquad (3.22γ)$$

$$x = K_H p \qquad (3.22δ)$$

όπου: H = αδιάστατη σταθερά Henry
m = σταθερά Henry, atm-m^3/mol
R = παγκόσμια σταθερά αερίων, 8.2057 x 10^{-5} atm-m^3/mol-K
T = θερμοκρασία, K
C_G = συγκέντρωση ρύπου στην αέρια φάση, g/m^3
C_L = συγκέντρωση ρύπου στην υγρή φάση, g/m^3
A,B = εμπειρικές σταθερές
K_H = σταθερά Henry, atm^{-1}
p = μερική πίεση, atm
x = γραμμομοριακό κλάσμα

Η σταθερά Henry είναι ενδεικτική της τάσης μιας χημικής ουσίας να εξαερώνεται. Μια ουσία μπορεί να θεωρηθεί πτητική όταν m> 3x10^{-7} atm-m^3/mol (H>1.2x10^{-5}), ενώ για μικρότερες τιμές του m, η εξαέρωση αποτελεί ασήμαντο μονοπάτι για τη μεταφορά του ρύπου (U.S. EPA, 1990; Lyman et al., 1982).Η σταθερά Henry εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία, από τον τύπο του συστατικού και την ενεργότητα του συστατικού σε κάθε φάση. Για ένα συγκεκριμένο αέριο, η σταθερά m μπορεί να εκτιμηθεί χοντρικά από την ακόλουθη σχέση:

$$m = \frac{P_v}{C_s} \qquad (3.23)$$

όπου: P_v = πίεση ατμών καθαρού συστατικού, atm
C_s = διαλυτότητα του συστατικού στο νερό, mol/m^3

Στις διεπιφάνειες στερεού-νερού και στερεού-αέρα, η διεργασία της εξαέρωσης είναι περίπλοκη. Τα VOCs που είναι προσροφημένα πάνω στην επιφάνεια του χώματος μπορεί να μεταφερθούν στο διάλυμα στη διεπιφάνεια στερεού-νερού ή στην αέρια φάση στη διεπιφάνεια στερεού-αέρα. Η μεταφορά από τη διεπιφάνεια στερεού-αέρα στην εξωτερική ατμόσφαιρα θα συμβεί μέσω διάχυσης κάτω από φυσιολογικές καταστάσεις ή με συναγωγή όταν επιβάλλεται αερισμός στο χώμα. Μέσα στη μήτρα του χώματος ο νόμος του Henry μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κατανομής μεταξύ των διεπιφανειών στερεού-νερού και στερεού-αέρα.

Ο ρυθμός εξαέρωσης ενός ρύπου από το χώμα και τη διεπιφάνεια χώμα-νερό είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του ρύπου, της τάσης ατμών και της υδατοδιαλυτότητας του ρύπου. Η εξαέρωση αυξάνει δραματικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και με την τυρβότητα του αέρα κοντά στην επιφάνεια. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την εξαέρωση είναι η υγρασία του χώματος, η θερμοκρασία και το πορώδες του εδάφους, τα οργανικά και η άργιλος που περιέχονται στο χώμα, η χρήση του χώματος και η μέθοδος βιοαποκατάστασης που χρησιμοποιείται.

Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας κατά μήκος της διεπιφάνειας αέρα-νερού είναι ανάλογη με τη διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης στην υδατική φάση C_A και την συγκέντρωση ισορροπίας στην υγρή φάση C_{Ae} όπως ορίζεται από το νόμο του Henry:

$$r_{TA} = K_L a(C_A - C_{Ae}) \qquad (3.24)$$

όπου: r_{TA} = ρυθμός μεταφοράς μάζας, g/m^2s

3.4.4 Κατανομή φάσης των ρύπων

Η κατανομή των ρύπων μεταξύ των φάσεων είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την επιλογή της μεθόδου βιοαποκατάστασης και την πρόβλεψη του ρυθμού με τον οποίο θα συμβεί η βιοαποκατάσταση. Ο νόμος του Henry, ο συντελεστής κατανομής του χώματος και η διαλυτότητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδιοριστεί η κατανομή των ρύπων μεταξύ των φάσεων μέχρι ενός σημείου. Η παρουσία καθαρού συστατικού και φυσικές ασυνέχειες στη διαβρεκτικότητα οδηγούν σε απομόνωση τμημάτων του μέσου και χωρικές διαφοροποιήσεις στις συνθήκες ισορροπίας.

3.5 Μετασχηματισμοί των Ρύπων

Ένα συστατικό που μετασχηματίζεται (αποδομείται ή παράγεται) μέσα σε ένα στοιχειώδη όγκο ελέγχου χαρακτηρίζεται ως μη διατηρητικό. Ο μετασχηματισμός είναι αποτέλεσμα βιολογικών, χημικών και φυσικών διεργασιών. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις σημαντικότερες διεργασίες μετασχηματισμού που

λαμβάνουν χώρα στο έδαφος και τα υπόγεια νερά, όπως η βιοαποδόμηση, η φυσική διάσπαση και η χημική αποδόμηση (φωτοχημική, οξειδοαναγωγική και αντιδράσεις υδρόλυσης).

3.5.1 Βιοαποδόμηση

Κατά τη βιοαποδόμηση, οι μικροοργανισμοί μετασχηματίζουν τους ρύπους μέσω μεταβολικών αντιδράσεων. Τόσο τα οργανικά όσο και τα ανόργανα συστατικά μετασχηματίζονται από μικροοργανισμούς του εδάφους και οι διεργασίες βιοαποδόμησης περιλαμβάνουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, διεργασίες προσρόφηση και ιονανταλλαγής και αντιδράσεις χηλικοποίησης και συμπλοκοποίησης που οδηγούν στην ακινητοποίηση των μετάλλων.

3.5.2 Βιομετασχηματισμός των οργανικών συστατικών

Οι διεργασίες βιοαποδόμησης με το μεγαλύτερο ενδιαφέρων περιλαμβάνουν βιολογική οξείδωση των οργανικών ρύπων. Τα βιοαποδομήσιμα συστατικά δεσμεύονται αρχικά πάνω σε εξωκυτταρικά ένζυμα και μεταφέρονται διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μια σειρά αντιδράσεων μετασχηματισμού κατά τις οποίες αποβάλλονται ηλεκτρόνια από τα συστατικά και ο ανθρακικός σκελετός οξειδώνεται. Η ενέργεια που ελευθερώνεται στις αντιδράσεις χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νέας κυτταρικής ύλης, για την επιδιόρθωση ελαττωματικού υλικού, για μεταφορά συστατικών μέσα στο κύτταρο και σε μερικές περιπτώσεις για κίνηση. Όταν τα οργανικά συστατικά έχουν μετατραπεί σε CO_2 και H_2O, λέμε ότι έχει συμβεί ορυκτοποίηση (mineralization). Πλήρης ορυκτοποίηση δεν παρατηρείται ποτέ γιατί ένα ποσοστό της οργανικής ύλης μετατρέπεται σε κύτταρα και ένα σημαντικό μέρος της κυτταρικής μάζας είναι μη βιοαποδομήσιμο. Πάντως, η μετατροπή των τοξικών και επικίνδυνων υλικών σε συνδυασμό CO_2 και H_2O και νέα βακτηριακή μάζα αντιμετωπίζει τα περισσότερα προβλήματα που απαιτούν αποκατάσταση.

Η βιοαποδόμιση δεν οδηγεί πάντα σε ορυκτοποίηση. Η μεταβολή στη μοριακή δομή ενός ρύπου κατά τη βιοαποκατάσταση μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή προϊόντων διαφορετικών από τα μητρικά αλλά επίσης τοξικά ή επικίνδυνα. Τα μη ορυκτοποιημένα προϊόντα είναι συνήθως πιο οξειδωμένα και λιγότερο πτητικά από τα μητρικά συστατικά. Σε μερικές περιπτώσεις τα προϊόντα αυτά τείνουν να καταλαμβάνουν το έδαφος περισσότερο από τα μητρικά συστατικά, καθιστώντας την αποκατάσταση πιο δύσκολη.

3.5.3 Βιομετασχηματισμός ανόργανων ιόντων και συστατικών

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μετασχηματισμούς ανόργανων συστατικών είναι αυτές του κύκλου του αζώτου, ενώ και οι αντιδράσεις του κύκλου του Θείου είναι επίσης σημαντικές (Tchobanoglous and Schroeder,

1985). Οι μετασχηματισμοί του αζώτου με ιδιαίτερη σημασία για την βιοαποκατάσταση είναι η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση. Η νιτροποίηση πραγματοποιείται από οργανισμούς που χρησιμοποιούν είτε NH_3 είτε NO_2^- σαν πηγές ενέργειας και CO_2 σαν πηγή άνθρακα. Αν και τα δύο στάδια της διεργασίας της νιτροποίησης είναι διακριτά και εμπλέκονται διαφορετικά είδη βακτηριδίων (μετασχηματισμός από NH_3 σε NO_3^- ή οξείδωση από N_3^- σε N_5^+) συνήθως λαμβάνονται σαν ένα κατά την μοντελοποίηση των διεργασιών του εδάφους. Η απονιτροποίση πραγματοποιείται από προαιρετικά αναερόβια βακτήρια τα οποία είναι πολύ κοινά στο χώμα και που είναι επίσης εξοικειωμένα στη χρήση του οξυγόνου στην αερόβια αναπνοή. Τα βακτήρια αυτά χρησιμοποιούν οργανικό άνθρακα σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας και απουσία O_2 χρησιμοποιούν NO_2^- σαν δέκτες ηλεκτρονίων. Πολλά βακτήρια του εδάφους είναι επίσης ικανά να χρησιμοποιούν NO_2^-σαν δέκτες ηλεκτρονίων και σε πολλές περιπτώσεις απονιτροποίησης το άζωτο ανάγεται από την +5 οξειδωτική κατάσταση των NO_3^- στην 0 οξειδωτική κατάσταση του N_2.

Ο μεταβολισμός του Θείου είναι παρόμοιος με τον μεταβολισμό του αζώτου καθώς αναγόμενα σουλφίδια (όπως H_2S) χρησιμοποιούνται σαν πηγή ενέργειας για μια συγκεκριμένη ομάδα αερόβιων βακτηριδίων. Ένας μικρός αριθμός βακτηριακών ειδών χρησιμοποιούν θειικά και θειούχα σαν δέκτες ηλεκτρονίων απουσία του οξυγόνου. Τα βακτήρια που οξειδώνουν τα σουλφίδια χρησιμοποιούν CO_2 σαν πηγή άνθρακα ενώ τα βακτήρια που ανάγουν τα σουλφίδια χρησιμοποιούν οργανικά συστατικά για ενέργεια και πηγή άνθρακα. Ο μεταβολισμός του σιδήρου είναι ανάλογος με το μεταβολισμό του θείου και του αζώτου. Τέλος, ένας αριθμός άλλων μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δέκτης ηλεκτρονίων κάτω από οριακές συνθήκες (Brock et al., 1984).

3.5.4 Ρυθμοί βιοαποδόμησης

Η βιοαποδόμηση των ρύπων περιγράφεται συνήθως με κινητική Monod. Το μοντέλο αυτό βασίζεται σε μια εξίσωση η οποία εξασφαλίζει ότι ο ρυθμός βιοαποδόμησης δε θα υπερβεί μια μέγιστη τιμή (Paul and Clark, 1989). Το μοντέλο Monod για τον όγκο ελέγχου του πορώδους μέσου του Σχήματος 3.6 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\Theta A_z \Delta z r_A = -\frac{r_{max} C_A}{K_S + C_A} \Theta A_z \Delta z \qquad (3.26)$$

όπου r_A = ρυθμός βιοαποδόμησης των χημικών συστατικών, $g/m^3\ s$
r_{max} = μέγιστος ρυθμός βιοαποδόμησης, $g/m^3\ s$
K_s = σταθερά κορεσμού, g/m^3

Είναι απαραίτητος ο συνυπολογισμός του όγκου του νερού στον όρο Monod γιατί οι ρύποι βιοαποδομούνται μόνο στην υδατική φάση. Ο μέγιστος ρυθμός βιοαποδόμησης r_{max} εξαρτάται από την μάζα των μικροοργανισμών που

υφίστανται και μπορεί να παρασταθεί με το γινόμενο του συντελεστή ρυθμού βιοαποδόμησης k (s^{-1}) και τη συγκέντρωση της βιομάζας X (g/m^3). Έτσι, απαιτείται επίσης ένα μοντέλο μικροβιακής ανάπτυξης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της βιομάζας.

Ενσωμάτωση της Εξίσωσης (3.26) στην Εξίσωση (3.25) δίνει:

$$\frac{\partial R\Theta C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\Theta D_z \frac{\partial C_A}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}(\Theta v_z C_A) + K_L a(C_A - C_{Ae}) - \frac{r_{max} C_A}{K_S + C_A}\Theta \qquad (3.27)$$

Η εξίσωση (3.27) είναι η μονοδιάστατη εξίσωση για τη μεταφορά ενός ρύπου που υφίσταται αγωγή, υδροδυναμική διασπορά, εξάτμιση και ακαριαία ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης και βιοαποδόμηση.

3.5.5 Φυσική αποσύνθεση/εξασθένηση και γηγενής βιοαποκατάσταση

Στη φύση, οι ρύποι συχνά εξαφανίζονται εξ αιτίας ενός αριθμού αλληλοσυνδεόμενων παραγόντων οι οποίοι είναι συχνά πολύ πολύπλοκοι για να χαρακτηρισθούν και αδύνατο να απαριθμηθούν. Έτσι, συχνά αναφερόμαστε στη συνολική αποδόμηση που οφείλεται σε αυτούς τους παράγοντες με τους όρους φυσική αποσύνθεση, φυσική εξασθένηση και/ή γηγενής βιοαποκατάσταση. Ο ρυθμός φυσικής αποσύνθεσης r_N περιγράφεται συνήθως από ένα μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης:

$$r_N = -k_N R\Theta C_A \qquad (3.28)$$

όπου r_N = ρυθμός φυσικής εξασθένησης, $g/m^3\ s$
k_N = κινητική σταθερά, s^{-1}

Ο συντελεστής επιβράδυνσης (retardation coefficient) πηγαίνει εμπρός από το ρυθμό της φυσικής αποσύνθεσης γιατί οι αποδομήσεις στη στερεή και την υδατική φάση λαμβάνονται μαζί λόγω ελλιπούς γνώσης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα. Ενσωματώνοντας τη φυσική αποσύνθεση στη εξίσωση μονοδιάστατης μεταφοράς και τύχης καταλήγουμε στην ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\partial R\Theta C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\Theta D_z \frac{\partial C_A}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}(\Theta v_z C_A) + K_L a(C_A - C_{Ae}) - \frac{r_{max} C_A}{K_S + C_A}\Theta - k_N R\Theta C_A \qquad (3.29)$$

3.5.6 Χημική Αποσύνθεση

Πολλές χημικές αντιδράσεις οδηγούν σε καταστροφή ή αποσύνθεση συγκεκριμένων ρύπων στο περιβάλλον. Το αν θα πραγματοποιηθεί ή όχι μια συγκεκριμένη αντίδραση μπορεί να προσδιοριστεί από καλά τεκμηριωμένες

σχέσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας. Όμως, ο ρυθμός της αντίδρασης δεν μπορεί να προσδιορισθεί από αυτές τις σχέσεις. Ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από κινητικές εκφράσεις οι οποίες είναι λιγότερο κατανοητές/τεκμηριωμένες. Στη συνέχεια παρατίθεται μια σύντομη περιγραφή των τριών σημαντικότερων τύπων αντιδράσεων: φωτοαποδόμηση, υδρόλυση και οξειδοαναγωγή.

3.5.7 Φωτοαποδόμηση

Είναι γνωστό ότι η ηλιακή ακτινοβολία προκαλεί και επιταχύνει πολλές αντιδράσεις. Άμεση φωτόλυση είναι η διεργασία κατά την οποία η απορρόφηση του φωτός από ένα ρύπο προκαλεί μετασχηματισμό του ρύπου. Στο υδατικό περιβάλλον η άμεση φωτόλυση μπορεί να είναι σημαντική. Καθώς το φως εξασθενεί από συστατικό που βρίσκονται στο νερό, σημαντική ακτινοβολία θα διεισδύει μόνο στα ανώτερα τμήματα του υδάτινου σώματος. Η φωτοαποδόμηση στα υπόγεια πορώδη μέσα λογικά θεωρείται αμελητέα, καθώς το φως δεν διεισδύει στο υπέδαφος σε σημαντικό βαθμό.

3.5.8 Υδρόλυση

Ο γενικός ορισμός της υδρόλυσης είναι 'η αντίδραση ενός ανιόντος με το νερό για το σχηματισμό ασθενούς οξέος και OH^-, ή η αντίδραση ενός κατιόντος με το νερό για το σχηματισμό ασθενούς βάσεως και H^+ (Russell, 1980). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η υδρόλυση οργανικών ενώσεων. Ο ρυθμός της υδρόλυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το pH, την παρουσία οργανικών διαλυτών και την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Στα πιο πολλά συστήματα βιοαποδόμησης η υδρόλυση θεωρείται ασήμαντη σαν μονοπάτι απομάκρυνσης οργανικών χημικών (U.S. EPA, 1990).

3.5.9 Οξείδωση-αναγωγή

Μια αντίδραση οξείδωσης-αναγωγής είναι μια αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά την οποία το συστατικό που χάνει ηλεκτρόνια οξειδώνεται, ενώ το συστατικό που προσλαμβάνει ηλεκτρόνια ανάγεται. Η οξείδωση των οργανικών ενώσεων είναι τυπική σε αερόβια περιβάλλοντα, ενώ η αναγωγή είναι τυπική σε αναερόβια περιβάλλοντα. Οι μη βιολογικές αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής, όπως και η υδρόλυση, θεωρούνται μη σημαντικά μονοπάτια απομάκρυνσης οργανικών χημικών στα βιολογικά συστήματα επεξεργασίας (U.S. EPA, 1990).

3.6 Ασκήσεις

Άσκηση 1

Ένα χώμα που περιέχει 3% οργανική ύλη (f_{oc}= 0.03) κατά βάρος έχει ρυπανθεί με κάποιον υδρογονάνθρακα που έχει $K_{ow}=10^3$ και σταθερά Henry $H=4x10^{-12}$. Πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακά πειράματα για τη μέτρηση του K_{SD} στα οποία προστέθηκαν 100μg ρύπου σε 500g ξηρού χώματος. Στο μείγμα προστέθηκαν επιλεγμένοι όγκοι νερού και τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε ανοικτά δοχεία. Τα δεδομένα που ελήφθησαν από τα πειράματα δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Όγκος, L	C_e, μg/L
1	11.8
2	10.5
3	9.5
4	8.7
5	8.0

Α. Ήταν κατάλληλη η χρήση ανοικτών δοχείων στη συγκεκριμένη περίπτωση? Εξηγείστε την απάντησή σας.

Β. Προσδιορίστε την κατάλληλη τιμή του K_{SD} σε μονάδες m^3/g.

Γ. Παρέχει η σχέση $K_{SD}=6.3x10^{-7}f_{oc}K_{ow}$ μια λογική εκτίμηση της πειραματικής τιμής;

Άσκηση 2

Το προηγούμενο πρόβλημα αναφέρεται στην προσθήκη ενός συστατικού στο χώμα. Θεωρείστε την περίπτωση όπου ένα μείγμα συστατικών (όπως βενζίνη) μετριέται με μια γενικευμένη παράμετρο συγκέντρωσης όπως «συνολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες» ή TPH. Εάν διεξάγονται τα ίδια πειράματα όπως και στο πρόβλημα 3.1:

Α. Θα περιμένατε η τιμή του K_{SD} να παραμείνει σταθερή;

Β. Σχεδιάστε το πιθανό σχήμα της καμπύλης του K_{SD} συναρτήσει του προστιθέμενου όγκου νερού.

Γ. Αιτιολογείστε εν συντομία την απάντησή σας και το σχήμα της καμπύλης.

Άσκηση 3

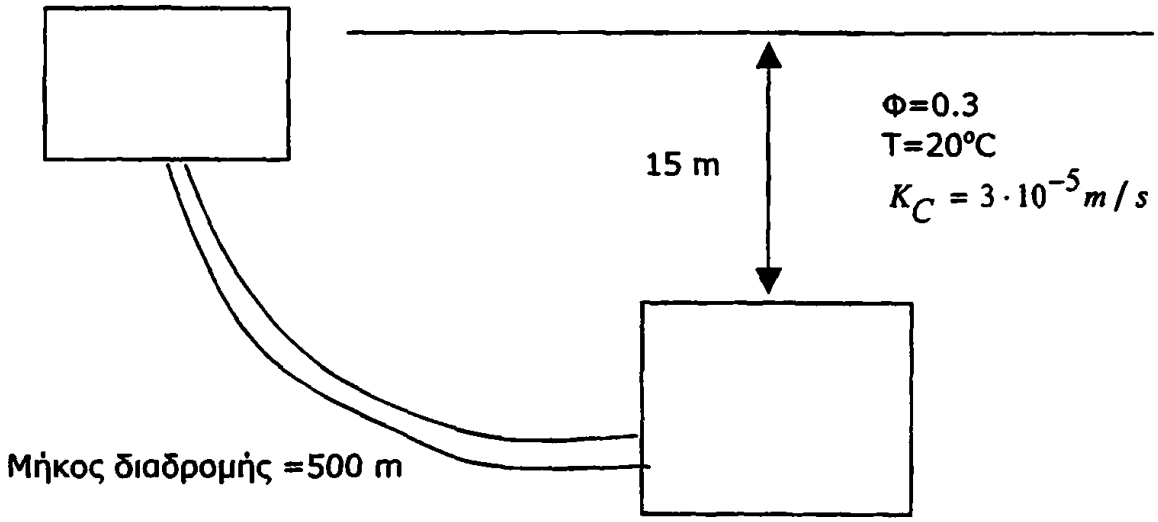
Τριχλωρο-αιθυλένιο (TCE) έχει απορριφθεί σε μια ανοικτή λιμνούλα εξάτμισης για αρκετά χρόνια. Το TCE χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό τμημάτων μηχανών και έχει ρυπανθεί με γράσο και νερό. Το χώμα κάτω από τη λιμνούλα είναι άργιλος (10%) και οργανική ύλη (3%). Ο υδροφόρος ορίζοντας είναι 15m κάτω από τη λιμνούλα. Χαρακτηριστικά του TCE:

$H=0.3$ $\rho_{TCE}=1,460$ kg/m^3 διαλυτότητα=1,100 mg/L $K_{ow}=240$

Α. Κατατάξτε τις πιθανές καταλήξεις του TCE, θεωρώντας ότι δε λαμβάνει χώρα βιοαποδόμηση.

Β. Συζητείστε εν συντομία την σημασία της κάθε κατάληξης με βάση τα δεδομένα.
Γ. Πιστεύεται ότι οι γεωτρήσεις πόσιμου νερού που βρίσκονται σε απόσταση 1 μιλίου μακριά και χρησιμοποιούν τον υδροφόρο κάτω από τη λιμνούλα διατρέχουν κίνδυνο ρύπανσης; Εξηγείστε την απάντησή σας χρησιμοποιώντας τη διαθέσιμη πληροφορία και όσα έχετε μάθει στο μάθημα.
Εάν χρειάζεται να προσδιορίσετε κάποια παράμετρο (π.χ. περιεχόμενο υγρασίας χώματος), αιτιολογείστε την τιμή που χρησιμοποιείται.

Άσκηση 4
Ροή μεταξύ δύο σημείων πραγματοποιείται όπως δείχνει το σχήμα. διαμέσου ενός λεπτού στρώματος και με μια μέση συνολική επιφάνεια διατομής της ροής $30m^2$
Υπολόγισε την φαινομενική ταχύτητα την ογκομετρική ροή καθώς και την μέση ταχύτητα στους πόρους.



Άσκηση 5
Θεωρείστε την επίδραση της θερμοκρασίας στην ροή του υπόγειου νερού χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του προβλήματος 5. Υποθέτοντας ότι τα δεδομένα του προβλήματος 5 αναφέρονται στους 20°C, προσδιορίστε τη φαινομενική ταχύτητα στους 10 20 και 30°C χρησιμοποιώντας την εξίσωση
$v=-K_C\Delta h/\Delta L$.

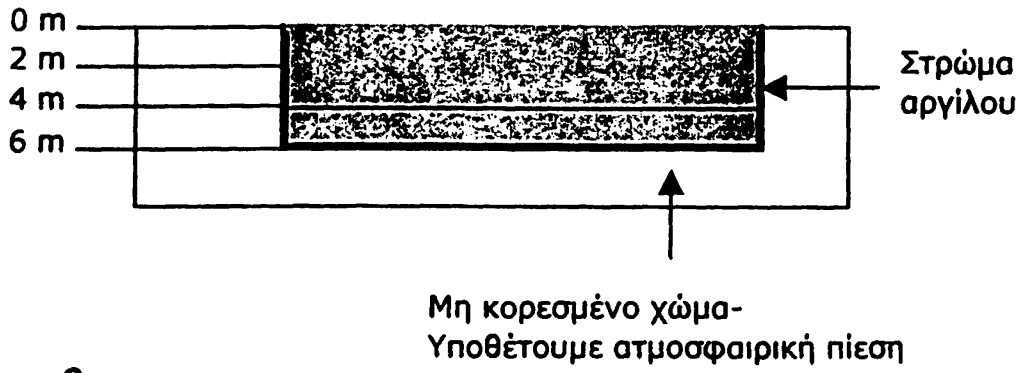
Δίνονται: δυναμικό ιξώδες νερού	10°C	1.307×10^{-3} N s/m^2
	20°C	1.000×10^{-3} N s/m^2
	30°C	0.798×10^{-3} N s/m^2

Άσκηση 6
1 kg τελείως ξηρού χώματος τοποθετείται σε 10 L νερό και αναδεύεται καλά μέχρι να σχηματισθεί λάσπη. Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης προστίθενται στη λάσπη 50 g φαινόλης. Το δοχείο είναι σφραγισμένο και έχει 6 L κενό χώρο πάνω από το υγρό. Μετά από 3 ημέρες ανάμιξη, ένα δείγμα απομακρύνεται και φιλτράρεται. Η

συγκέντρωση φαινόλη του διηθημένου υγρού προσδιορίστηκε στα 5 mg/L. Υπολογίστε την τιμή του K_{SD}.

Άσκηση 7

Ένας ΧΥΤΑ έχει στο κάτω μέρος ένα στρώμα αργίλου πάχους 30 cm ($KC=10^{-8}$ m/s στους 20°C) και υγρό συσσωρευμένο σε βάθος 2 m. Εάν η επιφάνεια του ΧΥΤΑ είναι 5 ha, προσδιορίστε το ρυθμό διαρροής σε m^3/year



Άσκηση 8

Το νερό στον ΧΥΤΑ του προηγούμενου προβλήματος περιέχει φαινόλη και p-ξυλένιο σε σημαντικές συγκεντρώσεις. Προσδιορίστε τη ροή στο χώμα αυτών των συστατικών στους 20°C γνωρίζοντας ότι η ξηρή πυκνότητα, το πορώδες και το οργανικό κλάσμα της αργίλου είναι 2,100 kg/m^3, 0,3 και 0.03 αντίστοιχα. Οι ιδιότητες της φαινόλης και του p-ξυλενίου στους 20°C δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

	MW	H	K_{ow}
Φαινόλη (C6H6O)	94.14	0.416	28.8
p-Ξυλένιο (C8H10)	106.18	0.179	1,820

Άσκηση 9

Μια κηλίδα χλωροβενζολίου δημιουργήθηκε από ένα βόθρο αποβλήτων όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα. Η ροή από το βόθρο γίνεται μέσω ενός διαπερατού στρώματος (σταθερής διατομής 10 m^2 και μήκους L=2,000m). Το διαπερατό στρώμα καταλήγει σε ένα μικρό ρεύμα και κατά συνέπεια το χλωροβενζόλιο θα ρυπάνει το ρεύμα. Τα χαρακτηριστικά του διαπερατού στρώματος δίνονται ακολούθως:

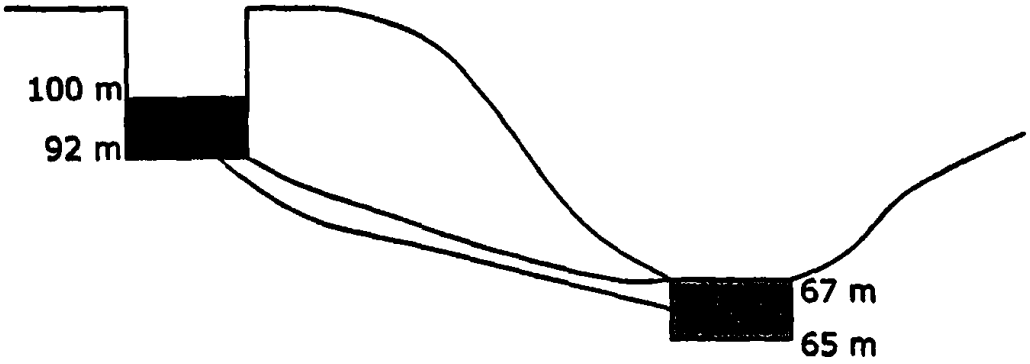
f_{oc}=0.001g/g, $K=10^{-4}$ m/s (20°C), φ=0.35

Διαλυτότητα χλωροβενζολίου=500mg/L στους 20°C

Διαλυτότητα χλωροβενζολίου στους 10°C=350 mg/L

log K_{ow} =2.48 στους 20°C (υποθέτουμε σταθερό)

ρ_s=2,750 kg/m^3 (ξηρή πυκνότητα στερεών)



Α. Προσδιορίστε το χρόνο που απαιτείται για να φτάσει καθαρό νερό από το βόθρο στο ρέμα στους 10 και στους 20°C.
Β. Προσδιορίστε το χρόνο που απαιτείται για να φτάσει ο ρύπος από το βόθρο στο ρέμα στους 10 και στους 20°C.

3.7 Βιβλιογραφία

Bear, J., and Y. Bachmat (1991): *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Kluwer Academic, The Netherlands.

Brock, T.D., D.W. Smith, and M.T. Medigan (1984): *Biology of Microorganisms*, 4th ed., Prentice-Hall, Inc., Engelwood Cliffs, NJ.

Dupont, R.R., R.C. Sims, J.L. Sims, and D.L. Sorensen (1988): "In Situ Biological Treatment of Hazardous Waste-contaminated Solids", in *Biotreatment systems*, vol. II, edited by Donald L. Wise, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.

Ehrenfeld, J.R., and J.H. Ong (1985) "Control of Emissions from Hazardous Waste Treatment Facilities", *Proceedings of the 78th annual meeting of the Air Pollution Control Association*, paper 85-70.1.

Ginn, T.R., C.S. Simmons, and B.D.Wood (1995): "Stochastic-Convective transport with Nonlinear Reaction: 2 Biodegradation and microbial Growth." Water Resources Research, vol. 31, no. 11, pp. 2689-2700.

Lyman, W.J., W.F. Rechl, and O.H. Rosenblatt (1982): *Handbook of Chemistry Property Estimation Method, Environmental Behavior of Organic Compounds*. McGraw-Hill, New York.

McCarty, P.L. (1991): Engineering Concepts for in situ Bioremediation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 28, pp. 1-11.

Onda, K., H. Takeuchi, and Y. Okumoto (1965): "Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 1, no. 1, pp. 58-62.

Paul, E.A., and F.E. Clark (1989): Soil Microbiology and Biochemistry, Academic Press, London.

Russel, J.B. (1980): General Chemistry, McGraw-Hill, New York.

Simmons, C.S., T.R., Ginn, and B.D. Wood (1995): "Stochastic-Convective Transport with Nonlinear Reaction: 1 Mathematical framework", *Water resources Research*, vol. 31, no. 11, pp. 2675-2688.

Tchobanoglous, G., and E.D. Schroeder (1985): *Water Quality Characteristics, Modeling, Modification*, Addison-Wesley, Reading, MA.

U.S. Environmental Protection Agency (1990): Available Models For Estimating Emissions Resulting from Bioremediation Processes: a Review, EPA/600/3-90/031.

Young, T.M. (1996): Phenanthrene Sorption by Natural Organic Matter; Investigation in Aqueous and Supercritical Fluid Systems. Doctoral Dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, MI.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Μικροβιακή Οικολογία

Στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι να παράσχει μια γενική εισαγωγή στις έννοιες και στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη βιολογική επεξεργασία του εδάφους και του υπόγειου νερού. Η μηχανική των μικροβιακών συστημάτων απαιτεί θεώρηση των αναγκών για μικροβιακή ανάπτυξη και προσδιορισμό των συνθηκών που είναι απαραίτητες για τη διεξαγωγή των επιθυμητών αντιδράσεων.

4.1 Κατάταξη των έμβιων οργανισμών

Όλοι οι ζώντες οργανισμοί μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες ομάδες βασιζόμενες σε ουσιαστικές διαφορές στην κυτταρική δομή: τους ευκαρυωτικούς και τους προκαρυωτικούς. Μια σημαντική διαφορά είναι το μέγεθος του κυττάρου, με τα ευκαρυωτικά κύτταρα να είναι σημαντικά μεγαλύτερα από τα προκαρυωτικά. Πάντως, οι διαφορές στην υποκυτταρική διάταξη μεταξύ των ευκαρυωτικών και των προκαρυωτικών κυττάρων είναι σημαντικότερες. Οι ονομασίες ευκαρυωτικά και προκαρυωτικά κύτταρα έχουν Ελληνική προέλευση. Η λέξη 'καρυο' σημαίνει πυρήνας. Έτσι, ένα ευκαρυωτικό κύτταρο έχει καλά καθορισμένο πυρήνα, με μια πυρηνική μεμβράνη να προστατεύει τα μόρια του DNA τα οποία αποτελούν το γενετικό υλικό. Ένα προκαρυωτικό κύτταρο έχει μια πυρηνική περιοχή που δεν περιβάλλεται από πυρηνική μεμβράνη και η οποία αποτελείται από ένα μόνο μόριο DNA. Οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: σε πολυκύτταρους οργανισμούς στους οποίους τα κύτταρα έχουν συγκεκριμένες λειτουργίες και σε μονοκύτταρους οργανισμούς στους οποίους όλα τα κύτταρα πραγματοποιούν τις ίδιες λειτουργίες. Οι πολυκύτταροι οργανισμοί χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες, τα φυτό και τα ζώα, ανάλογα με τις πηγές ενέργειας και άνθρακα που χρησιμοποιούν, τη δομή τους, τον τύπο ανάπτυξης και την κίνηση. Οι μονοκύτταροι οργανισμοί ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, τα πρωτόζωα, τα φύκια και τους μύκητες με τρόπο ανάλογο με αυτό των πολυκύτταρων ευκαρυωτικών οργανισμών. Οι βασικές διαφορές μεταξύ των βασικών κατηγοριών των οργανισμών και η παρουσία τους στις βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Στους προκαρυωτικούς οργανισμούς διακρίνουμε δύο εξελικτικές διακριτές ομάδες οργανισμών: τα ευβακτήρια και τα αρχαιοβακτήρια. Όλοι οι προκαρυωτικοί οργανισμοί είναι μικροσκοπικοί σε μέγεθος και τα περισσότερα ανεξάρτητα κύτταρα είναι μικρότερα από 5 μm. Τα ευβακτήρια και τα αρχαιοβακτήρια έχουν διακριτά διαφορετική κυτταρική χημεία. Τα ευβακτήρια περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό από τις γνωστές ομάδες βακτηριδίων συμπεριλαμβανομένων και των πιο σημαντικών οργανισμών στις διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας, των πιο σημαντικών οργανισμών στο έδαφος και το νερό και των πιο σημαντικών παθογόνων οργανισμών για τους ανθρώπους και τα άλλα θηλαστικά. Τα αρχαιοβακτήρια συμπεριλαμβάνουν κάποια αναερόβια είδη,

όπως και κάποια είδη που επιβιώνουν κάτω από ακραίες συνθήκες. Για ιστορικούς λόγους τα μέλη τόσο των ευβακτήρια όσο και των αρχαιοβακτήρια συνήθως αναφέρονται απλά ως βακτήρια.

Οι ιοί είναι μια ομάδα μη ζώντων σωματιδίων τα οποία όμως έχουν άμεση σχέση με τους ζώντες οργανισμούς. Όλοι οι ιοί αποτελούνται από ένα κλώνο γενετικού υλικού: DNA ή RNA και ένα πρωτεϊνικό κάλυμμα. Δεν έχουν κυτταρική δομή και δεν μπορούν από μόνοι τους να μεταβολίζουν, να αναπαράγονται και να πραγματοποιούν άλλες δραστηριότητες. Οι ιοί είναι υποχρεωτικά παράσιτα και πρέπει να μολύνουν ζωντανά κύτταρα για να δραστηριοποιηθούν και να αναπαραχθούν. Όταν εισέλθει στο κύτταρο ο ιός χρησιμοποιεί τη μεταβολική δραστηριότητα ανάπτυξης του κυττάρου για την αντιγραφή του γενετικού του κώδικα και τη σύνθεση του πρωτεϊνικού καλύμματος. Οι περισσότεροι ιοί επιτίθενται σε συγκεκριμένα μόνο είδη. Η γενική ομάδα ιών που προσβάλλει τα βακτήρια είναι γνωστή σαν βακτηριοφάγοι.

Στις περισσότερες περιπτώσεις οι οργανισμοί ταυτοποιούνται από το όνομα του γένους και του είδους τους. Το όνομα του γένους γράφεται με κεφαλαίο το πρώτο γράμμα, το όνομα του είδους γράφεται με μικρά ενώ και τα δύο γράφονται με πλάγια γράμματα ή υπογραμμισμένα. Για παράδειγμα, οργανισμοί του είδους *Pseudomonas* είναι πολύ κοινοί τόσο στο έδαφος όσο και στις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας. Είδη των *Pseudomonas* που ταυτοποιούνται συχνά είναι τα *aeruginosa, cepacia, putida* και *stutzeri*. Μεταξύ των ειδών συχνά ταυτοποιούνται ποικιλίες που έχουν ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά από τα τυπικά μέλη της ομάδας. Για παράδειγμα, μερικές ποικιλίες της *Pseudomonas putida* μπορεί να μεταβολίζουν το τολουόλιο ενώ κάποιες άλλες όχι. Μέσα στις βακτηριακές ομάδες εξελίσσονται συνεχώς νέες ποικιλίες μέσω μιας διεργασίας που ονομάζεται μετάλλαξη. Η μετάλλαξη ορίζεται σαν 'λάθος' στην αντιγραφή του γενετικού κώδικα η οποία συμβαίνει κατά τη διαίρεση του κυττάρου.

Η μετάλλαξη μπορεί να είναι βλαβερή ή ζημιογόνος για τη λειτουργία του κυττάρου και μπορεί ακόμη να οδηγεί στο θάνατο των μεταλλαγμένων κυττάρων. Σε μερικές περιπτώσεις, όμως, η μετάλλαξη μπορεί να οδηγήσει σε μια ποικιλία με καλύτερες δυνατότητες επιβίωσης στο πατρικό περιβάλλον. Αυτό μπορεί να συμβεί για παράδειγμα όταν η μεταλλαγμένη ποικιλία μπορεί να συνθέτει ένα ένζυμο το οποίο μπορεί και χρησιμοποιεί καλύτερα την ενέργεια από τα διαθέσιμα θρεπτικά και έτσι μπορεί να επιβιώνει καλύτερα στο φυσικό περιβάλλον.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μικροβιακές κοινότητες κυριαρχούνται από μεικτούς ή ετερογενείς βακτηριακούς πληθυσμούς. Γενικά, λίγα είδη αποτελούν την κύρια βακτηριακή μάζα. Ο λόγος για τον οποίο αναπτύσσονται κυρίαρχα είδη είναι η ύπαρξη ενός ανταγωνιστικού πλεονεκτήματος πάνω σε λιγότερο πολυάριθμα είδη λόγω των ειδικών περιβαλλοντικών συνθηκών ή των διαθέσιμων πηγών θρεπτικών.

Για παράδειγμα, πολλές ποικιλίες του γένους *Pseudomonas* αναπτύσσονται καλά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και είναι ικανές να αποδομούν αρωματικές ενώσεις μέσω αρκετών μεταβολικών οδών. Βιολογικές διεργασίες που σχεδιάζονται να απομακρύνουν χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις και να λειτουργούν στους 10°C θα έχουν σχεδόν πάντα τουλάχιστον ένα είδος του γένους *Pseudomonas* μεταξύ των κυρίαρχων ειδών (Evans and Fuchs, 1988; Reineke and Knackmuss, 1988).

Οι μεικτοί βακτηριακοί πληθυσμοί πρέπει να θεωρούνται σαν κοινότητες που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με συμβιωτικές σχέσεις. Η συνολική ανάπτυξη και οι ρυθμοί απομάκρυνσης των ρύπων επιταχύνονται από την αλληλεπίδραση των διαφόρων ειδών που αποτελούν ένα πληθυσμό. Στους φυσικούς μεικτούς πληθυσμούς τα είδη που κυριαρχούν είναι αυτά που αναπτύσσονται πιο γρήγορα, προσαρμόζονται καλύτερα στο συγκεκριμένο περιβάλλον (π.χ. θερμοκρασία, pH ή αλατότητα) και είναι πιο αποτελεσματικά στη χρήση ενέργειας. Έτσι, αναπτύσσεται ένα είδος ιεραρχίας για το ποιο είδος εξαρτάται από ποιο και για το ποια είδη κατέχουν οικολογικές θέσεις. Για παράδειγμα, σε ένα σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιέχουν βενζίνη, τα είδη που διασπούν τα αρωματικά μόρια αφήνουν υπολείμματα που αποτελούν πηγή άνθρακα και ενέργειας για είδη που δεν μπορούν να διασπάσουν τον αρωματικό δακτύλιο.

4.2 Κύριες κατηγορίες μικροοργανισμών

Η λέξη μικροοργανισμός χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει ένα ελεύθερο ζωντανό κύτταρο. Αυτός ο ορισμός θα μπορούσε να περιλαμβάνει όλους τους προκαρυωτικούς , όπως και τους μονοκύτταρους ευκαρυωτικούς: πρωτόζωα, φύκια και μύκητες. Οι μικροοργανισμοί βρίσκονται παντού στο περιβάλλον και είναι υπεύθυνοι για το μεγαλύτερο μέρος του κύκλου του αζώτου, του άνθρακα, του θείου, του φωσφόρου και άλλων ανόργανων συστατικών. Μικροσκοπικοί πολυκύτταροι και μονοκύτταροι οργανισμοί παίζουν συγκεκριμένους ρόλους στις διεργασίες βιοαποκατάστασης. Τα βακτήρια είναι σχεδόν πάντα οι πρωταρχικοί αποικοδομητές, αν και σε μερικές περιπτώσεις οι μύκητες είναι σημαντικοί. Μικροσκοπικά φυτά, για παράδειγμα, χρησιμεύουν σαν επιφάνειες πάνω στις οποίες μικρότεροι οργανισμοί αναπτύσσονται και μέσω της φωτοσύνθεσης, δρουν σαν πηγές οξυγόνου. Μικροσκοπικά ζώα επίσης χρησιμεύουν σαν ρακοσυλλέκτες που απομακρύνουν τα επιπλέοντα κουφάρια.

Τα βακτήρια παίζουν το σημαντικότερο ρόλο στην βιοαποδόμηση οργανικών ρύπων στο έδαφος και τα υπόγεια νερά. Οι μύκητες, όπως και τα βακτήρια μεταβολίζουν συστατικά αλλά δεν ανταγωνίζονται καλά στα περισσότερα μηχανικά συστήματα αποκατάστασης. Σε καλά αεριζόμενα χώματα τόσο τα βακτήρια όσο και οι μύκητες μπορεί να είναι σημαντικά, αλλά σε φτωχά αεριζόμενα χώματα τα βακτήρια ευθύνονται για τις βιολογικές και χημικές

αλλαγές που λαμβάνουν χώρα (Alexander, 1991). Τα πρωτόζωα συλλέγουν συγκεκριμένα υλικά, συμπεριλαμβανομένων και άλλων μικροοργανισμών, ένας ρόλος παρόμοιος με αυτόν των ζώων σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Πίνακας 4.1
Υποκατηγορίες οργανισμών και βασικές ομάδες που απαντώνται σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας

Ομάδο	Δομή κυττάρου	Ιδιότητες	Αποτελούμενες ομάδες	Ομάδες που απαντώνται σε βιολογικές επεξεργασίες
Ευκαρυωτικοί	Ευκαρυωτική	Πολυκύτταρα, εκτεταμένη διαφοροποίηση κυττάρων και ιστών	Φυτά	
			Ζώα	Νηματώδη
		Μονοκύτταρα, ελάχιστη ή καθόλου διαφοροποίηση των ιστών	Πρώτιστα	Όλα τα είδη
Ευβακτήρια	Προκαρυωτική	Χημεία κυττάρου παρόμοια με τα ευκαρυωτικά	Τα πιο πολλά βακτήρια	Τα πιο πολλά γένη θετικά κατά gram, μερικά αρνητικά κατά gram γένη
Αρχαιοβακτήρια	Προκαρυωτική	Διακριτική χημεία κυττάρου	Μεθανογόνα, Αλόφιλα, Θερμόφιλα, Θερμόπλασμα	Μεθανογόνα
Ιοί	Καμία	Μη ζώντα, υποχρεωτικά παράσιτα αποτελούμενα από κλώνο νουκλεϊκού οξέος και πρωτεϊνικό κάλυμμα	Ιοί ζώων, Ιοί φυτών, Ιοί βακτηριών	Βακτηριοφάγοι

Τα φύκια φωτοσυνθέτουν και όπως τα φυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παροχή οξυγόνου σε μικροβιακά συστήματα και να απομακρύνουν ανόργανα συστατικά. Πάντως, οι πηγές φωτός που απαιτούνται για την ανάπτυξη των

φυκιών είναι σπάνια εφικτές σε συστήματα βιοαποκατάστασης. Σε εξέλιξη βρίσκονται μερικές διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας, που χρησιμοποιούν τη δυνητική συνεισφορά των φυκιών και των μυκήτων για την απομάκρυνση επικίνδυνων υλικών.

4.3 Χημική σύσταση των κυττάρων

Μια γενική εικόνα της τυπικής σύστασης των βακτηριακών κυττάρων δίνεται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2
Τυπική σύσταση βακτηριακών κυττάρων ανά ξηρή μάζα. Αξίζει να σημειωθεί ότι περίπου 90% της μάζας των ζωντανών κυττάρων αποτελείται από νερό

Στοιχείο	Ξηρή μάζα %	Γενική φυσιολογική συνάρτηση
Άνθρακας	50	Συστατικό της οργανικής ύλης του κυττάρου
Οξυγόνο	20	Συστατικό της οργανικής ύλης του κυττάρου και του νερού του κυττάρου
Άζωτο	14	Συστατικό πρωτεϊνών, νουκλεϊκών οξέων, συνενζύμων
Υδρογόνο	8	Συστατικό του νερού και της οργανικής ύλης του κυττάρου
Φωσφόρος	3	Συστατικό νουκλεϊκών οξέων, φωσφολιπιδίων, συνενζύμων
Θείο	1	Συστατικό πρωτεϊνών και συνενζύμων
Κάλιο	1	Κύριο κατιόν στις διεργασίες του κυττάρου
Νάτριο	1	Κύριο κατιόν στις διεργασίες του κυττάρου
Ασβέστιο	0.5	Κύριο κατιόν στις διεργασίες του κυττάρου και ενζυμικός συντελεστής
Μαγνήσιο	0.5	Κύριο κατιόν στις διεργασίες του κυττάρου, συντελεστής στις αντιδράσεις του ATP
Χλώριο	0.5	Κύριο ανιόν στις διεργασίες του κυττάρου
Σίδηρος	0.2	Συστατικό κυτοχρωμάτων και άλλων πρωτεϊνών και ενζύμων
Σ ιχν/χείων	0.3	Ανόργανα συστατικά ειδικών ενζύμων

Πηγή: Stanier et al., 1986.

Αν και η σύσταση που δίνεται είναι για ένα συγκεκριμένο είδος βακτηριδίου, *Escherichia coli*, που αναπτύχθηκε υπό συγκεκριμένες συνθήκες, η σύσταση των περισσοτέρων βακτηριδίων είναι παρόμοια. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο άνθρακας είναι το κυριότερο συστατικό στην κατασκευή του κυττάρου. Ο Bratback (1985) προσδιόρισε τον άνθρακα σε ένα απλό βακτηριακό κύτταρο στα $1x10^{-13}$g. Η μάζα του βακτηριακού κυττάρου αποτελείται κυρίως από νερό, το οποίο εκτιμάται στο 90% του συνολικού βάρους, ενώ οι πρωτείνες αποτελούν την πλειονότητα των μακρομορίων στα βακτηριακά κύτταρα.

Τα σημαντικότερα συστατικά όλων των ζωντανών κυττάρων, ανά μάζα, είναι ο άνθρακας, το οξυγόνο, το άζωτο, το υδρογόνο, ο φωσφόρος και το θείο. Ένας αριθμός μετάλλων (σίδηρος, μαγνήσιο, κάλιο, κοβάλτιο, ασβέστιο, χαλκός και ψευδάργυρος) είναι ουσιαστικά για τη ζωή, γιατί χρησιμεύουν στην μεταφορά ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες ενζυμικές αντιδράσεις. Σε κάθε περίπτωση, αυτά τα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα μόνο σε μικροποσότητες και υπάρχουν γενικά σε περίσσεια στο έδαφος και τα υπόγεια νερά.

Εμπειρικές κυτταρικές φόρμες των χημικών συστατικών των μικροβιακών κυττάρων χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της απαίτησης σε θρεπτικά για ανάπτυξη και για την μετατροπή μετρήσεων βάρους της κυτταρικής μάζας σε θεωρητική απαίτηση οξυγόνου του κυτταρικού ιστού. Ο πιο διαδεδομένος εμπειρικός τύπος για την κυτταρική μάζα $C_5H_7NO_2$ (Pogres et al., 1953) δεν περιλαμβάνει το ουσιώδες θρεπτικό, φωσφόρο. Η ενσωμάτωση του φωσφόρου οδηγεί σε έναν πιο πολύπλοκο εμπειρικό τύπο $C_{42}H_{100}N_{11}O_{13}P$ (McCarty, 1965). Οι εμπειρικοί τύποι είναι αντιπροσωπευτικοί της ανάπτυξης κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά την γενικευμένη εφαρμογή αυτών των σχέσεων.

4.4 Βακτηριακή ανάπτυξη

Η ανάπτυξη ορίζεται απλά ως η αύξηση του αριθμού των μικροοργανισμών ανά μονάδα χρόνου. Τα πιο πολλά βακτήρια αναπαράγονται με τη διαδικασία της διαίρεσης στα δύο (διχοτόμηση-binary fission), όπου δύο κύτταρα σχηματίζονται από το ίδιο πατρικό κύτταρο. Στα ραβδόμορφα βακτήρια, για παράδειγμα, το πατρικό κύτταρο φαίνεται να αναπτύσσεται σε μέγεθος και να διπλασιάζει περίπου το μήκος του και τότε σχηματίζει ένα χώρισμα το οποίο ονομάζεται septum, το οποίο διαιρεί το κύτταρο σε δύο ανεξάρτητα κύτταρα. Ο χρόνος που απαιτείται για τον σχηματισμό των δύο κυττάρων από το αρχικό κύτταρο καλείται χρόνος γενιάς ή συχνότερα χρόνος διπλασιασμού. Ο χρόνος διπλασιασμού ποικίλει δραματικά και εξαρτάται από το είδος και από τις συνθήκες ανάπτυξης. Ο χρόνος διπλασιασμού μπορεί να είναι από λίγα λεπτά μέχρι μερικές ημέρες (Πίνακας 4.3)

Με βάση τη διχοτόμηση, θα περίμενε κανείς η ανάπτυξη να είναι λογαριθμική καθώς ο αριθμός των κυττάρων εξακολουθεί να πολλαπλασιάζεται. Η εκθετική

ανάπτυξη όμως μπορεί να συντηρηθεί μέχρι ενός ορισμένου σημείου, πριν παρουσιαστεί έλλειψη θρεπτικών ή γίνουν περιοριστικοί κάποιοι άλλοι περιβαλλοντικοί παράγοντες. Το σχήμα 4.1 παρουσιάζει μια τυπική καμπύλη ανάπτυξης για μια βακτηριακή καλλιέργεια εμβολιασμένη σε φρέσκο θρεπτικό, σε ένα κλειστό σύστημα διαλείποντος έργου, με βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης. Ο κύκλος ανάπτυξης μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις φάσεις: λανθάνουσα, εκθετική, στάσιμη και θανάτου.

4.4.1 Λανθάνουσα φάση

Η λανθάνουσα φάση είναι η χρονική περίοδος που απαιτείται για τον εγκλιματισμό των βακτηριδίων στο καινούριο περιβάλλον πριν αρχίσουν να αναπτύσσονται. Κατά τη λανθάνουσα φάση ο ρυθμός ανάπτυξης είναι σχεδόν μηδενικός. Η λανθάνουσα φάση μπορεί να είναι σύντομη, όπως όταν βακτήρια που βρίσκονται σε εκθετική φάση ανάπτυξης μεταφέρονται σε ένα θρεπτικό μέσο με σύνθεση παρόμοια με το θρεπτικό μέσο στο οποίο τα βακτήρια είχαν αναπτυχθεί. Εμβολιασμός ενός αποστειρωμένου μέσου με κύτταρα στάσιμης φάσης ή εμβολιασμός ενός μέσου με διαφορετική σύσταση θρεπτικών μπορεί να οδηγήσει σε λανθάνουσα φάση 10 με 20 ώρες ή και περισσότερο.

Πίνακας 4.3

Χρόνοι διπλασιασμού για μερικά βακτήρια, μετρημένοι σε βέλτιστες θερμοκρασίες και σε σύνθετα θρεπτικά

Οργανισμός	Θερμοκρασία, °C	Χρόνος διπλασιασμού, h
Vibrio natriegens	37	0.16
Bacillus stearothermophilus	60	0.14
Escherichia coli	40	0.38
Bacillus subtilis	40	0.43
Pseudomonas putida	30	0.75*
Vibrio marinus	15	1.35
Rhodobacter sphaeroides	30	2.2
Mycobacterium tuberculosis	37	~6
Nitrobacter agilis	27	~20*

Πηγή: Stanier et al., 1986

*Ανάπτυξη σε συνθετικό μέσο

Η λανθάνουσα φάση μπορεί να είναι ενδεικτική του χρόνου που απαιτείται για τα βακτήρια να συνθέσουν τα απαραίτητα ένζυμα για το μεταβολισμό των νέων θρεπτικών. Αυτό συμβαίνει συνήθως όταν προσπαθούμε να απομονώσουμε μια καλλιέργεια που να αποδομεί ένα συγκεκριμένο ρύπο. Ο χρόνος που απαιτείται από τους αποδομητές ενός συγκεκριμένου ρύπου να αρχίσουν το μεταβολισμό του συστατικού καλείται περίοδος εγκλιματισμού. Η περίοδος εγκλιματισμού

μπορεί να είναι πολύ μεγάλη, εκατοντάδες ημέρες σε μερικές περιπτώσεις, ανάλογα με την βιοαποδομησιμότητα του χημικού στόχου, την παρουσία προτιμότερων πηγών άνθρακα που πρέπει να καταναλωθούν πρώτα και την παρουσία μια βιοαποδομητικής καλλιέργειας.

Σε μερικές περιπτώσεις, μικροβιακά ένζυμα αρχίζουν να εμφανίζονται μόνο μετά από μακρόχρονη έκθεση στη χημική ουσία. Γενετικές μεταλλάξεις ή γενετική ανταλλαγή μεταξύ γηγενών πληθυσμών μπορεί να είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη μιας βιοαποδομητικής καλλιέργειας με το απαιτούμενο ενζυμικό σύστημα. Αξίζει να σημειωθεί ότι με τον όρο περίοδος εγκλιματισμού, η έμφαση δίνεται στην βιοαποδομησιμότητα του συγκεκριμένου ρύπου και όχι στην ανάπτυξη της αποδομητικής καλλιέργειας.

4.4.2 Εκθετική ανάπτυξη

Η φάση εκθετικής ανάπτυξης γενικά ακολουθεί την περίοδο εγκλιματισμού καθώς τα συστατικά χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό νέα κυτταρικής ύλης. Ο αρχικός αριθμός κυττάρων (ή κυτταρική μάζα) αρχίζει να αυξάνει σημαντικά και η μικρή χρονική περίοδος μεταξύ της μηδενικής ανάπτυξης και της πραγματικής εκθετικής φάσης μερικές φορές αναφέρεται σαν στάδιο αυξανόμενης ανάπτυξης. Στην εκθετική φάση ο αριθμός των κυττάρων αυξάνει εκθετικά, όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό σχεδιάζοντας τη συγκέντρωση της μάζας σε ημιλογαριθμικό χαρτί. Τελικά παρατηρείται περιορισμός στον ρυθμό ανάπτυξης και ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται. Τις περισσότερες φορές ο περιοριστικός παράγοντας είναι η συγκέντρωση υποστρώματος, αλλά σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να είναι η ελάττωση της συγκέντρωσης οξυγόνου (όπου απαιτείται οξυγόνο για βιοαποδόμηση), η έλλειψη κάποιου απαιτούμενου θρεπτικού, η συσσώρευση ενός τοξικού προϊόντος της βιοαποδόμησης ή μια αλλαγή στο pH. Σε κλειστά συστήματα η παραγωγή CO_2 μπορεί να οδηγήσει σε ελάττωση του pH η οποία επηρεάζει το ρυθμό ανάπτυξης.

Κατά την εκθετική ανάπτυξη η μεταβολή του αριθμού των βακτηριακών κυττάρων είναι ευθέως ανάλογη του αριθμού των υφισταμένων κυττάρων. Αυτή η σχέση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\frac{dN}{dt} = kN \qquad (4.1)$$

όπου N = αριθμός κυττάρων ανά μονάδα όγκου θρεπτικού
t = χρόνος
k = σταθερά αναλογίας, συχνά αναφέρεται σαν ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, t^{-1}

Η Εξίσωση (4.2) μπορεί να ολοκληρωθεί για μια χρονική περίοδο μεταξύ t=0 και t κατά την οποία ο αριθμός των κυττάρων αυξάνει από N_0 σε N:

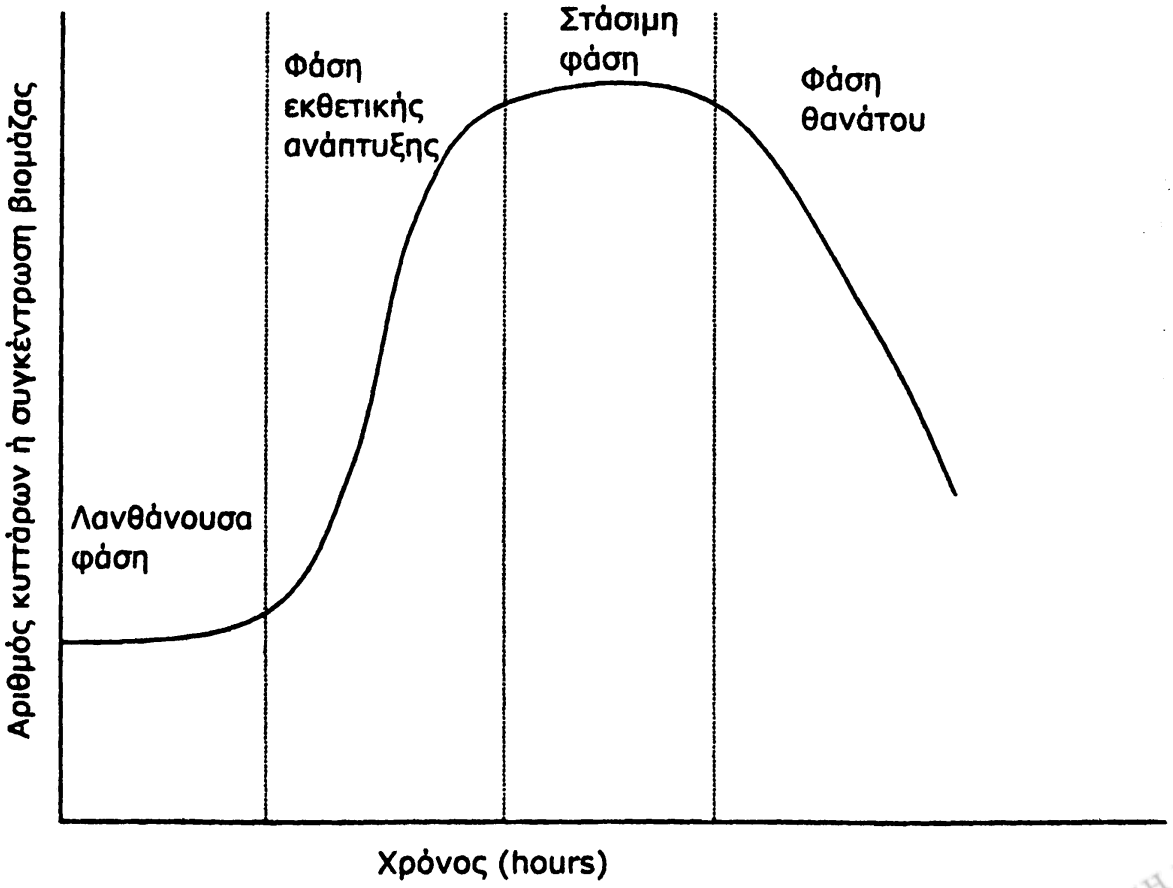
$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = \int_{0}^{t} k dt \qquad (4.1)$$

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = kt \qquad (4.3)$$

$$N = N_0 e^{kt} \qquad (4.4)$$

Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης κατά την εκθετική φάση συνδέεται απ' ευθείας με το χρόνο διπλασιασμού (t_d). Για ένα χρόνο διπλασιασμού, $N=2N_0$ και αντικαθιστώντας στην Εξίσωση (4.4) λαμβάνουμε:

$$\ln(2) = kt_d \quad \text{ή} \quad k = \frac{\ln(2)}{t_d} \qquad (4.5)$$



Σχήμα 4.1 Τυπική καμπύλη ανάπτυξης για ένα βακτηριακό πληθυσμό σε ένα κλειστό σύστημα διαλείποντος έργου.

4.4.3 Στάσιμη φάση

Η στάσιμη αρχίζει όταν ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης πέφτει περίπου στο μηδέν μετά την εκθετική φάση. Η διάρκεια της εκθετικής φάσης είναι της τάξης των 12 με 36 ωρών στις πιο πολλές περιπτώσεις. Στην πραγματικότητα η ανάπτυξη δεν σταματά, αλλά η καθαρή ανάπτυξη είναι περίπου μηδενική. Τα κύτταρα διαιρούνται χρησιμοποιώντας αποθηκευμένα οργανικά ή συστατικά από κύτταρα που πεθαίνουν και αποσυντίθενται (λύση). Η συνολική μεταβολική δραστηριότητα, όπως μετριέται από το ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου, για παράδειγμα, είναι πολύ χαμηλή. Τα κύτταρα μπορεί να αρχίσουν τη δημιουργία κυστών ή να κάνουν άλλες εργασίες ρουτίνας προκειμένου να επιβιώσουν σε περιόδους περιορισμού υποστρώματος.

Ο τρόπος με τον οποίο τα είδη των βακτηριδίων ανταποκρίνονται στη στάσιμη φάση είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την ικανότητά τους να ανταγωνίζονται σε μηχανικά συστήματα. Για παράδειγμα, σε διεργασίες διαλείποντος έργου η συγκέντρωση των οργανικών είναι αρχικά υψηλή και ελαττώνεται σε πολύ χαμηλές τιμές καθώς προχωρεί η αντίδραση. Μια περίοδος ωρών ή ημερών μπορεί να απαιτηθεί για το διαχωρισμό της καλλιέργειας από το υγρό και τη νέα φόρτωση των οργανικών. Τα είδη που είναι ικανά να ξεκινούν αμέσως, αναπτύσσονται καλά σε χαμηλές συγκεντρώσεις και διατηρούν την δραστηριότητά τους κατά τη στάσιμη φάση, έχουν ένα σημαντικό συγκριτικό πλεονέκτημα. Μερικά είδη αποθηκεύουν σημαντικές ποσότητες οργανικών σε περιόδους υψηλών συγκεντρώσεων ενώ άλλα δεν αποθηκεύουν καθόλου οργανικά. Σε κυκλικές διεργασίες, τα είδη που αποθηκεύουν οργανικά έχουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα και γίνονται κυρίαρχα.

4.4.4 Φάση θανάτου

Όταν ένα βακτήριο σταματάει να αναπτύσσεται τότε μοιραία πεθαίνει. Ο θάνατος μπορεί απλά να σημαίνει αποδραστηριοποίηση της μεταβολικής δραστηριότητας ή μπορεί να είναι πραγματική αποσύνθεση κυττάρων. Ενδογενής αναπνοή (decay) καλείται ο όρος που χρησιμοποιείται να περιγράψει τα ζωντανά βακτήρια που τρέφονται από την οργανική ύλη νεκρών βακτηριακών κυττάρων. Όπως και στη στάσιμη φάση, ο θάνατος μετριέται σε καθαρή μορφή. Τόσο η ανάπτυξη όσο και ο θάνατος συνυπάρχουν αλλά το ισοζύγιο οδηγεί σε μείωση του αριθμού των κυττάρων και της κυτταρικής μάζας. Ο καθαρός ρυθμός ελάττωσης του αριθμού των κυττάρων λόγω θανάτου μπορεί να προσεγγιστεί από μια εκθετική συνάρτηση, παρόμοια με αυτή της ανάπτυξης:

$$\frac{dN}{dt} = -bN \qquad (4.6)$$

όπου b είναι η σταθερά του ρυθμού ελάττωσης του αριθμού των κυττάρων.

4.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη και τη βιοαποδόμηση

Η πυκνότητα και η σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας και ο ρυθμός μετασχηματισμού των ρύπων επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς παράγοντες, παράγοντες υποστρώματος και μικροβιολογικούς παράγοντες. Οι σημαντικότεροι περιβαλλοντικοί παράγοντες είναι η υγρασία, ο αερισμός, η θερμοκρασία, το pH και η διαθεσιμότητα θρεπτικών. Ιδιότητες του υποστρώματος που μπορούν να επηρεάσουν το βιομετασχηματισμό είναι η τοξικότητα, η συγκέντρωση, η διαλυτότητα, η πτητικότητα, η κατανομή στη στερεή φάση (solid phase partitioning) και η χημική δομή. Στους μικροβιολογικούς παράγοντες περιλαμβάνονται η παρουσία μικροοργανισμών με μεταβολικά μονοπάτια για την αποικοδόμηση των συστατικών που μας ενδιαφέρουν, η προσαρμογή των μικροβιακών πληθυσμών και οικολογικοί παράγοντες. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε μερικούς σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη και τη βιοαποδόμηση.

4.5.1 Απαιτήσεις θρεπτικών

Ο βακτηριακός μεταβολισμός στοχεύει στην αναπαραγωγή των οργανισμών και γι' αυτό απαιτείται τα χημικά συστατικά των τμημάτων του κυττάρου να είναι διαθέσιμα για αφομοίωση και σύνθεση νέας κυτταρικής ύλης. Τα στοιχεία που αναφέρονται στον Πίνακα 4.2 απαιτούνται στις προσεγγιστικές αναλογίες που δίνονται. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δύο εμπειρικοί τύποι που αναφέρθηκαν προηγουμένως για την κυτταρική μάζα έχουν περίπου τις ίδιες αναλογίες των βασικών στοιχείων.

Τα θρεπτικά συνήθως αφομοιώνονται από ένα οριακό αριθμό στοιχειωδών καταστάσεων και γι' αυτό τόσο η ποσότητα όσο και η κατάσταση των θρεπτικών είναι πολύ σημαντική. Για παράδειγμα, τα ετερότροφα βακτήρια χρειάζονται άνθρακα σε οργανική μορφή. Πολλά βακτηριακά είδη είναι ικανά να χρησιμοποιούν μόνο έναν περιορισμένο αριθμό οργανικών συστατικών. Μόνο λίγα είδη είναι ικανά να μεταβολίζουν τη λακτόζη (πέντε άνθρακες) απουσία οξυγόνου και αυτή η ιδιότητα χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της παρουσίας κολοβακτηριδίων (ειδών τα οποία συναντώνται στο έντερο των θερμόαιμων ζώων). Με βάση αυτό το γεγονός έχει δημιουργηθεί το τεστ του πλέον πιθανού αριθμού (most probable number, MPN). Τα πιο πολλά βακτήρια μπορούν και αφομοιώνουν το άζωτο υπό τη μορφή αμμωνίας (-3), νιτρωδών (+3) και νιτρικών (+5). Το θείο αφομοιώνεται μόνο από την θειική (+6) οξειδωτική κατάσταση. Τα μέταλλα αφομοιώνονται σχεδόν από οποιαδήποτε ιοντική κατάσταση.

Συνήθως ένα ή δύο συστατικά στο περιβάλλον περιορίζουν τη βακτηριακή ανάπτυξη. Η έννοια του περιοριστικού θρεπτικού είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον

προσδιορισμό της επίδρασης των ρύπων στους υδάτινους αποδέκτες και στον σχεδιασμό και τη λειτουργία διεργασιών βιολογικής επεξεργασίας. Πολλά βιομηχανικά απόβλητα παρουσιάζουν έλλειψη σε θρεπτικά και συνήθως απαιτείται η στοιχειομετρική προσθήκη αζώτου ή φωσφόρου.

4.5.2 PH του εδάφους

Το pH του εδάφους επηρεάζει σημαντικά τη βακτηριακή δραστηριότητα. Η βέλτιστη τιμή του pH για τους περισσότερους μικροοργανισμούς κυμαίνεται από 6 έως 8, αλλά όπως αναφέρθηκε για μερικούς μύκητες η βέλτιστη τιμή είναι κάτω από 5. Οι υψηλές όξινες ή αλκαλικές συνθήκες γενικά παρεμποδίζουν τη βακτηριακή δραστηριότητα και τα περισσότερα βακτήρια προτιμούν τις ουδέτερες συνθήκες. Υπάρχουν ωστόσο βακτηρίδια τα οποία προσαρμόζονται καλά σε όξινες ή βασικές συνθήκες. Για παράδειγμα, το θειοβακτήριο, ένα υποχρεωτικά αερόβιο χημοαυτότροφο γένος που παράγει θειικό οξύ από H_2S_2, λειτουργεί καλά σε τιμές pH κοντά στο 1.

Το pH του χώματος επηρεάζει επίσης τη διαλυτότητα του φωσφόρου, ενός σημαντικού στοιχείου για τους μικροοργανισμούς και την μεταφορά επικίνδυνων μετάλλων στο χώμα. Η διαλυτότητα του φωσφόρου μεγιστοποιείται για pH γύρω στο 6.5, ενώ η μεταφορά μετάλλων ελαχιστοποιείται για τιμές pH μεγαλύτερες από 6 (Sims et al., 1990). Τα περισσότερα χώματα είναι όξινα στη φύση. Για την αύξηση του pH μπορεί να γίνει προσθήκη ασβεστίου ή συστατικών που περιέχουν ασβέστιο/μαγνήσιο. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή σαν ασβεστοποίηση και υλικά που μπορούν να προστεθούν είναι οξείδιο του ασβεστίου (ασβέστης), υδροξείδιο του ασβεστίου, ανθρακικό ασβέστιο, ανθρακικό μαγνήσιο και πυριτικό ασβέστιο. Σε περίπτωση που το pH του εδάφους είναι υψηλό είτε λόγω μεγάλης συγκέντρωσης ανθρακικών είτε λόγω παρουσίας επικίνδυνων αποβλήτων με μεγάλο pH, τότε είναι απαραίτητη η οξεοποίηση (acidification). Η οξεοποίηση ή η ελάττωση του pH του εδάφους μπορεί να γίνει με την προσθήκη θείου ή ενώσεων του θείου που περιέχουν συστατικά όπως θειικό οξύ, υγρό αμμωνιακό πολυσουλφίδιο και θειικά άλατα του αλουμινίου και του σιδήρου (Dupont et al., 1988).

4.5.3 *Θερμοκρασία*

Η θερμοκρασία του εδάφους επηρεάζει σημαντικά τη βακτηριακή δραστηριότητα και τους ρυθμούς βιοαποδόμησης. Τα είδη των βακτηριδίων γενικά αναπτύσσονται καλά σε στενές θερμοκρασιακές περιοχές. Τα βακτήρια ταξινομούνται σαν μεσόφιλα όταν αναπτύσσονται από τους 15 με 45°C και έχουν βέλτιστη ανάπτυξη από 25 έως 35°C και αποτελούν το σύνολο των βακτηριδίων του εδάφους. Οι ψυχρόφιλοι οργανισμοί αναπτύσσονται καλύτερα σε θερμοκρασίες μικρότερες από 20°C. Οι θερμόφιλοι οργανισμοί μεγαλώνουν

καλύτερα σε θερμοκρασίες από 45 μέχρι 65 °C. Σε κάθε κατηγορία τα διάφορα είδη οργανισμών έχουν διάφορες βέλτιστες θερμοκρασίες ανάπτυξης.

Ένας γενικός κανόνας είναι ότι για αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C ο ρυθμός βιομετασχηματισμού διπλασιάζεται (U.S. EPA, 1985). Αυτό βέβαια είναι αλήθεια μέχρι ενός σημείου, πάνω από το οποίο ο ρυθμός αντίδρασης ελαττώνεται. Η αύξηση του ρυθμού βιομετασχηματισμού με αύξηση της θερμοκρασίας, οφείλεται σε αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας, αύξηση της διαλυτότητας του ρύπου και μειωμένη προσρόφηση του ρύπου. Στην πραγματικότητα, για θερμοκρασίες πάνω από 40 °C η βιοαποδόμηση μειώνεται λόγω μετουσίωσης (denaturation) των πρωτεϊνών και των ενζύμων, ενώ για θερμοκρασίες κοντά στους 0 °C η βιοαποδόμηση ουσιαστικά σταματά (Sims et al., 1990). Σαν γενικός κανόνας, τα βακτήρια είναι πιο ανθεκτικά στις χαμηλές θερμοκρασίες καθώς δημιουργούν κάψουλες και ανακάμπτουν όταν βελτιωθούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες. Στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες η πλειονότητα των βακτηριδίων πεθαίνει.

Οι κλιματολογικές αλλαγές επηρεάζουν τη θερμοκρασία του εδάφους και συνεπώς το ρυθμό βιοαποδόμησης. Σαθρά υλικά (mulches) χρησιμοποιούνται μερικές φορές για να τροποποιήσουν τη θερμοκρασία του εδάφους. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι το κόμποστ, η κοπριά, τα πριονίδια, αιώρημα ασφάλτου και χαλίκια ή θρυμματισμένες πέτρες (Dupont et al., 1988). Η άρδευση χρησιμοποιείται επίσης για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του εδάφους. Η υγρασία ελαττώνει τη θερμική αγωγιμότητα του εδάφους και ελαττώνει τις ημερήσιες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας του εδάφους. Αυτή η αρχή εφαρμόζεται στην γεωργία όπου η άρδευση χρησιμοποιείται για προστασία απέναντι στον πάγο τον χειμώνα και για ψύξη του εδάφους το καλοκαίρι. Σε μερικές περιπτώσεις, χρησιμοποιείται ένα κάλυμμα πάνω από το πεδίο για τον έλεγχο των εκλύσεων των πτητικών συστατικών, αυξάνοντας έτσι την θερμοκρασία του εδάφους.

4.5.4 Υγρασία του εδάφους

Η υγρασία του εδάφους επηρεάζει ιδιαίτερα τη βιολογική δραστηριότητα. Το νερό είναι το σημαντικότερο συστατικό του πρωτοπλάσματος των βακτηριδίων και σημαντικά αποθέματα νερού είναι απαραίτητα για βακτηριακή ανάπτυξη και διατήρηση. Το νερό χρησιμεύει επίσης και σαν μέσο μεταφοράς των οργανικών ενώσεων και των θρεπτικών στα κύτταρα και για τη μεταφορά των άχρηστων μεταβολικών προϊόντων έξω από τα κύτταρα. Η περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό επηρεάζει τον αερισμό (μεταφορά οξυγόνου), τη διαλυτότητα των συστατικών του χώματος και το pH. Πολύ χαμηλή υγρασία οδηγεί σε στεγνές ζώνες και απώλεια της μικροβιακής δραστηριότητας. Αντίθετα, πολύ υψηλή υγρασία παρεμποδίζει την ανταλλαγή αερίων και συντελεί στη δημιουργία αναερόβιων ζωνών με συνέπεια την εξάλειψη των αερόβιων οργανισμών και την εμφάνιση αναερόβιων ή προαιρετικά αναερόβιων οργανισμών. Ο αερισμός και η

υγρασία συνδέονται στενά γιατί ο χώρος των πόρων που δεν είναι γεμάτος με νερό καλύπτεται από αέρα. Η ατμόσφαιρα του εδάφους περιέχει περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα και λιγότερο οξυγόνο απ' ό,τι η ατμόσφαιρα πάνω από το έδαφος, σαν αποτέλεσμα της αναπνοής των μικροοργανισμών και των ριζών των φυτών και συνδέεται με την δυσκολία των αερίων να κινούνται σε μικρούς πόρους. Τα περισσότερα αερόβια βακτήρια λειτουργούν βέλτιστα σε επίπεδα υγρασίας από 50 μέχρι 75% της ικανότητας συγκράτησης του εδάφους (χωρητικότητα πεδίου) (U.S. EPA, 1985).

4.5.5 Παράγοντες υποστρώματος

Η δομή και η σύνθεση των οργανικών συστατικών παίζει σημαντικό ρόλο στη διαθεσιμότητά τους στους μικροοργανισμούς και στην βιοαποδομησιμότητά τους. Μερικά από τα πιο δύσκολα αποδομήσιμα, ή recalcitrant, χημικά που απαντώνται στο έδαφος και στα υπόγεια νερά είναι συνθετικά πολυμερή, χλωριωμένα και αρωματικά συστατικά και φυτοφάρμακα όπως το DDT. Συστατικά τα οποία είναι πολύ μεγάλα για να διεισδύσουν στο βακτηριακό κύτταρο και τα οποία δεν μπορούν να τροποποιηθούν από εξωκυτταρικά ένζυμα, όπως το πολυβυνιλοχλωρίδιο και το πολυαιθυλένιο, δεν αποδομούνται. Συστατικά που έχουν πολύ μικρές διαλυτότητες στο νερό δεν μπορούν να μεταφερθούν στο κύτταρο και επίσης δεν βιοαποδομούνται εύκολα. Μόρια με συγκεκριμένες δομικές ιδιότητες μπορεί να μην δέχονται την επίθεση ενζύμων. Δομικοί παράγοντες που παρεμποδίζουν την αποικοδόμηση συστατικών περιλαμβάνουν την παρουσία άμινο-, μεθόξυ-, σουλφονικών και νίτρο-ομάδων, εκτεταμένη αλογονοποίηση, πολύ υψηλά μοριακά βάρη ή μακριές αλυσίδες, βενζόλια στη μέτα- θέση, αιθερικούς δεσμούς και διακλαδιζόμενες ανθρακικές αλυσίδες.

Η συγκέντρωση των χημικών στο περιβάλλον επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της βιοαποδόμησης. Για παράδειγμα τα συστατικά μπορεί να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες από το κατώτατο όριο το οποίο μπορεί να υποστηρίξει ανάπτυξη ή συντήρηση των βακτηριακών πληθυσμών. Συνήθως σε αυτές τις περιπτώσεις τα συστατικά δεν παρέχουν την απαραίτητη ενέργεια για βακτηριακή ανάπτυξη ή τα ενζυμικά συστήματα δραστηριοποιούνται σε καταστάσεις όπου είναι διαθέσιμες άλλες πηγές ενέργειας. Στην αντίθετη περίπτωση των πολύ υψηλών συγκεντρώσεων τα συστατικά γίνονται τοξικά για τους γηγενείς μικροοργανισμούς στο έδαφος, το νερό, στα υγρά απόβλητα κλπ.

Μερικά οργανικά συστατικά δεν χρησιμοποιούνται σαν θρεπτικά υποστρώματα αλλά αποδομούνται μέσο μιας διεργασίας που ονομάζεται συμμεταβολισμός. Τα συστατικά που αποδομούνται μέσω του συμμεταβολισμού απαιτούν ειδικά συνυποστρώματα τα οποία πρέπει να υπάρχουν σαν πρωτεύοντα υποστρώματα για να προάγουν τη σύνθεση των απαραίτητων ενζύμων στο συμμεταβολιζόμενο πληθυσμό. Σε περίπτωση όμως που η συγκέντρωση του συνυποστρώματος είναι πολύ υψηλή, ο συναγωνισμός για τα ένζυμα παρεμποδίζει τον μεταβολισμό του

συστατικού που δεν συμμετέχει στην ανάπτυξη. Η παρουσία ενός δευτέρου υποστρώματος που δεν είναι συνυπόστρωμα μπορεί να παρεμποδίζει την αποικοδόμηση του ρύπου μέσω διαυξικών φαινομένων. Σε αυτή την περίπτωση ο μεταβολισμός λειτουργεί με τέτοιο τρόπο που επιτρέπει στους οργανισμούς να επιλέξουν το υπόστρωμα που τους βοηθάει να αναπτυχθούν με το μεγαλύτερο ρυθμό. Το λιγότερο επιθυμητό υπόστρωμα, συνήθως ο ρύπος, θα αποδομηθεί μόνο όταν η συγκέντρωση του πιο εύκολα αποδομήσιμου συστατικού γίνει οριακή.

4.5.6 Μικροβιολογικοί παράγοντες

Οι βιολογικοί μετασχηματισμοί των οργανικών συστατικών καταλύονται από την δράση των ενζύμων. Η βιοαποδόμηση ενός συγκεκριμένου συστατικού είναι συνήθως μια διεργασία πολλών σταδίων που περιλαμβάνει πολλά ένζυμα και πολλούς οργανισμούς. Τα ένζυμα επιτίθενται σε συγκεκριμένα συστατικά και καταλύουν συγκεκριμένες αντιδράσεις. Συνήθως απαιτούνται περισσότερα από ένα ένζυμα για να διασπάσουν οργανικά συστατικά. Πολύ συχνά οι οργανισμοί που έχουν τα απαραίτητα ένζυμα για τη διάσπαση των ρύπων βρίσκονται ήδη στο έδαφος, κάτι που συμβαίνει γενικά στην περίπτωση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου. Πάντως, η αποικοδόμηση του ρύπου συχνά δεν πραγματοποιείται λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών όπως οξυγόνου, θρεπτικών, υγρασίας ή pH.

4.6 Μοντελοποίηση της ανάπτυξης και της βιοαποδόμησης

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των βακτηριακών πληθυσμών ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες ανάπτυξης. Όταν οι περιβαλλοντικές συνθήκες διατηρούνται σε βέλτιστη κατάσταση, ο παράγοντας που επηρεάζει περισσότερο την ανάπτυξη είναι η διαθεσιμότητα του υποστρώματος. Με τον όρο υπόστρωμα αναφερόμαστε στο ρυθμοπεριοριστικό θρεπτικό. Στις περισσότερες περιπτώσεις το υπόστρωμα είναι η πηγή άνθρακα, αλλά ένα ανόργανο συστατικό, ένα αμινοξύ, μια βιταμίνη ή οτιδήποτε άλλο που απαιτείται για την κυτταρική σύνθεση μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να αναφερθεί σαν υπόστρωμα. Συχνά η πηγή άνθρακα είναι ένα μείγμα πολλών συστατικών και μια γενικότερη παράμετρος χρησιμοποιείται όπως το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) ή οι συνολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (TPH). Στα εδαφικά συστήματα οι συγκεντρώσεις συνήθως δίνονται σε μονάδες μάζας ανά μονάδα μάζας εδάφους, ενώ στα υγρά συστήματα οι συγκεντρώσεις σχεδόν πάντα δίνονται σε μονάδες μάζας ανά όγκο.

Ο ρυθμός ανάπτυξης θα είναι συνάρτηση περιβαλλοντικών συνθηκών, συγκέντρωσης υποστρώματος, συγκέντρωσης οξυγόνου και συγκέντρωσης κυττάρων. Συνήθως οι περιβαλλοντικοί παράγοντες ενσωματώνονται σε ένα συντελεστή ρυθμού ανάπτυξης και συναρτησιακές σχέσεις χρησιμοποιούνται για

να περιγράψουν την επίδραση του υποστρώματος, του οξυγόνου και της κυτταρικής συγκέντρωσης. Σχέσεις ρυθμού κορεσμού όπως η ακόλουθη συνήθως χρησιμοποιούνται και περιγράφουν αρκετά καλά τον ρυθμό ανάπτυξης.

$$r_g = \left(\frac{\mu_{max} C}{K_S + C} - k_d \right) X \qquad (4.7)$$

όπου: r_g = ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, mg/Lday
μ_{max} = μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, day^{-1}
C = συγκέντρωση υποστρώματος, mg/L
K_S = σταθερά κορεσμού, mg/L
k_d = συντελεστής διατήρησης ενέργειας , day^{-1}
X = συγκέντρωση βιομάζας, mg/L

Μια υπόθεση που γίνεται συνήθως είναι ότι ο ρυθμός ανάπτυξης σχετίζεται γραμμικά με τη συγκέντρωση των κυττάρων ή τη συγκέντρωση κυτταρικής μάζας, όπως φαίνεται και στην Εξίσωση (4.7). Αυτή η υπόθεση γενικά ισχύει εκτός από τις περιπτώσεις μεταβολής (συνήθως ελάττωσης) του ρυθμού ανάπτυξης με την αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας. Ελάττωση μπορεί να προκληθεί από τον σχηματισμό βιοφίλμς ή μεγάλων κροκίδων όπου η εσωτερική διάχυση υποστρώματος ή οξυγόνου γίνεται οριακή. Όμως σε συστήματα βιοαποκατάστασης η μέτρηση της συγκέντρωσης της βιομάζας είναι εξαιρετικά δύσκολη και χρησιμοποιείται εναλλακτική προσέγγιση. Ο όρος διατήρησης ενέργειας συνήθως θεωρείται αμελητέος και η συγκέντρωση της βιομάζας συχνά θεωρείται σταθερή.

$$r_g \approx \frac{\mu_{max} C}{K_S + C} X \approx \frac{u_{max} C}{K_S + C} \qquad (4.8)$$

όπου: $u_{max} = \mu_{max} X$, mg/L day.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν το υπόστρωμα είναι σε αφθονία, δηλαδή $C >> K_S$, ο ρυθμός ανάπτυξης γίνεται σχεδόν ίσος με u_{max}. Μερικές τιμές του K_S για διαφορετικά υποστρώματα και επιλεγμένα είδη μικροοργανισμών αναφέρονται στον Πίνακα 4.4.

Όσο μικρότερη είναι η τιμή του K_S, τόσο μεγαλύτερη είναι η έλξη των μικροοργανισμών για το υπόστρωμα. Συγκρίνοντας τις καμπύλες στο Σχήμα 4.2, φαίνεται ότι για χαμηλές τιμές του K_S η αλλαγή στον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης συμβαίνει σε μικρή περιοχή των συγκεντρώσεων υποστρώματος. Έτσι, για μεγάλες τιμές συγκέντρωσης, ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης πλησιάζει σε μια μέγιστη τιμή. Ο ρυθμός ανάπτυξης πέφτει στο μηδέν όταν η συγκέντρωση του διαλύματος είναι πολύ αραιή. Η τιμή του μ_{max} εξαρτάται από πολλούς διαφορετικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH, η σύνθεση του θρεπτικού συστατικού και από τα ίδια τα βακτήρια.

Πίνακας 4.4
Τιμές σταθεράς κορεσμού για επιλεγμένα υποστρώματα και για διάφορα είδη μικροοργανισμών.

Οργανισμός (γένος)	Υπόστρωμα	K_S, mg/L
Escherichia	Glucose	0.008
	Glucose	4.0
	Lactose	20.0
Saccharomyces	Glucose	25.0
Aspergillus	Glucose	5.0
Pseudomonas	Methanol	0.7
	Methanol	0.4
Klebsiella	Carbon Dioxide	0.4

Πηγή: Pitter and Chudoba, 1990.

4.6.1 Κατανάλωση υποστρώματος

Στις βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας, το υπόστρωμα που χρησιμοποιούν τα βακτήρια σαν πηγή άνθρακα ή ενέργειας είναι συνήθως ο ρύπος για την απομάκρυνση του οποίου έχει σχεδιαστεί η διεργασία. Σε πολλές περιπτώσεις όμως, σε εφαρμογές πεδίου η κατανάλωση υποστρώματος εξαρτάται από πολλές παραμέτρους καθιστώντας έτσι την μοντελοποίηση προβληματική. Μερικές από αυτές τις παραμέτρους περιλαμβάνουν κατανάλωση από άλλους μικροοργανισμούς, βιοδιαθεσιμότητα του υποστρώματος, παρουσία εναλλακτικών πηγών άνθρακα και την ανάγκη για περίοδο εγκλιματισμού. Στη συνέχεια παρουσιάζονται απλά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περίπτωση όπου η κατανάλωση υποστρώματος είναι συνάρτηση μόνο της συγκέντρωσης υποστρώματος και της συγκέντρωσης βιομάζας.

Για την εξαγωγή γενικών εξισώσεων για την κατανάλωση υποστρώματος, θεωρούμε ότι η τροποποιημένη κινητική Monod [Εξίσωση 4.8)] είναι αρκετή για την περιγραφή της δυναμικής των βακτηριακών καλλιεργειών και περιορίζονται μόνο από την συγκέντρωση του υποστρώματος. Επίσης ορίζεται μια σχέση που συσχετίζει τη μάζα των κυττάρων που παράγονται με τη μάζα του υποστρώματος που καταναλώνεται:

$$r_g = -Yr_0 \qquad (4.9)$$

όπου: Y = απόδοση βακτηριδίων, g κυττάρων που παράγονται/g υποστρώματος που καταναλώνεται
r_0 = ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου, mg/L day

Η βιοαποκατάσταση εδαφών και υπόγειων νερών είναι συνήθως διεργασία διαλείποντος έργου (batch process). Για ομογενείς διεργασίες διαλείποντος έργου ο ρυθμός αντίδρασης είναι ίσος με το ρυθμό συσσώρευσης (Tchobanoglous and

Schroeder, 1985). Επειδή τα κύτταρα προσκολλώνται στα σωματίδια του εδάφους η συγκέντρωση των κυττάρων στη στερεή φάση B, έχει μονάδες mg κυττάρων ανά g εδάφους, αντικαθιστά την συγκέντρωση των κυττάρων στην υγρή φάση X.

$$r_g = \frac{\mu_{max} C}{K_S + C} B \tag{4.10}$$

$$= -Y \frac{dC}{dt} = \frac{\mu_{max} C}{K_S + C} B \tag{4.11}$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι το Y μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της μάζας των κυττάρων που παράγονται με βάση την μάζα των οργανικών που απομακρύνονται.

$$Y = -\frac{\Delta B}{\Delta C} \tag{4.12α}$$

$$B = B_0 + Y(C_0 - C) \tag{4.12β}$$

Η τιμή του Y για αερόβια βακτήρια είναι κοντά στο 0.5 για πηγή άνθρακα όπως η γλυκόζη. Σε ετερογενή βιολογικά συστήματα όπως το χώμα, η τιμή του Y για πηγές άνθρακα μπορεί να είναι μικρότερη από 0.1. Αντίστοιχοι συντελεστές απόδοσης μπορούν να προσδιοριστούν για ανόργανα συστατικά όπως N και P και αυτές οι τιμές είναι γενικά μεγαλύτερες από 1 (Neidhart et al., 1990).

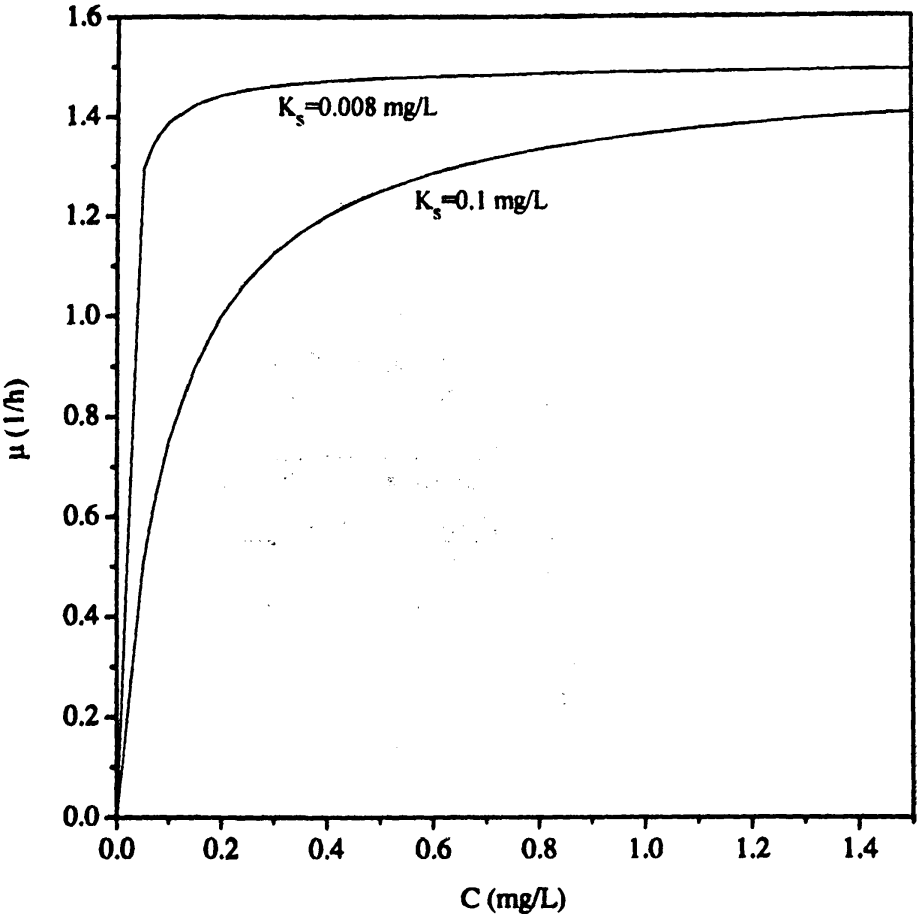
Μετασχηματίζοντας την Εξίσωση (4.11) έχουμε

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{B}{Y}\frac{\mu_{max} C}{K_S + C} = -\frac{\mu_{max}}{Y}\frac{C[B_0 + Y(C_0 - C)]}{K_S + C} \tag{4.13}$$

Η Εξίσωση (4.13) είναι η γενική εξίσωση που περιγράφει την κατανάλωση υποστρώματος σε ένα σύστημα όπου η πυκνότητα του πληθυσμού και η συγκέντρωση υποστρώματος είναι οι μόνοι παράγοντες που καθορίζουν την κινητική της αποικοδόμησης. Η ολοκληρωμένη μορφή της Εξίσωσης (4.13) είναι

$$\frac{\mu_{max}}{Y} t = \frac{1}{Y} \ln \frac{B_0 + YC_0 - YC}{B_0} - \frac{K_S}{B_0 + YC_0} \ln\left(\frac{CB_0}{C_0(B_0 + YC_0 - YC)}\right) \tag{4.14}$$

Η Εξίσωση (4.13) και επομένως και η ολοκληρωμένη της μορφή (4.14) μπορούν να προσεγγιστούν με απλούστερες μαθηματικές εκφράσεις για οριακές τιμές των λόγων B_0/C_0 ή C/K_S. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που $B_0 >> YC_0$ και $C >> K_S$, η Εξίσωση (4.13) υποβιβάζεται στην μηδενικής τάξης έκφραση:



Σχήμα 4.2 Μεταβολή του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης για διάφορες τιμές του K_S και για μ_{max}=1.5/h.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y} B_0 \qquad (4.15α)$$

$$C = C_0 - \frac{\mu_{max}}{Y} B_0 t \qquad (4.15β)$$

Σε εδαφικά συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως τρεις απλοποιημένες εκφράσεις της εξίσωσης (4.13): η έκφραση μηδενικής τάξης που αναπτύχθηκε προηγουμένως, ένα μοντέλο μη ανάπτυξης (B=σταθερό) και ένα μοντέλο πρώτης τάξης (K_S>>C) (Simkins and Alexander, 1984; Alexander, 1994). Τα τρία τροποποιημένα μοντέλα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5.

Το μοντέλο πρώτης τάξης χρησιμοποιείται πιο συχνά από τα τρία παραπάνω μοντέλα για την περιγραφή κατανάλωσης υποστρώματος σε εφαρμογές πεδίου. Η

έλλειψη δεδομένων και η ευκολία του μοντέλου και όχι τόσο η ακρίβειά του, είναι οι λόγοι για την ευρεία αποδοχή του μοντέλου πρώτης τάξης. Πάντως, θα πρέπει να είμαστε προσεκτικοί στην χρήση του μοντέλου αυτού γιατί βασίζεται σε πολλές παραδοχές όπως, του ενός υποστρώματος, της πυκνότητας των κυττάρων μεγαλύτερης από την αρχική συγκέντρωση υποστρώματος, της σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης υποστρώματος και της απουσίας περιόδου εγκλιματισμού. Έτσι, σαν γενικός κανόνας πρέπει να υιοθετηθεί η αρχή ότι τα μοντέλα βιοαποδόμησης δεν πρέπει να εφαρμόζονται χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι παραδοχές πάνω στις οποίες στηρίχτηκαν.

Πίνακας 4.5
Μοντέλα για την βιοαποδόμηση υποστρώματος από μη αναπτυσσόμενους μικροοργανισμούς, υπό διαφορετικές συνθήκες

Μοντέλο	Απαραίτητη συνθήκη	Διαφορική μορφή	Ολοκληρωμένη μορφή
Μηδενικής τάξης	$C_0 C_0 >> K_S$ $B_0 >> YC_0$	$\frac{dC}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y} B_0$	$C = C_0 - \frac{\mu_{max} B_0}{Y} t$
Monod-μη ανάπτυξη	$B = \text{constant}$	$\frac{dC}{dt} = -\frac{\mu_{max} B_0 C}{Y(K_S + C)}$	$K_S \ln \frac{C}{C_0} + C - C_0 = -\frac{B_0}{Y} \mu_{max} t$
Πρώτης τάξης- μη ανάπτυξη	$C_0 << K_S$ $B_0 = \text{constant}$	$\frac{dC}{dt} = -\frac{\mu_{max} B_0 C}{YK_S}$	$C = C_0 \exp\left(-\frac{\mu_{max} B_0}{YK_S} t\right)$

4.6.2 Μέθοδοι για την μέτρηση των μικροβιακών πληθυσμών και της δραστηριότητάς τους

Ο ρυθμός της βιοαποδόμησης εξαρτάται τόσο από την πυκνότητα όσο και από τη δραστηριότητα του βακτηριακού πληθυσμού, όσο αφορά την αποικοδόμηση του επιθυμητού ρύπου. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των βακτηριακών ειδών που απαντώνται στο έδαφος και τα υπόγεια νερά και της δυσκολίας διαχωρισμού μεταξύ των βακτηριακών σωματιδίων και των αδρανών σωματιδίων χρησιμοποιώντας φυσικές μεθόδους, η ανάλυση της πληθυσμιακής πυκνότητας και δραστηριότητας είναι δύσκολη. Στη συνέχεια αναφέρονται μερικές μέθοδοι μέτρησης της βακτηριακής πυκνότητας και δραστηριότητας.

Η ανάπτυξη συνήθως μετριέται σαν την μεταβολή του αριθμού των κυττάρων ή της μάζας των κυττάρων. Ο αριθμός των κυττάρων μετριέται με δύο τρόπους: θρεπτικά μέσα και μικροσκοπία. Στην πρώτη μέθοδο χρησιμοποιείται συνήθως άγαρ με τα απαραίτητα συστατικά για ανάπτυξη. Μια μικρή ποσότητα υγρής καλλιέργειας μικροοργανισμών διασκορπίζεται πάνω στην επιφάνεια τρυβλίων άγαρ, τα οποία επωάζονται και κάθε αποικία που εμφανίζεται αντιστοιχεί σε ένα μικροοργανισμό της αρχικής καλλιέργειας. Αυτή η μέθοδος είναι απλή και πολύ

φθηνή. Η υπόθεση ότι μια αποικία αντιστοιχεί σε ένα μικροοργανισμό μπορεί να οδηγήσει σε υποεκτίμηση του συνολικού πληθυσμού. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται διαδοχικές αραιώσεις της αρχικής καλλιέργειας ώστε ο συνολικός αριθμός αποικιών ανά τρυβλίο να είναι πολύ μικρός.

Η μικροσκοπία αναφέρεται συχνό σαν άμεση μέθοδος μέτρησης του αριθμού των βακτηριδίων. Επειδή όμως η διάκριση μεταξύ ζωντανών και νεκρών κυττάρων είναι δύσκολη, συνήθως οδηγούμαστε σε υπερεκτίμηση του πληθυσμού. Επίσης μπορεί να προκληθεί σύγχυση μεταξύ μικροοργανισμών και αδρανών μικροσκοπικών σωματιδίων. Γενικά η μικροσκοπία δεν συνιστάται για αιωρήματα με βακτηριακή πυκνότητα μικρότερη από 10^6 cells/mL (Brock et al. 1994).

Η φθορίζουσα μικροσκοπία είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των βακτηριδίων από τα μικροσκοπικά σωματίδια. Τα βακτήρια χρωματίζονται με φθορίζουσες χρωστικές που συγκεντρώνονται στα νουκλεϊκά οξέα, καθιστώντας έτσι την ταυτοποίηση των ζωντανών βακτηριδίων ευκολότερη χρησιμοποιώντας κατάλληλα μικροσκόπια. Το κόστος αυτής της τεχνικής είναι πολύ μεγάλο και γενικά είναι πιο προβληματική από τις άλλες μεθόδους.

4.7 Ασκήσεις

Άσκηση 1

Ένα χώμα βρέθηκε να έχει συνολικό ετεροτροφικό βακτηριακό πληθυσμό $9 \cdot 10^8$ CFU (colony forming units) ανά γραμμάριο ξηρού χώματος.

α. Υποθέτοντας ότι κάθε CFU αποτελεί ένα κύτταρο, και ότι κάθε κύτταρο έχει μια σφαιρική δομή με μια διάμετρο 1 μm, υπολόγισε τον όγκο των κυττάρων σε 1 gr εδάφους.

β. Εάν το χώμα έχει ένα πορώδες 0.35 και μια πυκνότητα 2.65 g/cm^3, ποιο ποσοστό του χώρου των πόρων καταλαμβάνεται από τα βακτηριακά κύτταρα;

γ. Πιστεύεται ότι ο ανταγωνισμός για το χώρο είναι ένα πρόβλημα για τα βακτηρίδια;

δ. Σχολιάστε τις αδυναμίες των υποθέσεων που κάνατε παραπάνω.

Άσκηση 2

Ποιος είναι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μιας καλλιέργειας βακτηρίων που υφίσταται εκθετική ανάπτυξη, εάν ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι 27 λεπτά. Εάν ο αριθμός των κυττάρων για t=0 είναι $2 \cdot 10^4$ /L, ποια θα είναι η βακτηριακή πυκνότητα στις 4 ώρες; Σχεδιάστε τη καμπύλη που θα δείχνει την αλλαγή της βακτηριακής πυκνότητας με το χρόνο.

Άσκηση 3

Κατά τη διάρκεια βιοαποκατάστασης ενός τμήματος γης, καταγράφεται η εξαφάνιση ενός οργανικού συστατικού της με το χρόνο. Η συγκέντρωση αυτής της ουσίας παρατηρείται να μειώνεται από 950 σε 500 ppm μέσα σε 40 ημέρες. Ποια θα είναι η συγκέντρωσή του σε 70 ημέρες εάν χρησιμοποιείται κινητικό μοντέλο

Α) μηδενικής τάξης

Β) κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης

Γ) βασιζόμενοι στα δεδομένα ποιο κινητικό μοντέλο θα συνιστούσατε το οποίο θα πρόβλεπε καλύτερα τη διαδικασία;

4.8 Βιβλιογραφία

Alexander M. (1991) *Introduction to Soil microbiology*, Wiley, New York and London.

Bratback G. (1985) Bacterial biovolume and biomass estimations. *Applied Environmental Microbiology*, vol. 49 (6), pp. 1488-1493.

Brock, T.D., D.W. Smith, and M.T. Medigan (1984): *Biology of Microorganisms*, 4th ed., Prentice-Hall, Inc., Engelwood Cliffs, NJ.

Dupont R.R., Sims R.C., Sims J.L. and Sorensen D.L. (1988) In situ biological treatment of hazardous waste-contaminated soils, in *Bioremediation Systems*, vol. II, edited by Donald L. Wise, CRC Press, Florida.

Evans W. C., and Fuchs G. (1988) Anaerobic degradation of aromatic compounds. *Annual review of Microbiology*, Ornston L. N., Balows A., and Baumann P. (eds.), Annual Revies, Palo Alto, CA.

McCarty P.L. (1965) Thermodynamics of biological synthesis and growth. *Proceedings, Second International Conference on Water Pollution Research*, Pergamon Press, New York, p. 169.

Neidhart F.C., Ingraham J.L. and Schaechter M (1990) *Physiology of the bacterial cell: A molecular approach*, Sinauer Associates, Inc. Sunderland, MA.

Porges N., Jaiswicz L. and Hoover S.R. (1953) Biological oxidation of dairywaste, VII. *Proceedings, 24th Industrial Waste Conference*, Purdue University, West Lafayette, IN.

Reineke W. and Knackmuss H. J. (1988) Microbial degradation of haloaromatics. *Annual review of microbiology*, Ornston L.N., Balows A., and Baumann P. (eds.), Annual Reviews, Palo Alto, CA.

Simkins S. and Alexander M. (1984) Models of mineralization kinetics with the variables of substrate concentration and population density. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 47(6), pp.1299-1306.

Sims J.L., Sims R.C. and Mathews J.E. (1990) Approach to bioremediation of contaminated soil. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, vol. 7(4), pp. 117-149

Tchobanoglous, G., and E.D. Schroeder (1985): *Water Quality Characteristics, Modeling, Modification*, Addison-Wesley, Reading, MA.

U.S. Environmental Protection Agency (1985) EPA guide for identifying cleanup alternatives at hazardous waste sites and spills: biological treatment, EPA 600/3-83/063.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Μεταβολισμός και Παραγωγή Ενέργειας

5.1 Εισαγωγή

Με τον όρο "μεταβολισμός" αναφερόμαστε στους περισσότερους από χίλιους χημικούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα μέσα σε ένα κύτταρο (Stanier et al., 1986). Ο τελικός σκοπός αυτών των αντιδράσεων ή μετασχηματισμών είναι η παραγωγή νέων κυττάρων. Ο μεταβολισμός χωρίζεται σε δύο γενικές διεργασίες: α) τον αναβολισμό, μια ενεργοβόρα διεργασία κατά την οποία οι μικροοργανισμοί παρασκευάζουν κυτταρικό υλικό και β) τον καταβολισμό, μια διεργασία που απελευθερώνει ενέργεια και κατά την οποία οι μικροοργανισμοί οξειδώνουν συστατικά. Ο αναβολισμός καλείται επίσης και βιοσύνθεση. Τόσο ο αναβολισμός όσο και ο καταβολισμός οργανώνονται σε μια σειρά μικρών βημάτων. Για παράδειγμα η πλήρης οξείδωση της γλυκόζης, απαιτεί πάνω από 20 αντιδράσεις. Ο αναβολισμός και ο καταβολισμός αλληλοσυνδέονται στενά καθώς τα μερικώς οξειδωμένα οργανικά συστατικά κατά μήκος του μεταβολικού μονοπατιού μπορεί να χρησιμεύουν σαν αρχικά βήματα στη σύνθεση ενός κυτταρικού συστατικού. Ο άνθρακας είναι το σημαντικότερο θρεπτικό καθώς αποτελεί το 50% περίπου της ξηρής κυτταρικής μάζας. Έτσι οι μικροοργανισμοί απαιτούν μια πηγή άνθρακα για το μεταβολισμό τους. Καθώς ο μεταβολισμός περιλαμβάνει και μεταφορά ενέργειας, οι μικροοργανισμοί χρειάζονται επίσης και μια ενεργειακή πηγή για να πραγματοποιήσουν τις μεταβολικές αντιδράσεις. Οι πιο πολλοί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται στην βιοαποκατάσταση είναι ετερότροφοι και χρησιμοποιούν τα οργανικά συστατικά τόσο σαν πηγή άνθρακα όσο και σαν πηγή ενέργειας.

Ο μικροβιακός μεταβολισμός ποικίλει πολύ όσο αφορά τα συστατικά που χρησιμοποιούνται σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας, τους περιορισμούς ή τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων ειδών και τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις των ειδών για ανάπτυξη. Έτσι καθίσταται πολύ χρήσιμη η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με τον μεταβολισμό τους. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι κατάταξης βασίζονται στην πηγή άνθρακα, την πηγή ενέργειας και τους τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Όσο αφορά την πηγή άνθρακα οι κατηγορίες είναι οργανικά συστατικά και διοξείδιο του άνθρακα. Όταν ο κυτταρικός άνθρακας προέρχεται από μετασχηματισμό οργανικών συστατικών, ο μεταβολισμός καλείται ετερότροφος και όταν CO_2 χρησιμοποιείται σαν πηγή άνθρακα, ο μεταβολισμός καλείται αυτότροφος. Η απαιτούμενη για ανάπτυξη ενέργεια προέρχεται από οξειδώσεις χημικών (χημειοτροφικός μεταβολισμός) ή φωτός (φωτοτροφικός μεταβολισμός). Οι χημικές πηγές ενέργειας περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις (χημειοετεροτροφικός μεταβολισμός) και ανόργανα συστατικά (π.χ., NH_3, NO_2^-, S, H_2S) (χημειοαυτοτροφικός μεταβολισμός). Με βάση τις πηγές άνθρακα και ενέργειας που χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε διάφορα μεταβολικά επίπεδα. Σε σύνθετες ονομασίες, το πρώτο συνθετικό αναφέρεται στην πηγή ενέργειας, ενώ το δεύτερο συνθετικό αναφέρεται στην πηγή άνθρακα. Για παράδειγμα η λέξη φωτοαυτότροφα, αναφέρεται σε βακτήρια που

χρησιμοποιούν το φως σαν πηγή ενέργειας και το CO_2 σαν πηγή άνθρακα. Επίσης, ένας χημειοετερότροφος μικροοργανισμός χρησιμοποιεί χημικά συστατικά για πηγή ενέργειας και οργανικές ενώσεις για πηγή άνθρακα.

5.2 Ενέργεια

Οι χημειότροφοι οργανισμοί λαμβάνουν ενέργεια από τις χημικές αντιδράσεις. Όταν ένα οργανικό ή ανόργανο συστατικό οξειδώνεται, απελευθερώνεται ενέργεια. Οι φωτότροφοι οργανισμοί μετατρέπουν την ενέργεια του φωτός σε χημική ενέργεια προκειμένου να πραγματοποιήσουν τις μεταβολικές τους διεργασίες. Σχεδόν όλες οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στις κυτταρικές διεργασίες απαιτούν την ανάμειξη ειδικών πρωτεϊνών που καλούνται ένζυμα και δρουν σαν καταλύτες. Έτσι, οι μικροοργανισμοί δρουν σαν αντιδραστήρες μέσα στους οποίους τα ένζυμα δρουν σαν καταλύτες καθορίζοντας την εξέλιξη των οξειδοαναγωγικών (και πολλών άλλων) αντιδράσεων. Η βακτηριακή ανάπτυξη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ποσό της ελεύθερης ενέργειας που απελευθερώνεται από τις αντιδράσεις και με την αποτελεσματικότητα με την οποία συλλαμβάνεται αυτή η ενέργεια.

Η μονάδα ενέργειας που χρησιμοποιείται πιο πολύ στη βιολογία είναι το kilocalorie (kcal) και το kilojoule (kJ), όπου 1kcal ισούται με 4.184 kJ. Το 1 kilocalorie ορίζεται ως η ποσότητα της θερμικής ενέργειας που απαιτείται για να αυξήσει την θερμοκρασία 1kg νερού κατά 1°C. Όταν λαμβάνει χώρα μια χημική αντίδραση, συμβαίνει κάποια αλλαγή στην ενέργεια. Το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί με δύο όρους:

H = ενθαλπία = συνολικό ποσό ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης

G = ελεύθερη ενέργεια = ενέργεια που απελευθερώνεται και η οποία είναι χρήσιμη για την παροχή χρήσιμου έργου

Η διαφορά μεταξύ ενθαλπίας και ελεύθερης ενέργειας είναι η ενέργεια που δεν είναι χρήσιμη για ωφέλιμο έργο, η οποία συχνά χάνεται σαν θερμότητα.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τη μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης ΔG^{o} και τη σύσταση του συστήματος. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική. Για παράδειγμα για την γενικευμένη περίπτωση της αντιστρεπτής αντίδρασης:

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD \qquad (5.1a)$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln\left(\frac{\{C\}^c\{D\}^d}{\{A\}^a\{B\}^b}\right) \qquad (5.1\beta)$$

όπου ΔG = μεταβολή ελεύθερης ενέργειας στις δεδομένες συνθήκες
ΔG° = μεταβολή ελεύθερης ενέργειας σε κανονικές συνθήκες
R = σταθερά αερίων = 1.99 cal/mole K = 8.29 Joule/mole K
T = απόλυτη θερμοκρασία, K
{C} = ενεργότητα του συστατικού C, το ίδιο και για τα A, B και D
c = στοιχειομετρικός συντελεστής, το ίδιο και για τα a, b, d

Όταν η ΔG είναι αρνητική καθώς η αντίδραση προχωράει προς τα δεξιά, ελευθερώνεται ενέργεια και η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα προς τα δεξιά. Όταν η ΔG είναι θετική, απαιτείται ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η αντίδραση δεν θα γίνει αυθόρμητα, αλλά θα πραγματοποιηθεί η αμφίδρομη αντίδραση προς τα αριστερό. Συνολικά, ο καταβολισμός παράγει ενέργεια και ο αναβολισμός απαιτεί ενέργεια.

Σε μια αντίδραση που παράγεται έργο, καθώς προχωράει η αντίδραση οι συγκεντρώσεις των προϊόντων (C και D) αυξάνουν και ο ρυθμός της αντίστροφης αντίδρασης αυξάνει. Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν εξισωθούν οι ρυθμοί των δύο αντιδράσεων. Επειδή οι αντιδράσεις συμβαίνουν συνεχώς, η ισορροπία είναι μια δυναμική κατάσταση και όχι στατική. Σε αραιά διαλύματα οι ενεργότητες των συστατικών ({A}, {B},{C},....) μπορούν να αντικατασταθούν από τις μοριακές συγκεντρώσεις ([A], [B], [C], ...). Η σταθερά ισορροπίας μπορεί να υπολογιστεί διαιρώντας το γινόμενο των μοριακών συγκεντρώσεων των προϊόντων, υψωμένων στη δύναμη των στοιχειομετρικών συντελεστών τους, προς το γινόμενο των μοριακών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, υψωμένων στους στοιχειομετρικούς συντελεστές τους.

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (5.2)$$

όπου K = σταθερά ισορροπίας
[C] = μοριακή συγκέντρωση του είδους C, mole/L

Για καθαρά στερεά, υγρά και στοιχεία, η ενεργότητα λαμβάνεται ίση με 1. Γι' αυτό το λόγο η σταθερά διάστασης του νερού K_w είναι επίσης μια σταθερά ισορροπίας.

$$K_W = \frac{\{H^+\}\{OH^-\}}{\{H_2O\}} \qquad (5.3)$$

Επειδή $\{H_2O\} = 1$ και επειδή οι συγκεντρώσεις H^+ και O^- είναι πάντοτε μικρές η σταθερά διάστασης μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$K_w=[H^+]\,[OH^-] \qquad (5.4)$$

Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων, στην ισορροπία, σχετίζονται με την ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης. Αντικαθιστώντας την Εξίσωση (5.2) στην Εξίσωση (5.1) και σημειώνοντας ότι ΔG=0 στην ισορροπία,

$$0 = \Delta G = \Delta G^o + RT \ln K \qquad (5.5)$$

Οπότε

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) \qquad (5.6)$$

5.3 Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού

Η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (G_f^o) είναι η ενέργεια που απελευθερώνεται ή η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μορίου από τα στοιχεία του. Εξ ορισμού, η G_f^o των στοιχείων (π.χ. O_2, C, N_2) στην κανονική τους κατάσταση είναι μηδέν. Παραδείγματα ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού μερικών συστατικών δίνονται στον Πίνακα 5.2.

Χρησιμοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού, μπορεί κανείς να υπολογίσει την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μια συγκεκριμένη αντίδραση. Για την αντίδραση

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (5.7α)$$

$$\Delta G_{rx} = cG_f^o(C) + dG_f^o(D) - aG_f^o(A) - bG_f^o(B) \qquad (5.7β)$$

Αυτό σημαίνει ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης είναι ίση με το άθροισμα των ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού των προϊόντων μείον το άθροισμα των ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού των αντιδρώντων.

5.4 Ενέργεια ενεργοποίησης και ένζυμα

Για να αντιδράσει το ένα μόριο με το άλλο απαιτείται προηγουμένως ένα ποσό ενέργειας για να διασπαστούν οι δεσμοί μεταξύ των μορίων ώστε να έρθουν σε κατάσταση αντίδρασης. Αυτή η απαιτούμενη ενέργεια καλείται ενέργεια ενεργοποίησης. Ο καταλύτης είναι ένα συστατικό που μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης και αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης. Ο καταλύτης παραμένει αναλλοίωτος από την αντίδραση που καταλύει. Στους ζωντανούς οργανισμούς, ειδικές πρωτεΐνες που καλούνται ένζυμα αποτελούν τους καταλύτες των αντιδράσεων μέσω των οποίων συστατικά οξειδώνονται και νέα συστατικά συντίθενται. Οι περισσότερες αντιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς απαιτούν ένζυμα για να πραγματοποιηθούν με αξιόλογους ρυθμούς. Τα ένζυμα

είναι φοβερά εξειδικευμένα. Αυτό σημαίνει ότι κάθε ένζυμο καταλύει μόνο ένα τύπο χημικής αντίδρασης ή ένα σύνολο στενά σχετιζόμενων αντιδράσεων.

Πίνακας 5.2
Ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού διαφόρων ενώσεων

Ένωση	G_f^o,KJ/mole
CO_2	-394.4
CH_4	-50.75
$C_7H_6O_2$ (benzoic acid)	-245.6
C_2H_6O (ethanol)	-181.75
$C_6H_{12}O_6$ (glucose)	-917.22
CH_4O (methanol)	-175.39
Fe^{3+}	-4.6
Fe^{2+}	-78.87
H_2	0.0
H^+	0.0 at pH 0, -5.69 per pH unit
O_2	0.0
H_2O	-237.17
NO_3^-	-111.34
NH_4^+	-79.37
N_2O	+104.18
HS^- (aq)	+12.58
H_2S(aq)	-27.4
SO_4^{2-}	-744.6

Πηγή: Brock et al., 1994

όπου ΔG_{rx} = μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης
c = στοιχειομετρικός συντελεστής
G_f^o(C) = ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του στοιχείου C

Τα ένζυμα είναι πρωτείνες, που αποτελούνται από αμινοξέα συνδεόμενα μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς σε αλυσίδες που ονομάζονται πολυπεπτίδια. Τα πολυπεπτίδια περιστρέφονται και αναδιπλώνονται, δίνοντας έτσι ένα χημικά ευσταθές, τρισδιάστατο σύμπλεγμα, που δίνει στην πρωτείνη τα συγκεκριμένα της χαρακτηριστικά και καθορίζει το πώς θα λειτουργήσει μέσα στο κύτταρο. Η περιστροφή και αναδίπλωση των πεπτιδικών υπομονάδων στο μόριο ενός ενζύμου προκαλούν τη δημιουργία εσοχών και προεξοχών οι οποίες ονομάζονται ενεργοί θέσεις και στις οποίες άλλα μόρια μπορούν να συνδεθούν με το ένζυμο. Σε μια τυπική αντίδραση, το ένζυμο συνδέεται με το αντιδρών και όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση, το προϊόν απελευθερώνεται και το ένζυμο επιστέφει στην αρχική του κατάσταση. Με τη δέσμευσή του στο υπόστρωμα, το ένζυμο

βοηθάει στην ευθυγράμμιση των αντιδρώντων ομάδων και εξασκεί πίεση σε συγκεκριμένους δεσμούς μέσα στο υπόστρωμα, ελαττώνοντας έτσι την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την εκκίνηση της αντίδρασης. Τα ένζυμα μπορούν να αυξήσουν το ρυθμό μιας αντίδρασης μέχρι και 10^{20} φορές.

Τα ένζυμα ονομάζονται είτε από το υπόστρωμα στο οποίο συνδέονται είτε από την αντίδραση που καταλύουν, με την προσθήκη της κατάληξης '-αση'. Για παράδειγμα, κυτταρινάση (cellulase) είναι το ένζυμο που καταλύει το διαχωρισμό μορίων γλυκόζης από τον πολυσακχαρίτη κυτταρίνη (cellulose) και οξυγενάση (oxygenase) είναι το ένζυμο που καταλύει τις αντιδράσεις σχηματισμού οξυγόνου. Οι σχηματισμοί των πολυπεπτιδίων που κάνουν τα ένζυμα τόσο χημικά σταθερά και τόσο εξειδικευμένα είναι επίσης ο λόγος που τα ένζυμα είναι ευαίσθητα σε μεταβολές της θερμοκρασίας και του pH. Κάτω από ακραίες συνθήκες (π.χ., πολύ υψηλές θερμοκρασίες) οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες σπάζουν γιατί καταστρέφονται οι δεσμοί οξυγόνου και τα ένζυμα καθίστανται ανενεργά.

Το συνένζυμο είναι ένα χαμηλού μοριακού βάρους μη πρωτεϊνικό μόριο το οποίο συμμετέχει σε μια ενζυμική αντίδραση μεταφέροντας ηλεκτρόνια ή δομικές ομάδες. Τα συνένζυμα συνδέονται χαλαρά με τα ένζυμα κατά τις αντιδράσεις και ένα απλό συνένζυμο μπορεί να συνδεθεί με διαφορετικά ένζυμα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Παραδείγματα συνενζύμων είναι τα NAD+/NADH και NADP+/NADPH και acetyl CoA, το οποία θα συζητηθούν αργότερα σ' αυτό το κεφάλαιο.

5.5 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Οι ζωντανοί οργανισμοί χρησιμοποιούν χημική ενέργεια μέσω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Μια οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι μια διπλή αντίδραση που περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα μόριο στο άλλο. Σε μερικές περιπτώσεις μάλιστα μεταφέρονται ολόκληρα άτομα υδρογόνου. Οξείδωση είναι η διεργασία κατά την οποία ένα άτομο ή μόριο χάνει ηλεκτρόνια και αναγωγή είναι η διεργασία κατά την οποία ένα άτομο ή μόριο λαμβάνει ηλεκτρόνια. Ένας δότης ηλεκτρονίων οξειδώνεται ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια, ενώ ένας δέκτης ηλεκτρονίων ανάγεται ανάγεται λαμβάνοντας ηλεκτρόνια. Τα δύο μόρια που εμπλέκονται καλούνται οξειδοαναγωγικό ζεύγος. Οι δέκτες ηλεκτρονίων ονομάζονται επίσης οξειδωτικά μέσα ενώ οι δότες ηλεκτρονίων ονομάζονται αναγωγικά μέσα. Για να είναι μια αντίδραση πλήρης πρέπει η οξείδωση και η αναγωγή να συμβαίνουν ταυτόχρονα.

Η τάση μιας ουσίας να δίνει ή να δέχεται ηλεκτρόνια εκφράζεται με το δυναμικό αναγωγής (E_0) και μετριέται σε volts (V). Τα δυναμικά αναγωγής αναφέρονται σε μονόδρομες αντιδράσεις οι οποίες εξ ορισμού γράφονται σαν αναγωγές. Για παράδειγμα η μονόδρομη αντίδραση για την αναγωγή του οξυγόνου είναι

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (5.8)$$

στην οποία το οξειδοαναγωγικό ζεύγος είναι $1/2O_2/H_2O$, και E_o=+0.816 V. Η μονόδρομη αντίδραση για την αναγωγή του υδρογόνου είναι

$$2H + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (5.9)$$

στην οποία το οξειδοαναγωγικό ζεύγος είναι $2H^+/H_2$ και E_o= -0.421 V.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη γράφονται έτσι ώστε το οξειδωτικό μέσο (δέκτης ηλεκτρονίων) να γράφεται αριστερά, ενώ το αναγωγικό μέσο (δότης ηλεκτρονίων) να γράφεται δεξιά. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν δύο ζευγάρια, από τα οποία το ένα εξυπηρετεί σαν δέκτης ηλεκτρονίων και το άλλο σαν δότης. Για παράδειγμα, τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη που εμπλέκονται στο σχηματισμό του νερού είναι:

1.	Ζεύγος δέκτης	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	E_o=0.814 V
2.	Ζεύγος δότης	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	E_o=-0.421 V
3.	Συνδυασμένη	$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	
4.	Δυναμικό	ΔE_o = E_o acceptor - E_o donor = 0.814 V- (-0.421 V)=1.24 V	

5.5.1 Ο ηλεκτρονιακός πύργος

Μια απλή μέθοδος για να συγκρίνουμε την ενεργότητα των αντιδράσεων είναι να φανταστούμε τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη σαν να είναι τμήματα ενός κατακόρυφου πύργου (Brock and Madigan, 1991). Τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη τοποθετούνται με το πιο αρνητικό αναγωγικό δυναμικό (δότες) στην κορυφή και καθώς κατεβαίνουμε προς τα κάτω πηγαίνουμε προς πιο θετικά αναγωγικά δυναμικά (δέκτες). Με άλλα λόγια ας φανταστούμε τα ηλεκτρόνια να πέφτουν από τον δότη, στην κορυφή του πύργου, στον δέκτη στο χαμηλότερο επίπεδο του πύργου. Τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να ταξιδέψουν προς τα πάνω στον πύργο εκτός αν πραγματοποιηθεί εισαγωγή ενέργειας. Η διαφορά στο ηλεκτρικό δυναμικό ανάμεσα στα δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη εκφράζεται σαν ΔE_o . Όσο πιο πολύ πέφτουν τα ηλεκτρόνια τόσο πιο μεγάλο είναι το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται. Αυτό σημαίνει ότι το ΔE_o είναι απ' ευθείας ανάλογο με το ΔG^o όπως φαίνεται και από την εξίσωση του Nernst

$$\Delta G^o = -nF\,\Delta E_o \qquad (5.10)$$

όπου n = αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται
F = σταθερά Faraday, 96,630 J/V
ΔE_o = E_o (ζεύγος δεκτών ηλεκτρονίων) – E_o (ζεύγος δοτών ηλεκτρονίων)

Τιμές του E_o για επιλεγμένα οξειδοαναγωγικά ζεύγη δίνονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3
Ο ηλεκτρονιακός πύργος: αναγωγικά δυναμικά στους 25°C και pH 7 για επιλεγμένα περιβαλλοντικά σημαντικά οξειδοαναγωγικά ζεύγη

Αντίδραση	E_o, V
$6CO_2 + 24H^+ + 24e^- = C_6H_{12}O_6 + 6H_2O$	-0.43
$2H^+ + 2e^- = H_2$	-0.41
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- = CH_3OH + H_2O$	-0.38
$NAD^+ + 2H^+ + 2e^- = NADH + H^+$	-0.32
$CO_2 + HCO_3^- + 8H^+ + 8e^- = CH_3COO^- + 3H_2O$	-0.29
$CO_{2(g)} + 8H^+ + 8e^- = CH_{4(g)} + 2H_2O$	-0.25
$S_{(g)} + 2H^+ + 2e^- = H_2S_{(g)}$	-0.24
$SO_4^{-2} + 9H^+ + 8e^- = HS^- + 4H_2O$	-0.22
$Pyruvate + 2H^+ + 2e^- = lactate$	-0.19
$FeOOH_{(s)} + HCO_3^- + 2H^+ + e^- = FeCO_{3(s)} + 2H_2O$	-0.05
$CH_3SOCH_3 + 2H^+ + 2e^- = CH_3SCH_3 + H_2O$	0.16
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	0.36
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$	0.42
$MnO_{2(s)} + HCO_3^- + 3H^+ + 2e^- = MnCO_{3(s)} + 2H_2O$	0.52
$CHCl_3 + H^+ + 2e^- = CH_2Cl_2 + Cl^-$	0.56
$CCl_4 + H^+ + 2e^- = CHCl_3 + Cl^-$	0.67
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- = N_2 + 6H_2O$	0.74
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0.76
$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	0.82
$CCl_3CCl_3 + 2e^- = CCl_2CCl_2 + 2Cl^-$	1.13
$2HOCl + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O$	1.18

Όσο πιο ψηλά βρίσκονται οι αντιδράσεις στον ηλεκτρονιακό πύργο, τόσο περισσότερη ενέργεια θα ελευθερωθεί. Για παράδειγμα για τα δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη $2H^+/H_2$ και $1/2O_2/H_2O$ η διαφορά δυναμικού είναι ΔE_0 =-1.24 V, όπως υπολογίζεται από τον Πίνακα 5.3. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, με δύο ηλεκτρόνια να μεταφέρονται, είναι -240 kJ/mole. Αντίστοιχα τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη $2H^+/H_2$ και NO_3^- / NO_2^- έχουν ΔE_0 = -0.84 V. Πάλι δύο ηλεκτρόνια μεταφέρονται και η ελεύθερη ενέργεια είναι ίση με −162 kJ/mole. Το οξυγόνο στον κάτω μέρος του πύργου είναι ένα ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο. Ο δότης ηλεκτρονίων σε μια βιολογική οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι η 'πηγή ενέργειας'.

5.6 Μεταφορείς ηλεκτρονίων και αποθήκευση ενέργειας

Η ροή των ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης παράγει ενέργεια. Όμως, στις αντιδράσεις όπου συμμετέχουν μικροοργανισμοί, αυτή η ροή ηλεκτρονίων δεν συμβαίνει σε ένα στάδιο όπως φαίνεται από τη συνολική αντίδραση. Σε πολλές περιπτώσεις η συνολική αντίδραση μπορεί να αντιπροσωπεύει περισσότερα από 20 ανεξάρτητα βήματα. Η διεργασία της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον αρχικό δότη μέχρι τον τελικό δέκτη πραγματοποιείται από μεταφορείς ηλεκτρονίων. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι μεταφορέων ηλεκτρονίων: αυτοί που διαχέονται ελεύθερα μέσα στο κύτταρο και αυτοί που προσκολλώνται σε ένζυμα μέσα στην κυτταρική μεμβράνη. Μεταξύ των πιο κοινών μεταφορέων ηλεκτρονίων συναντάμε τα ελεύθερα διαχεόμενα συνένζυμα NAD^+ (nicotinamide-adenine dinucleotide) και $NADP^+$ (NAD-phosphate), τα οποία είναι μεταφορείς ατόμων υδρογόνου. Το δυναμικό αναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους NAD^+/ NADH έχει μια υψηλά αρνητική τιμή, κοντά στην κορυφή του ηλεκτρονιακού πύργου, κάτι που σημαίνει ότι το NADH είναι καλός δότης ηλεκτρονίων.

Η ενέργεια που απελευθερώνεται σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση αποθηκεύεται στο κύτταρο υπό τη μορφή φωσφορικών δεσμών υψηλής ενέργειας σε ουσίες που περιέχουν φώσφορο. Όταν αυτές οι ουσίες υδρολύονται, ελευθερώνεται ενέργεια η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη πραγματοποίηση αντιδράσεων που καταναλώνουν ενέργεια. Η τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP) είναι η πιο σημαντική φωσφορική ουσία υψηλής ενέργειας στους ζωντανούς οργανισμούς. Η ελεύθερη ενέργεια της υδρόλυσης για το ATP είναι −30.6 kJ/mole (-10.2 kJ/φωσφορικό δεσμό).

5.7 Ποικιλία στις μεταβολικές διεργασίες

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, οι μικροοργανισμοί χρειάζονται τόσο πηγή άνθρακα όσο και πηγή ενέργειας για να πραγματοποιήσουν τις μεταβολικές τους διεργασίες και να αναπτυχθούν. Οι μικροοργανισμοί μπορούν

να προσλάβουν ενέργεια από τις ακόλουθες πηγές: οργανική ύλη, ανόργανη ύλη και φως. Όταν οργανικά και ανόργανα συστατικά χρησιμοποιούνται σαν πηγή ενέργειας (δότες ηλεκτρονίων), απαιτούνται δέκτες ηλεκτρονίων για να συμπληρωθεί η οξειδοαναγωγική αντίδραση που έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση χημικής ενέργειας. Το οξυγόνο είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος δέκτης ηλεκτρονίων. Επίσης, χρησιμοποιούνται και άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων όπως NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, CO_2, Fe^{3+}. Οργανικές ενώσεις που παράγονται εσωτερικά στο κύτταρο όπως το πυρουβικό οξύ (pyruvic acid) μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν δέκτες ηλεκτρονίων όταν δεν είναι διαθέσιμος ένας εξωτερικός δέκτης ηλεκτρονίων. Τα υποβαθμισμένα προϊόντα που παράγονται εκκρίνονται στον περιβάλλοντα χώρο του κυττάρου.

Οι μικροοργανισμοί έχουν μια περιορισμένη ικανότητα να χρησιμοποιούν δέκτες ηλεκτρονίων. Έτσι, μόνο ένα μικρό μέρος των οργανισμών που χρησιμοποιούν το O_2 μπορούν να χρησιμοποιήσουν επίσης και τα NO_3^-. Όταν το φως χρησιμοποιείται σαν πηγή ενέργειας, η φωτεινή ενέργεια πρέπει να μετατραπεί σε χημική για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Οι μικροοργανισμοί επίσης χρειάζονται μια πηγή ενέργειας από την οποία θα συνθέσουν νέο κυτταρικό υλικό. Η πλειονότητα των οργανισμών χρησιμοποιεί οργανικό άνθρακα για να συνθέσει κυτταρικό υλικό, αλλά μερικοί είναι ικανοί να χρησιμοποιούν διοξείδιο του άνθρακα σαν μοναδική πηγή άνθρακα.

Οι μικροβιολόγοι ονόμασαν τις μεταβολικές διεργασίες με βάση τον τύπο ενέργειας που καταναλώνουν οι μικροοργανισμοί, τον δότη ηλεκτρονίων και τον δέκτη ηλεκτρονίων που απαιτείται, καθώς και τις πηγές άνθρακα που χρησιμοποιούνται. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιείται οργανική ύλη σαν πηγή άνθρακα και οξυγόνο σαν δέκτης ηλεκτρονίων, η διεργασία χαρακτηρίζεται σαν αερόβια αναπνοή. Όταν η πηγή άνθρακα είναι ανόργανη και σαν δέκτης ηλεκτρονίων παραμένει το οξυγόνο, η διεργασία καλείται λιθότροφος μεταβολισμός. Ο συμμεταβολισμός είναι μια ειδική περίπτωση μεταβολισμού κατά την οποία η οργανική ουσία δεν χρησιμεύει απ' ευθείας σαν δότης ηλεκτρονίων ή πηγή άνθρακα. Αντί αυτού, η ουσία διασπάται τυχαία από μια ομάδα μικροοργανισμών, αλλά τα προϊόντα της αποδόμησης χρησιμεύουν σαν πηγές άνθρακα ή δότες ηλεκτρονίων για άλλα είδη ή οργανισμούς.

5.8 Μεταβολισμός Οργανικής Ύλης

Οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν την οργανική ύλη χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά μεταβολικά μονοπάτια:

1. Ζύμωση, κατά την οποία η οργανική ύλη υφίσταται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις απουσία εξωτερικού δέκτη ηλεκτρονίων
2. Αναπνοή, κατά την οποία η οργανική ύλη χρησιμοποιείται σαν δότης ηλεκτρονίων, ενώ ένα εξωγενές συστατικό χρησιμοποιείται σαν τελικός

δέκτης ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση όπου μοριακό οξυγόνο χρησιμοποιείται σαν δέκτης ηλεκτρονίων, αναφερόμαστε σε αερόβια αναπνοή. Όταν χρησιμοποιούνται άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων (όπως NO_3^- ή SO_4^{2-}), αναφερόμαστε σε αναερόβια αναπνοή.

5.8.1 Ζύμωση

Η ζύμωση είναι ένα ιδιαίτερο είδος αναγωγικής αντίδρασης όπου τα οργανικά συστατικά χρησιμοποιούνται σαν δέκτες αλλά και σαν δότες ηλεκτρονίων. Η ζύμωση μπορεί να περιγραφεί σαν ένα εσωτερικά ισορροπημένο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν οι αναγωγικές αντιδράσεις αποτελούν στην πραγματικότητα περίληψη πολλών ανεξάρτητων βημάτων. Μέσα στο ίδιο μόριο μερικά άτομα μπορεί να οξειδώνονται ενώ άλλα ανάγονται. Ένα καλό παράδειγμα είναι η ζύμωση της γλυκόζης σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Στο πιο καλά μελετημένο μεταβολικό μονοπάτι, ένα μόριο γλυκόζης με 6 άτομα άνθρακα οξειδώνεται σε δύο άτομα άνθρακα πυροσταφυλικού (pyruvic acid) οξέος. Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται με αποκαρβοξυλίωση του πυροσταφυλικού οξέος για το σχηματισμό ακεταλδεύδης. Η ακεταλδεύδη χρησιμοποιείται τότε σαν δέκτης ηλεκτρονίων για την οξείδωση του $NADH^+$ που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας.

Στη συνολική αντίδραση, που περιγράφεται από την Εξίσωση (5.11), δύο άτομα άνθρακα της γλυκόζης οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα ανάγονται για να σχηματίσουν αιθανόλη:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2 \qquad (5.11)$$

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις σε μια διεργασία ζύμωσης πραγματοποιούνται σε δύο διαδοχικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο το πατρικό συστατικό οξειδώνεται με την απώλεια ηλεκτρονίων. Στο δεύτερο στάδιο το προϊόν του πρώτου σταδίου ανάγεται. Για παράδειγμα κατά τη διεργασία παρασκευής τυριού, βακτήρια του λακτικού οξέος μπορούν και ζυμώνουν τη γλυκόζη οξειδώνοντας τη σε εστέρα του πυροσταφυλικού οξέος ($CH_3COCOOH$) και μετά ανάγοντας τον πυροσταφυλικό σε λακτικό εστέρα. Η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των διαφόρων σταδίων πραγματοποιείται με συνένζυμα όπως το NAD^+/NADH.

Επειδή οξειδώνεται μόνο ένα κλάσμα των ατόμων άνθρακα του συστατικού, μόνο ένα κλάσμα της διαθέσιμης ενέργειας ελευθερώνεται σε μια αντίδραση ζύμωσης. Η περισσότερη ενέργεια των αρχικών συστατικών παραμένει στο αναγμένο προϊόν. Για παράδειγμα, αν χρησιμοποιείται το ATP σαν μονάδα μέτρησης της ενέργειας που απελευθερώνεται και χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς, τότε σε ένα τυπικό μονοπάτι ζύμωσης γλυκόζης, παράγονται 2 μονάδες ATP. Όταν το οξυγόνο είναι ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων και η γλυκόζη οξειδώνεται πλήρως σε CO_2, παράγονται 38 μονάδες ATP. Επειδή το οργανικό συστατικό δεν οξειδώνεται πλήρως κατά τη ζύμωση και λόγω ελλιπούς αποτελεσματικότητας

στην παραγωγή ενέργειας, η ζύμωση δεν χρησιμοποιείται συχνά σε διεργασίες βιοαποκατάστασης.

5.8.2 Αναπνοή

Η αναπνοή περιλαμβάνει τη χρήση ενός εξωγενούς (εξωκυτταρικού) δέκτη ηλεκτρονίων και διαχωρίζεται σε αερόβια και αναερόβια. Οι διεργασίες που περιλαμβάνονται είναι ουσιαστικά οι ίδιες και η αλληλουχία των αντιδράσεων συνήθως διαφέρει μόνο στα τελικά στάδια. Η αερόβια αναπνοή περιλαμβάνει ευρύτερη γκάμα αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένων οξειδώσεων σημαντικών για την βιοαποκατάσταση στις οποίες μοριακό οξυγόνο ενσωματώνεται στα μόρια μέσω ενζύμων οξυγενάσης. Η αναερόβια αναπνοή πραγματοποιείται με υποχρεωτικά αναερόβιους και προαιρετικά αναερόβιους μικροοργανισμούς. Με τους προαιρετικά αναερόβιους μικροοργανισμούς, το οξυγόνο, αν υφίσταται, συνήθως χρησιμοποιείται κατά προτίμηση σαν δέκτης ηλεκτρονίων. Όταν καταναλωθεί όμως το οξυγόνο, θα χρησιμοποιηθεί ο επόμενος δέκτης ηλεκτρονίων.

Οι αντιδράσεις κατά τις οποίες ηλεκτρόνια μεταφέρονται στον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων είναι ενζυμικές. Κατά συνέπεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας περιορισμένος αριθμός συστατικών και ιόντων. Το οξυγόνο είναι γενικά ο καλύτερος δέκτης ηλεκτρονίων δηλαδή, είναι το στοιχείο που αποδίδει τη μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας σε μια ολοκληρωμένη αντίδραση. Όταν το οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο ή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ο επόμενος καλύτερος δέκτης ηλεκτρονίων είναι ο Fe^{3+} αν υφίστανται τα απαραίτητα ένζυμα, ακολουθούμενος από τα NO^{3-} και τα NO^{2-}. Τα θειικά και το διοξείδιο του άνθρακα έρχονται στη συνέχεια και αναμένεται να ελευθερώνουν λιγότερη ελεύθερη ενέργεια ανά αντίδραση για την οξείδωση του ίδιου συστατικού. Ανάμεσα στους αναερόβιους δέκτες ηλεκτρονίων τα NO^{3-} και τα NO^{2-} είναι πολύ κοινά μεταξύ των βακτηρίων του εδάφους. Ελάχιστα είδη χρησιμοποιούν Fe^{3+} ή SO_4^{2-}.

Για το ίδιο οργανικό υπόστρωμα, οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν οξυγόνο σαν οξειδωτικό μέσο παράγουν περισσότερη ενέργεια από μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν νιτρικά, θειικά ή άλλους δέκτες ηλεκτρονίων. Τα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας που απελευθερώνονται στην αερόβια αναπνοή επιτρέπουν στους αερόβιους μικροοργανισμούς να μεγαλώνουν γρηγορότερα και να επικρατούν όσο το οξυγόνο βρίσκεται σε αφθονία. Όταν το οξυγόνο εκλείψει, χρησιμοποιούνται άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων κατά σειρά με πρώτο τον πιο αποδοτικό σε ενέργεια και τελευταίο, τον λιγότερο αποδοτικό σε ενέργεια. Τα νιτρικά και τα θειικά είναι οι πιο διαδεδομένοι δέκτες ηλεκτρονίων λόγω της αφθονίας τους στη φύση. Άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων, όπως οξείδια τρισθενούς σιδήρου και μαγγανίου, παράγουν περισσότερη ελεύθερη ενέργεια ανά αντίδραση αλλά συνήθως δεν είναι προσπελάσιμα στους μικροοργανισμούς λόγω της πολύ μικρής τους διαλυτότητας. Η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα σαν δέκτη

ηλεκτρονίων από τους μεθανογόνους οργανισμούς (υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια που παράγουν μεθάνιο) είναι ιδιαίτερης σημασίας λόγω του μεθανογόνου ενζυμικού συστήματος, το οποίο είναι ικανό να αποδομεί μερικά δύσκολα συστατικά. Στη συνέχεια ακολουθεί συζήτηση της χρήσης νιτρικών και θειικών σαν δέκτες ηλεκτρονίων από διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών στην αναερόβια αναπνοή.

5.8.3 Αναπνοή με χρήση νιτρικών

Τα νιτρικά και η αμμωνία, η πιο οξειδωτική και η πιο αναγωγική μορφή του ανόργανου αζώτου, αντίστοιχα, είναι τα πιο ευρέως διαδεδομένα ανόργανα συστατικά του αζώτου στο έδαφος. Όπως αναφέρθηκε, τα νιτρικά (NO^{3-}) είναι ο πιο κοινός δέκτης ηλεκτρονίων στην αναερόβια χώνευση. Όταν ανάγονται τα νιτρικά, ανάγονται πρώτα σε NO^{2-} και μετά σε N_2O, NO και τελικά σε N_2, όλα εκ των οποίων είναι αέρια και μπορούν να απομακρυνθούν από το έδαφος. Αυτή η απώλεια αζώτου στην ατμόσφαιρα, μέσω της αναγωγής των νιτρικών, είναι γνωστή σαν απονιτροποίηση.

Η χρήση των νιτρικών σαν δεκτών ηλεκτρονίων για το σχηματισμό αέριου αζώτου είναι επίσης γνωστή σαν μη αφομοιωτική (dissimilative) αναγωγή νιτρικών. Ο ορισμός αυτός δίνεται για να γίνει διαχωρισμός από την αφομοιωτική αναγωγή των νιτρικών, τη διεργασία κατά την οποία τα νιτρικά ανάγονται σε αμμωνία και στη συνέχεια χρησιμοποιείται σαν πηγή αζώτου για την παραγωγή αμινοξέων και πρωτεϊνών που χρησιμοποιούνται για ανάπτυξη. Τα ένζυμα που συμμετέχουν στη μη αφομοιωτική αναγωγή των νιτρικών βρίσκονται κοντά σε αυτά που χρησιμοποιούνται στην αερόβια αναπνοή. Η σύνθεση της νιτρικής αναγωγάσης (reductase) δεν πραγματοποιείται παρά μόνο όταν εκλείψει το οξυγόνο. Για το λόγο αυτό η απονιτροποίηση πολύ σπάνια πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την αερόβια αναπνοή. Αντιθέτως, η αφομοιωτική αναγωγή νιτρικών μπορεί να συμβεί παρουσία οξυγόνου. Όλοι οι απονιτροποιητικοί μικροοργανισμοί είναι προαιρετικά αναερόβιοι και κατά προτίμηση χρησιμοποιούν οξυγόνο. Μόνο τα βακτήρια είναι ικανά για μη αφομοιωτική αναγωγή των νιτρικών, ενώ βακτήρια, μύκητες και φυτά μπορούν να πραγματοποιήσουν αφομοιωτική αναγωγή των νιτρικών.

5.8.4 Αναπνοή με χρήση θειικών

Τα θειικά, η πιο οξειδωτική μορφή του θείου, μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν δέκτες ηλεκτρονίων από μια εξειδικευμένη ομάδα μικροοργανισμών, τα θειο-αναγωγικά βακτήρια, για την μετατροπή τους στην πιο αναγωγική μορφή του θείου, H_2S, και σε στοιχειώδη S^0. Παρόμοια με τα νιτρικά, τα θειικά μπορούν να υφίστανται αφομοιωτική και μη αφομοιωτική αναγωγή. Στην αφομοιωτική αναγωγή, το θείο χρησιμοποιείται για τη σύνθεση κυτταρικής ύλης. Στη μη αφομοιωτική αναγωγή χρησιμοποιείται μόνο σαν δέκτης ηλεκτρονίων για την ολοκλήρωση οξειδωαναγωγικών αντιδράσεων για την παραγωγή ενέργειας. Το

παραγόμενο προϊόν, υδρόθειο, χάνεται σαν αέριο. Τα θείο-αναγωγικά βακτήρια, τα οποία είναι υποχρεωτικά αναερόβια, είναι η μόνη ομάδα μικροοργανισμών για μη αφομοιωτική αναγωγή των θειικών.

Επειδή τα θειικά είναι ασθενέστερο οξειδωτικό μέσο από το οξυγόνο ή τα νιτρικά, οι οργανισμοί που αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας τα θειικά λαμβάνουν λιγότερη ενέργεια από αυτούς που χρησιμοποιούν το οξυγόνο ή τα νιτρικά. Κατά συνέπεια οι ρυθμοί ανάπτυξης είναι χαμηλότεροι. Για ένα δότη ηλεκτρονίων, τα θείο-αναγωγικά βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν οργανικά υποστρώματα όπως άλατα του οξικού, λακτικού και πυροσταφυλικού οξέος. Μερικά μπορούν επίσης να χρησιμοποιήσουν ανόργανα, κυρίως αέριο άζωτο, οπότε και ο μεταβολισμός είναι λιθοτροφικός.

Ίσως το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αναγωγής θειικών είναι η παραγωγή υδρόθειου σε συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και η συνεπακόλουθη διάβρωση των σωληνώσεων και των συστημάτων διανομής. Μια λύση για το πρόβλημα αυτό είναι η προσθήκη νιτρικών, τα οποία δρουν σαν πιο ισχυροί δέκτες ηλεκτρονίων και ελαχιστοποιούν την παραγωγή υδρόθειου (Morton et al., 1991).

5.9 Μεταβολισμός ανόργανων συστατικών: Λιθοτροφία

Λιθότροφοι ονομάζονται οι οργανισμοί που λαμβάνουν ενέργεια από την οξείδωση ανόργανων συστατικών. Ο λιθοτροφικός μεταβολισμός σχεδόν πάντοτε συνδέεται με τη χρήση διοξειδίου του άνθρακα σαν τη μόνη πηγή άνθρακα και έτσι οι οργανισμοί είναι λιθοαυτότροφοι. Αυτές οι εξειδικευμένες ομάδες βακτηρίων είναι γνωστές από το υπόστρωμα που οξειδώνουν. Παραδείγματα αποτελούν τα υδρογονο-βακτήρια, τα θειο- βακτήρια, τα σιδηρο-βακτήρια και τα νιτροβακτήρια. Στη συνέχεια συζητιούνται εν συντομία μερικές από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται από αυτές τις ομάδες βακτηρίων.

5.9.1 Υδρογονο-βακτήρια

Τα υδρογονο-βακτήρια είναι μια σχετικά μεγάλη ομάδα οργανισμών που χρησιμοποιούν το υδρογόνο σαν πηγή ενέργειας. Στην πλειονότητά τους είναι αερόβια, δηλαδή χρησιμοποιούν το οξυγόνο σαν δέκτη ηλεκτρονίων. Πάντως, τα βακτήρια αυτά δεν εξαρτώνται αποκλειστικά στο υδρογόνο για την ανάπτυξή τους, καθώς είναι προαιρετικά λιθότροφα και απουσία υδρογόνου χρησιμοποιούν οργανικές ενώσεις σαν πηγές ενέργειας.

Όπως οι περισσότεροι λιθότροφοι οργανισμοί, τα υδρογονο-βακτήρια είναι κυρίως αυτότροφοι οργανισμοί, δηλαδή χρησιμοποιούν διοξείδιο του άνθρακα για να σχηματίσουν κυτταρικό υλικό. Όταν αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας υδρογόνο και CO_2 τα υδρογονο-βακτήρια πραγματοποιούν την ακόλουθη γενική αντίδραση:

$$6H_2 + 2O_2 + CO_2 \rightarrow CH_2O + 5H_2O \qquad (5.12)$$

όπου CH_2O είναι ο εμπειρικός τύπος για την κυτταρική ύλη, στην οποία η οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα είναι 0. Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος τύπος για τη κυτταρική μάζα $C_5H_7NO_2$ παρουσιάζει πιο στενά τη μέση κυτταρική σύσταση.

Η ικανότητα της οξείδωσης του υδρογόνου δεν είναι αποκλειστική των υδρογονο-βακτηρίων. Πολλά βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν το υδρογόνο σαν πηγή ενέργειας αλλά απαιτούν οργανικές ενώσεις για πηγή άνθρακα, δηλαδή δεν είναι αυτότροφα. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το βακτήριο *Escherichia coli*, ο οργανισμός που χρησιμοποιείται σαν δείκτης ρύπανσης του νερού από ανθρώπινα περιττώματα.

5.9.2 Θειο-βακτήρια

Τα θειο-βακτήρια χρησιμοποιούν στοιχειακό θείο (S^o), υδρόθειο (H_2S), θειοθειϊκά ($S_2O_3^{2-}$) και οργανικά σουλφίδια (R-SH) σαν πηγές ενέργειας. Όπως και τα υδρογονο-βακτήρια, τα θειο-βακτήρια είναι προαιρετικά αυτότροφα δηλαδή μπορούν και μεταβολίζουν και οργανικά συστατικά. Τα θειο-βακτήρια είναι γενικά γνωστά σαν άχρωμα θειο-βακτήρια, για να διαχωρίζονται από τα πράσινα και τα πορφυρά θειο-βακτήρια, τα οποία είναι φωτότροφα. Τα *Beggiatoa,* είναι ένα είδος θειο-βακτηρίων τα οποία δεν μπορούν να αναπτυχθούν αυτότροφα και απαιτούν οργανική ύλη σαν πηγή άνθρακα. Τα *Beggiatoa* είναι βακτήρια μεγάλου μεγέθους που απαντώνται συνήθως σε θαλάσσια και ποταμίσια ιζήματα πλούσια σε υδρόθειο.

Οι ενώσεις του θείου που οξειδώνονται πιο συχνά από τα θειο-βακτήρια είναι το υδρόθειο, το στοιχειακό θείο και τα θειοθειϊκά. Οι συνολικές αντιδράσεις οξείδωσης έχουν ως εξής:

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (5.13)$$

$$S^o + H_2O + 3/2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (5.14)$$

$$S_2O_3^{2-} + H_2O + 2O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (5.15)$$

Η οξείδωση του υδρόθειου σε θειικά συμβαίνει σε στάδια, κατά τα οποία σχηματίζεται στοιχειακό θείο. Σε μερικά βακτήρια ένα κλάσμα του θείου αποθηκεύεται μέσα στο κύτταρο για να οξειδωθεί και να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή ενέργειας όταν τελειώσουν τα αποθέματα H_2S.

Το στοιχειακό θείο είναι ιδιαίτερα αδιάλυτο. Όταν απαντάται στο εξωτερικό περιβάλλον των βακτηρίων, οι μικροοργανισμοί πρέπει να προσκολληθούν και να αναπτυχθούν πάνω στα σωματίδια του θείου. Με την προσκόλλησή τους στην επιφάνεια, τα βακτήρια μπορούν να οξειδώσουν τα άτομα του θείου καθώς

διαλυτοποιούνται με αργό ρυθμό. Καθώς οξειδώνονται μερικά άτομα, περισσότερο θείο διαλυτοποιείται. Έτσι βήμα-βήμα καταναλώνονται τα σωματίδια του θείου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η οξείδωση των ενώσεων του θείου οδηγεί στην παραγωγή ιόντων υδρογόνου σαν τελικό προϊόν, όπως φαίνεται και από τις παραπάνω αντιδράσεις. Η προσθήκη αυτή των υδρογονοκατιόντων στο διάλυμα μειώνει το pH. Έχει βρεθεί ότι τα βακτήρια του θείου ελαττώνουν το pH στο περιβάλλον τους μέχρι το 1 και εξακολουθούν να αναπτύσσονται. Χαμηλές τιμές του pH οδηγούν σε ιδιαίτερα διαβρωτικές συνθήκες.

5.10 Φωτοτροφικός μεταβολισμός

Η φωτοσύνθεση είναι η διεργασία μέσω της οποίας οι οργανισμοί μετατρέπουν την ενέργεια του φωτός σε χημική ενέργεια. Οι περισσότεροι φωτότροφοι εξαρτώνται από το διοξείδιο του άνθρακα σαν μοναδική τους πηγή ενέργειας και έτσι είναι αυτότροφοι ή φωτοαυτότροφοι. Αυτοί οι οργανισμοί έχουν έναν τύπο χλωροφύλλης, παρόμοιο με τη φωτοευαίσθητη χρωστική που απαντάται στα φυτά και στα φύκια, που τους επιτρέπει να απορροφούν το φως και να το χρησιμοποιούν σαν πηγή ενέργειας. Παραδείγματα τέτοιων οργανισμών αποτελούν τα κυανοβακτήρια και τα πορφυρά και πράσινα βακτήρια.

Κάθε ομάδα φωτοτροφικών οργανισμών έχει ένα συγκεκριμένο τύπο χλωροφύλλης γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την απορρόφηση φωτός σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Για παράδειγμα, η χλωροφύλλη α, η βασική χλωροφύλλη των φυτών, εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στα 680 και 430 nm, για το κόκκινο και το μπλε φως, αντίστοιχα. Η χλωροφύλλη των πορφυρών και πράσινων βακτηρίων έχει ελαφρώς διαφορετική δομή και γενικά καλείται βακτηριο-χλωροφύλλη. Υπάρχουν αρκετοί τύποι βακτηριο-χλωροφύλλης, καθένας από τους οποίους απορροφά σε ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος. Ένας τύπος εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση μεταξύ 720 και 780 nm, ενώ ένας άλλος τύπος εμφανίζει μέγιστο στα 850 nm και ένας άλλος στα 1020 nm. Αυτή η χρωστική ποικιλία μεταξύ των μικροοργανισμών τους επιτρέπει να συνυπάρχουν στο ίδιο φυσικό περιβάλλον.

Η ανάπτυξη των φωτοαυτοτροφικών οργανισμών εξαρτάται από δύο σετ αντιδράσεων: πρώτα, η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια υπό τη μορφή ATP και στη συνέχεια αυτή η χημική ενέργεια χρησιμοποιείται για την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα σε οργανικές ενώσεις (π.χ. κυτταρική ύλη). Η διεργασία μετατροπής του CO_2 σε οργανική ύλη είναι γνωστή σαν σταθεροποίηση (fixation) CO_2.

Η σταθεροποίηση του διοξειδίου του άνθρακα στους αυτότροφους πραγματοποιείται μέσο του κύκλου του Calvin. Ο κύκλος του Calvin είναι μια

διεργασία που καταναλώνει ενέργεια και στην οποία το CO_2 ανάγεται στην οξειδωτική κατάσταση άλλων κυτταρικών υλικών. Η ενέργεια για την αναγωγή παρέχεται από έναν εξωτερικό δότη ηλεκτρονίων όπως το υδρόθειο, το στοιχειώδες θείο, τα θειοθειϊκά, το υδρογόνο ή οργανική ύλη. Η οξείδωση του εξωτερικού δότη ηλεκτρονίων συνδέεται με την αναγωγή του NADP+ σε NADPH, που αποτελεί το συνένζυμο με τη μεγαλύτερη σημασία στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων στον κύκλο του Calvin.

5.11 Συμμεταβολισμός

Σε μερικές περιπτώσεις, οι μικροοργανισμοί είναι ικανοί να μετασχηματίζουν μια οργανική ένωση χωρίς να είναι ικανοί να χρησιμοποιήσουν αυτή την ένωση σαν θρεπτικό υπόστρωμα ή σαν πηγή ενέργειας. Σαν αποτέλεσμα, αυτοί οι μικροοργανισμοί χρειάζονται κάποιο άλλο υπόστρωμα σαν πηγή ενέργειας και άνθρακα. Αυτός ο τύπος μεταβολισμού, ο συμπτωματικός μεταβολισμός ενός μη θρεπτικού υποστρώματος, ονομάζεται συμμεταβολισμός. Σ' αυτή την περίπτωση μη θρεπτικό υπόστρωμα ορίζεται ένα οργανικό συστατικό που δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή ενέργειας αλλά ούτε σαν σημαντική πηγή θρεπτικών για την καλλιέργεια των μικροοργανισμών που αποδομεί τον επιθυμητό ρύπο. Έτσι, στο συμμεταβολισμό, οι οργανισμοί χρησιμοποιούν ένα υπόστρωμα σαν πρωταρχική πηγή ενέργειας και μεταβολίζουν ένα άλλο συστατικό χρησιμοποιώντας τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται για να αποδομήσουν το βασικό υπόστρωμα.

Ο συμμεταβολισμός έχει παρατηρηθεί στον μετασχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού σημαντικών ξενοβιοτικών ενώσεων όπως η διοξίνη, το τριχλωροαιθυλένιο (TCE) και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs). Συστήματα επεξεργασίας για συμμεταβολισμό του TCE έχουν λειτουργήσει με επιτυχία σε εργαστηριακή κλίμακα αλλά διεργασίες πραγματικής κλίμακας είτε δεν ήταν σταθερές είτε δεν ήταν ανταγωνιστικές με άλλες μορφές βιοαποκατάστασης.

5.12 Ασκήσεις

Άσκηση 1

Υπολογίστε τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για τις παρακάτω αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις παράγουν ενέργεια ή απαιτούν ενέργεια; Σε ποια κατεύθυνση οι αντιδράσεις θα γίνουν αυθόρμητα; Ποια αντίδραση είναι πιθανό να ελευθερώσει τη μεγαλύτερη ενέργεια ;

Υποθέστε pH=7 για τις αντιδράσεις a) και c) και pH=2 για την b)

a) $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

b) $4Fe^{+2} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{+3} + 2H_2O$

c) $4CO_2 + 8H_2O \rightarrow 4CH_3OH + 6O_2$

5.13 Βιβλιογραφία

Brock T.D. and Madigan M.T. (1991) *Biology of Microorganisms*, 6th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Morton R.L, Yanko W.A., Graham D.W., Arnold R.G. (1991) Relationships between metal concentrations and crown corrosion in Los Angeles county sewers. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, vol. 63, no. 5, pp.789-798.

Stanier R.Y, Ingraham M.L., Wheelis M.L. and Painter P.R. (1986) The Microbial World, 5th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Βιοαποδόμηση επιλεγμένων συστατικών

Σ' αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη βιοαποδόμηση επιλεγμένων οργανικών ενώσεων που είναι γνωστό ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στην βιοαποκατάσταση. Περισσότερες πληροφορίες όπως για την αποδομησιμότητα των ενώσεων και τα μονοπάτια της αποδόμησής τους, για τους μικροοργανισμούς που τις αποδομούν και για πιθανά προϊόντα βιο-μετασχηματισμού, είναι διαθέσιμες σε άλλες πηγές (Gibson, 1984; Rochkind et al., 1986; Pitter and Chudoba, 1990; Vogel et al., 1987; U.S. EPA, 1983). Στις ενώσεις στις οποίες στοχεύει η βιοαποκατάσταση περιλαμβάνονται πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, διαλύτες (μεθυλαιθυλκετόνη, ακετόνη, αλκοόλες, μεθυλοχλωρίδια), αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις, χλωροβενζόλιο), νίτρο- και χλωροφαινόλες, φυτοφάρμακα και χλωριωμένα αλειφατικά συστατικά (Skladany, 1992). Η βακτηριακή αποδόμηση στο εργαστήριο έχει μελετηθεί μόνο για ένα μικρό αριθμό αυτών των ενώσεων, ενώ πολύ λιγότερες μελέτες έχουν γίνει σε φυσικά οικοσυστήματα. Οι ρυθμοί βιοαποδόμησης και τα μονοπάτια βιομετασχηματισμού που ανιχνεύθηκαν στο εργαστήριο σε καλλιέργειες μικροοργανισμών δεν ανταποκρίνονται κατ' ανάγκη στις συνθήκες αποβλήτων, εδάφους ή υδατικών συστημάτων. Επιπλέον, η μελέτη των μεταβολικών μονοπατιών γενικά ανιχνεύει μόνο εκείνα τα συστατικά που εκλύονται έξω από την κυτταρική μεμβράνη και συσσωρεύονται αρκετά ώστε η μέση τιμή τους να είναι πάνω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής (Alexander, 1981).

6.1 Βιοαποδόμηση υδρογονανθράκων

Πάνω από 2 δισεκατομμύρια μετρικών τόνων πετρελαίου παράγονται κάθε χρόνο παγκοσμίως (Bartha, 1986) και μεγάλες ποσότητες προϊόντων πετρελαίου καταλήγουν να ρυπαίνουν θαλάσσια και χερσαία οικοσυστήματα. Μικρές εκκενώσεις ρουτίνας (αστικές απορροές, εκροές, χρήση πετρελαίου στους δρόμους κλπ) ευθύνονται για περισσότερο από 90% των εκλύσεων των συνολικών υδρογονανθράκων πετρελαίου. Ατυχήματα όπως καταστροφές τάνκερ, σπασίματα σωληνώσεων και εκλύσεις από πηγάδια εξόρυξης ευθύνονται για λιγότερο από 10% των συνολικών εκλύσεων. Γενικά, οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου είναι κάτι ενδιάμεσο μεταξύ υψηλά βιοαποδομήσιμων και δύσκολα αποδομήσιμων (recalcitrant) ενώσεων. Τα συστατικά του πετρελαίου έχουν εισέλθει στη βιόσφαιρα μέσο διαρροών και διαβρώσεων για εκατομμύρια χρόνια και έχουν αναπτυχθεί μεταβολικά μονοπάτια για την αποικοδόμησή τους.

Οι υδρογονάνθρακες στο ακατέργαστο πετρέλαιο ταξινομούνται σαν αλκάνια (κανονικά και ίσο-), κυκλοαλκάνια, αρωματικές ενώσεις, πολυκυκλικές αρωματικές, ασφαλτίνες και ρητίνες. Τα αλκένια γενικά δεν απαντώνται στο ακατέργαστο πετρέλαιο αλλά μπορεί να βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στα προϊόντα του διυλισμένου πετρελαίου λόγω της διεργασίας διάσπασης των υδρογονανθράκων (cracking). Μεταβολές στο μήκος της αλυσίδας, στις

διακλαδώσεις της αλυσίδας, σε εσωτερικούς συνδυασμούς και στην παρουσία οξυγόνου, αζώτου και συστατικών θείου ευθύνονται για το μεγάλο εύρος των υδρογονανθράκων του πετρελαίου. Η βιοαποδομησιμότητα αυτών των ενώσεων επηρεάζεται σημαντικά από την φυσική τους κατάσταση και τοξικότητα. Επειδή το πετρέλαιο είναι ένα τόσο πολύπλοκο μείγμα, η αποικοδόμησή του ευνοείται από ένα μεικτό πληθυσμό μικροοργανισμών με πολλές ενζυμικές δυνατότητες. Επιπλέον, η αρχική αποδόμηση των υδρογονανθράκων πετρελαίου συχνά απαιτεί την δράση ενζύμων οξυγενάσης και έτσι εξαρτάται από την παρουσία μοριακού οξυγόνου (Atlas, 1991). Επομένως, απαιτούνται αερόβιες συνθήκες για την αρχική διάσπαση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων. Σε επόμενα στάδια νιτρικά ή θειικά μπορεί να χρησιμεύσουν σαν τελικοί δέκτες ηλεκτρονίων (Bartha, 1986), αλλά κυρίως χρησιμοποιείται το οξυγόνο.

6.1.1 Αλκάνια

Τα n-αλκάνια είναι τα πιο βιοαποδομήσιμα συστατικά από τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες. Πάντως, τα κανονικά αλκάνια στην περιοχή C_5 με C_{10} είναι ανασταλτικά σε πολλούς αποδομητές υδρογονανθράκων σε υψηλές συγκεντρώσεις, γιατί σαν διαλύτες διαλύουν τις μεμβράνες των λιπιδίων. Τα αλκάνια στη περιοχή C_{20} με C_{40} είναι υδρόφοβα στερεά. Η χαμηλή διαλυτότητά τους αλληλεπιδρά στη βιοαποδόμησή τους. Στην αποδόμηση των αλκανίων, το ένζυμο μονοξυγενάση προσβάλλει την τελευταία μέθυλο- ομάδα για να σχηματίσει αλκοόλη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1 (Pitter and Chudoba, 1990). Η αλκοόλη οξειδώνεται περαιτέρω σε αλδεύδη και στη συνέχεια σε λιπαρό οξύ. Το λιπαρό οξύ αποδομείται στη συνέχεια με β-οξείδωση σε αλειφατική αλυσίδα. Γενικά, η αποδόμηση των αλκανίων παράγει προϊόντα οξείδωσης τα οποία είναι λιγότερο πτητικά από τα πατρικά συστατικά. Πάντως, τα πατρικά αλκάνια είναι πολύ πτητικά και μπορούν να απομακρυνθούν από το έδαφος μέσω απαερίωσης (stripping) υπό αερόβιες συνθήκες.

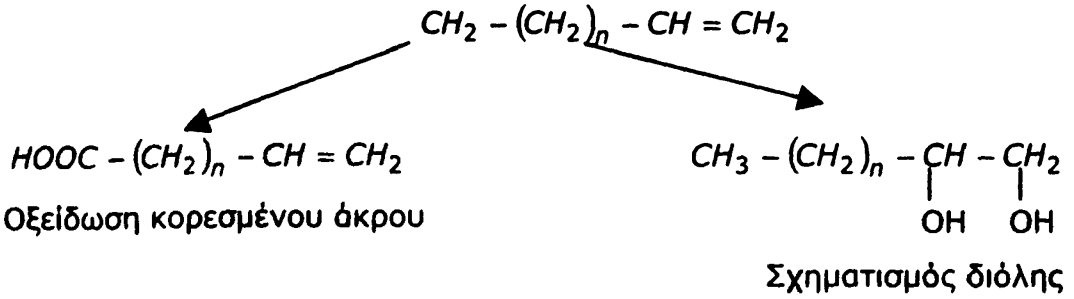
$$R-CH_2CH_3+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow R-CH_2CH_2OH \rightarrow R-CH_2CHO \rightarrow$$
$$R-CH_2COOH \rightarrow R'-CH_2COOH + CH_3COOH$$

Σχήμα 6.1 Αρχική οξείδωση αλκανίων.

6.1.2 Αλκένια

Πολύ λιγότερα είναι γνωστά για τη βιοαποδόμηση των αλκενίων σε σχέση με τα αλκάνια (Pitter and Chudoba, 1990). Η θέση του ακόρεστου δεσμού είναι ένας σημαντικός παράγοντας. Για παράδειγμα, τα αλκένια με ακόρεστο δεσμό στον πρώτο άνθρακα, αποδομούνται πιο εύκολα από τα αλκένια με εσωτερικό διπλό δεσμό. Έχουν παρατηρηθεί δύο γενικό μονοπάτια για το μεταβολισμό των 1-αλκενίων (Pitter and Chudoba, 1990; Britton, 1984). Είτε ο διπλός δεσμός

οξειδώνεται, δίνοντας μια διόλη, ή το άκρο της κορεσμένης αλυσίδας οξειδώνεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2.

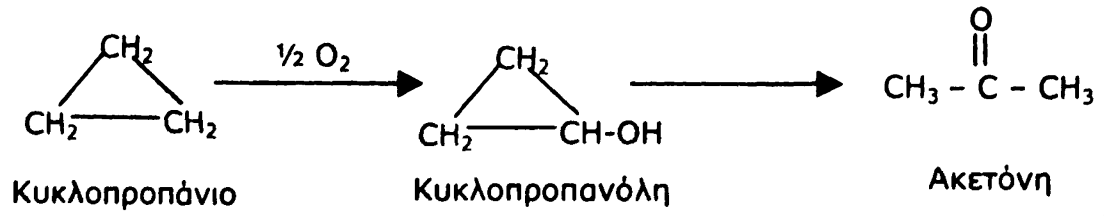


Σχήμα 6.2 Μεταβολισμός των 1-αλκανίων.

6.1.3 Κυκλοαλκάνια

Τα κυκλοαλκάνια (αλικυκλικοί υδρογονάνθρακες) είναι λιγότερο αποδομήσιμα απ' ότι οι ευθείες αλυσίδες των αλκανίων αλλά πιο αποδομήσιμα από τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) (Trudgill, 1984; Pitter and Chudoba, 1990). Η βιοαποδομησιμότητα των κυκλοαλκανίων τείνει να μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των δακτυλίων, όπως συμβαίνει και με τα PAHs. Τουλάχιστον κάποιο μέρος της ελάττωσης της βιοαποδομησιμότητας οφείλεται στην ελάττωση της διαλυτότητας. Κυκλοαλκάνια με μακριές πλευρικές αλυσίδες αποδομούνται πιο εύκολα από αυτά με μέθυλο- και αίθυλο- ομάδες. Συχνά προκαλείται σύγχυση μεταξύ των όρων αποδόμηση και ορυκτοποίηση (mineralization). Συχνά ένα σύνθετο μόριο οξειδώνεται μερικώς αλλά ένα σημαντικό ποσοστό μπορεί να ανθίσταται. Αντιστρόφως, η αλκυλίωση μπορεί να αυξήσει την διαλυτότητα και επομένως να καταστήσει τα κυκλοαλκάνια πιο διαθέσιμα για βακτηριακή αποδόμηση.

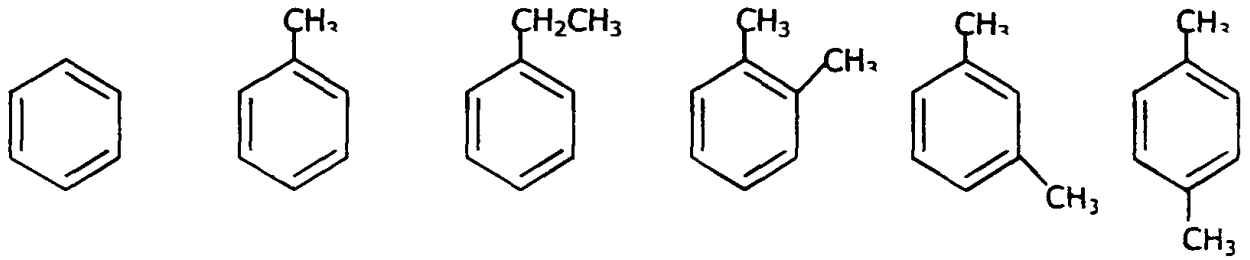
Τα κυκλοαλκάνια συνήθως αποδομούνται με επίθεση οξειδάσης για το σχηματισμό κυκλικής αλκοόλης η οποία αφυδρογόνεται σε κετόνη (Bartha, 1986) όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3. Τα αλκυλιωμένα κυκλοαλκάνια υφίστανται αρχική επίθεση στην αλκυλ-ομάδα, προκαλώντας την παραγωγή λιπαρού οξέος (Pitter and Chudoba, 1990). Γι' αυτό το λόγο οι κυκλοκετόνες και τα κυκλοαλκάνι-καρβοξυλικά οξέα είναι τα πρωταρχικά προϊόντα του μεταβολισμού των κυκλοαλκανίων.



Σχήμα 6.3 Αποδόμηση κυκλοαλκανίων.

6.1.4 Αρωματικές ενώσεις

Οι αρωματικές ενώσεις έχουν δομές που βασίζονται στο μόριο του βενζολίου (Σχήμα 6.4). Αρκετές αρωματικές ενώσεις εμφανίζονται στο πετρέλαιο, συμπεριλαμβανομένων 1-, 2-, 3-, 4- και 5-κυκλικών ενώσεων και αλκυλιωμένων αρωματικών. Οι αρωματικές ενώσεις είναι πιο σταθερές από τις άλλες κυκλικές ενώσεις λόγω της κατανομής των ηλεκτρονίων από τους π- δεσμούς. Η πιο απλή μονοαρωματική ένωση είναι το βενζόλιο. Το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλβενζόλιο και τα τρία ξυλένια (Σχήμα 6.4), που είναι γνωστά και σαν BTEXs, είναι τα πιο υδατοδιαλυτά και τα πιο κινητικά συστατικά της συμβατικής βενζίνης. Αυτά τα πτητικά οργανικά συστατικά είναι επίσης και τα πιο δυνητικά επικίνδυνα, ιδιαίτερα το βενζόλιο που είναι καρκινογόνο. Έτσι, τα BTEXs συχνά χρησιμοποιούνται σαν δείκτες ρύπανσης του εδάφους και των υπογείων νερών, ειδικά για διαρροές από υπόγειες δεξαμενές. Συχνά χρησιμοποιούνται οξυγονωτές σαν πρόσθετο στην βενζίνη για να υποβοηθούν την καύση. Αυτές οι ενώσεις αποτελούν ένα σημαντικό κλάσμα όγκου της βενζίνης, είναι αρκετά διαλυτές στο νερό και πολύ κινητικές στα υπόγεια νερά.



Βενζόλιο Τολουόλιο Αιθυλβενζόλιο όρθο-ξυλένιο μέτα-ξυλένιο πάρα-ξυλένιο

Σχήμα 6.4 Μοριακή δομή των BTEXs.

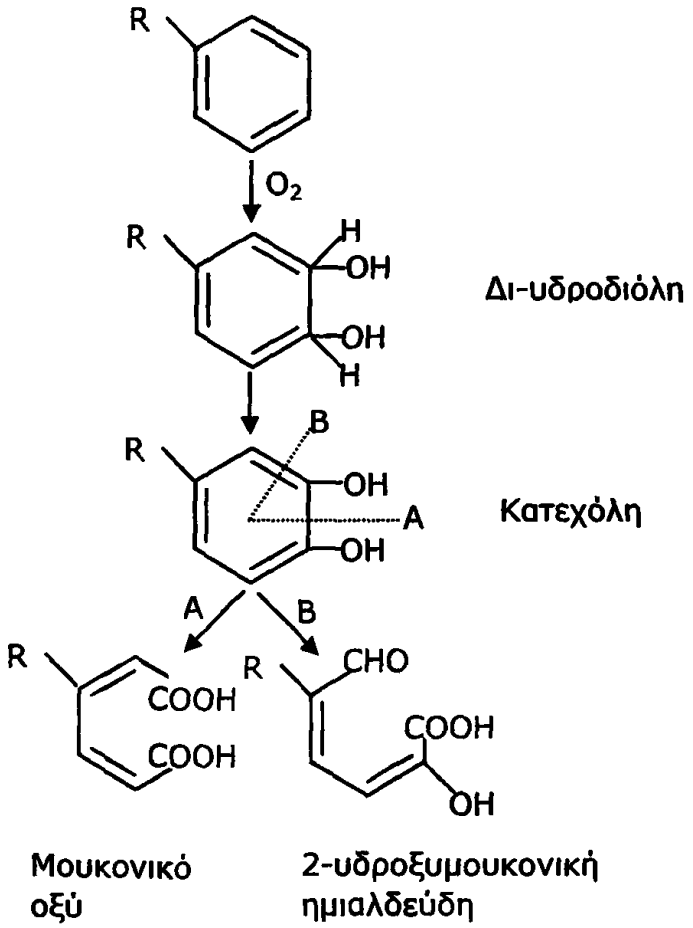
Η βιοαποδόμηση ενός αρωματικού μορίου περιλαμβάνει δύο στάδια: ενεργοποίηση του δακτυλίου και διάνοιξη του δακτυλίου. Η ενεργοποίηση περιλαμβάνει την ενσωμάτωση μοριακού οξυγόνου στο δακτύλιο, που συνεπάγεται αποκαρβοξυλίωση (dihydroxylation) του αρωματικού πυρήνα. Αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται με το ένζυμο οξυγενάση. Οι μονοοξυγενάσες, χαρακτηριστικό των μυκήτων και άλλων ευκαριωτικών καταλύουν την ενσωμάτωση ενός απλού ατόμου οξυγόνου για το σχηματισμό ενός εποξειδίου το οποίο υφίσταται (hydration) ενυδάτωση για να δώσει trans-υδροδιόλες (Cerniglia, 1984; Rochkind et al., 1986). Οι διοξυγενάσες, χαρακτηριστικό των βακτηρίων, καταλύουν την ενσωμάτωση δύο ατόμων μοριακού οξυγόνου σε ένα στάδιο για το σχηματισμό δι-υδροδιόλης (dihydrodiol). Αυτές οι αντιδράσεις των διοξυγενασών φαίνεται να συμβαίνουν σε πολλές ενώσεις, όπως: βενζόλιο, αλογονωμένα βενζόλια, τολουόλιο, p-χλωροτολουόλιο, ξυλένια, διφαινύλια, ναφθαλένιο, ανθρακένιο, φαινανθρένιο, βένζο[α]-πυρένιο και 3-μεθυλοχλωρανθρένιο (Gibson, 1988).

Οι υδροδιόλες (Σχήμα 6.5) οξειδώνονται περαιτέρω σε διαποκαρβοξυλιωμένα παράγωγα όπως οι κατεχόλες, που είναι πρόδρομοι της διάσπασης του δακτυλίου. Η κατεχόλη μπορεί να οξειδωθεί είτε μέσω του ορθο- μονοπατιού που περιλαμβάνει θραύση του δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα των υδοξυλομάδων για να δώσει μουκονικό οξύ, ή μέσο του μετα- μονοπατιού που περιλαμβάνει σπάσιμο του δεσμού μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα της υδροξυλομάδας και του διπλανού άνθρακα για το σχηματισμό 2-υδροξυμουκονικής ημιαλδεύδης (Cerniglia, 1984). Στη συνέχεια αυτά τα συστατικά αποδομούνται για να σχηματίσουν οξέα που χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς για την σύνθεση κυττάρων και παραγωγή ενέργειας.

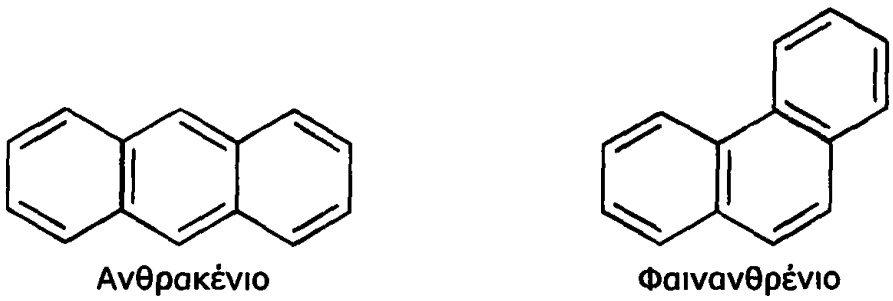
6.1.5 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) παράγονται σε βιομηχανικές διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών όπως η διύλιση πετρελαίου, η παραγωγή κάρβουνου και η συντήρηση ξύλων (Park et al., 1990) και έτσι είναι κοινοί ρύποι της βιομηχανίας και ανεξέλεγκτοι, επικίνδυνοι ρύποι. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθακες είναι τα σημαντικότερα συστατικά του κρεοζότου, ενός συστατικού, τυπικού για τη συντήρηση των ξύλων. Αυτή η κατηγορία ενώσεων που αποτελείται από 2 ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους, περιλαμβάνει 16 πολύ σημαντικούς ρύπους (McEldwoney et al., 1993; Dzomback and Luthy, 1984) μερικοί από τους οποίους θεωρούνται καρκινογόνοι. Γενικά για τους PAHs, αύξηση του μοριακού βάρους και του αριθμού των δακτυλίων ελαττώνει τη διαλυτότητα και την πτητικότητα και αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης. Ένας γενικός εμπειρικός τύπος των PAHs είναι $C_{4n+2}H_{2n+4}$, όπου n=αριθμός αρωματικών δακτυλίων. Για παράδειγμα τα PAHs με 3 αρωματικούς δακτυλίους ανθρακένιο και φαινανθρένιο, που φαίνονται στο Σχήμα 6.6, έχουν τον ίδιο εμπειρικό τύπο $C_{14}H_{10}$.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποδομούνται, ένας δακτύλιος κάθε φορά, με μηχανισμούς παρόμοιους με αυτούς που χρησιμοποιούνται για τις αρωματικές ενώσεις. Η βιοαποδομησιμότητα των PAHs τείνει να ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού των δακτυλίων και με την αύξηση του αριθμού των αλκυλο- υποκαταστατών. Τα ένζυμα που απαιτούνται για την προκαριωτική αποδόμηση των PAHs μπορεί να παρακινηθούν από την παρουσία αρωματικών ενώσεων χαμηλότερου μοριακού βάρους όπως το ναφθαλένιο (Atlas, 1991). Έτσι τα υψηλού μοριακού βάρους PAHs μπορεί να αντιστέκονται στη βακτηριακή αποδόμηση όταν δεν υπάρχουν PAHs μικρότερου μοριακού βάρους. Η αποδόμηση των PAHs από μύκητες είναι ιδιαίτερα σημαντική για το περιβάλλον γιατί μερικά από τα προϊόντα είναι τοξικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (Cerniglia, 1984). Οι Park et al. (1990) ανέφεραν αύξηση στην πτητικότητα των PAHs σαν αποτέλεσμα της βιοαποδόμησής τους σε ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους.



Σχήμα 6.5 Αποδόμηση αρωματικών ενώσεων.



Σχήμα 6.6 Τα δύο PAHs με 3 δακτυλίους, ανθρακένιο και φαιανθρένιο.

6.1.6 Ασφαλτίνες και ρητίνες

Οι ασφαλτίνες και οι ρητίνες είναι ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους που περιέχουν άζωτο, θείο και οξυγόνο. Οι ασφαλτίνες και οι περισσότερες ρητίνες, έχουν πολύπλοκες δομές αποτελούμενες από αλυσίδες υδρογονανθράκων και άζωτο, θείο καθώς και άτομα οξυγόνου που συνδέουν πολυκυκλικά αρωματικά τμήματα που περιέχουν νικέλιο και βανάδιο. Τα συστατικά σε αυτές τις δύο

ομάδες ανθίστανται στη βιοαποδόμηση λόγω της πολύ χαμηλής διαλυτότητάς τους και την παρουσία δομικών ομάδων που προστατεύονται από τις επιθέσεις των μικροοργανισμών από εκτεταμένες δομές αρωματικών δακτυλίων (Atlas, 1991). Οι ασφαλτίνες γενικά τείνουν να αυξάνονται κατά την βιοαποδόμηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων λόγω της αντίστασής τους στην αποδόμηση και της δημιουργίας τους από αντιδράσεις συμπύκνωσης. Μερικές μελέτες αναφέρουν απομάκρυνση των ασφαλτινών με συμμεταβολισμό υπό την παρουσία n-αλκανίων από C_{12} έως C_{18} (Leahy and Colwell, 1990).

6.1.7 Οξυγονωτές καυσίμων

Οι οξυγονωτές καυσίμων προστίθενται στη βενζίνη για να ενισχύσουν την ολοκλήρωση της καύσης. Οι οξυγονωτές αυξάνουν το περιεχόμενο σε οξυγόνο της βενζίνης, κάτι που συντελεί σε βελτιωμένη καύση και ελάττωση των ποσοτήτων του μονοξειδίου του άνθρακα και των άκαυστων υδρογονανθράκων που εκλύονται. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι ενώσεων οξυγονωτών που προστίθενται στην βενζίνη: αλειφατικές αλκοόλες (μεθανόλη και αιθανόλη) και αιθέρες. Οι οξυγονωτές καυσίμων άρχισαν να εμφανίζονται στις ΗΠΑ από το 1990 σε μια προσπάθεια να περιοριστούν οι εκλύσεις του CO και να περιοριστεί η ρύπανση από το όζον.

Η οξυγονωμένη βενζίνη πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 2.7% κ.β. οξυγόνο (Squillace et al., 1996). Για να ικανοποιηθούν οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις οξυγόνου χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα συστατικά (% κατ' όγκο στη βενζίνη) : μεθανόλη (CH_3OH) 5.4%, αιθανόλη (C_2H_5OH) 7.8%, μεθυλ-τερτ-βουτυλ αιθέρας [ETEBE, $C_2H_5OC(CH_3)_3$] 17.3% και τερτ-αμυλ-μεθυλ-αιθέρας [TAME, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OCH_3$] 17.3% κατ' όγκο (Feldman and Orchin, 1993). Ο πιο ευρέως διαδεδομένος μέχρι σήμερα οξυγονωτής είναι το MTBE (Mormile et al., 1994; Squillace et al., 1996). Το συστατικό αυτό παρασκευάζεται εύκολα και αναμειγνύεται καλά με τη βενζίνη. Η παραγωγή του MTBE αυξήθηκε πολύ την τελευταία δεκαετία. Το 1995 ήταν το τρίτο σε παραγωγή οργανικό χημικό στις ΗΠΑ με περίπου 8.0 εκατομμύρια kg (Kirschner, 1996).

Λόγω της διαλυτότητας, κινητικότητας και πτητικότητάς του το MBTE αποτελεί ένα δυνητικό κίνδυνο για τα υπόγεια νερά. Το MTBE είναι πιο διαλυτό στο νερό από το BTEX και έχει μια πολύ μικρότερη ικανότητα προσρόφησης (χαμηλό K_{SD}). Με βάση μετρήσεις πεδίου το MTBE κινείται στα υπόγεια νερά με την ίδια ταχύτητα που κινείται ένας παραδοσιακός δείκτης (Barker et al., 1990). Επίσης, το MTBE φαίνεται να ανθίσταται στα υπόγεια ύδατα τόσο υπό αερόβιες όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες (Barker et al., 1990; Suflita and Mormile, 1993; Mormile et al., 1994). Έρευνες στις ΗΠΑ έδειξαν ότι η ουσία αυτή προκαλεί καρκίνο στα ζώα και η EPA το έχει ταξινομήσει σαν πιθανώς καρκινογόνο συστατικό για τον άνθρωπο.

6.2 Βιοαποδόμηση αλογονωμένων αλειφατικών ενώσεων

Οι αλογονωμένες αλειφατικές ενώσεις είναι συνήθεις ρύποι των υπόγειων νερών πεδίων επικίνδυνων αποβλήτων. Σημαντικά βιομηχανικά αλογονωμένα αλειφατικά είναι τα χλωριωμένα και βρωμιωμένα αλκάνια από C_1μέχρι C_3. Τα χλωριωμένα αιθάνια και αιθίνια χρησιμοποιούνται ευρέως σαν διαλυτές σε καθαριστικά, στο στεγνό καθάρισμα και στην βιομηχανία παρασκευής ημιαγωγών (Vogel et al., 1987). Τα βρωμιωμένα συστατικά χρησιμοποιούνται σαν ζιζανιοκτόνα (αιθυλεν-διβρωμίδιο ή EDB και διβρωμοχλωροπροπάνιο ή DBCP) και αλογονωμένα μεθάνια ($CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ και $CHBr_3$) σχηματίζονται κατά την απολύμανση του νερού. Τα αλογονωμένα συστατικά είναι πιο ανθεκτικά στις βακτηριακές επιθέσεις και τείνουν να παραμένουν στο περιβάλλον. Τα αλογονωμένα άτομα πάνω στα μόρια αυξάνουν την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα και οι αερόβιες διεργασίες είναι ενεργητικά λιγότερο πιθανές για υψηλά αλογονωμένα συστατικά. Διάφορες φυσικοχημικές μέθοδοι όπως απαερίωση (stripping) και προσρόφηση είναι συχνά πιο αποτελεσματικές και αξιόπιστες απ' ό,τι η βιοαποδόμηση για αλογονωμένα συστατικά, λόγω των χαμηλών ρυθμών αποδόμησης.

Οι οργανικές ενώσεις γενικά δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων. Λόγω όμως της ηλεκτραρνητικότητας των αλογονούχων υποκαταστατών, τα πολυαλογονωμένα συστατικά μπορούν να δρουν σαν δέκτες ηλεκτρονίων σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Επομένως, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των αλογόνων στο μόριο, τόσο λιγότερο βιοαποδομήσιμο θα είναι το συστατικό σε αερόβια συστήματα ενώ θα καθίσταται πιο πολύ αποδομήσιμο σε αναερόβια συστήματα. Ο ρυθμός βιοαποδόμησης εξαρτάται επίσης από τον τύπο του αλογόνου στο συστατικό. Τα αλογόνα μπορούν να ταξινομηθούν με φθίνουσες ηλεκτραρνητικότητες ως εξής: F, Cl, Br, I. Έτσι, το βρώμιο που είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το χλώριο, αντικαθίσταται πιο εύκολα. Ο συμμεταβολισμός παίζει επίσης ένα σημαντικό ρόλο στους βιομετασχηματισμούς των αλογονωμένων συστατικών. Για παράδειγμα το τριχλωροαιθένιο (TCE) αποδομείται σαν αποτελέσμα συμμεταβολισμού από μεθανότροφους (Alvarez-Cohen and McCarty, 1991) αποδομητές αρωματικών ενώσεων (Folsom et al., 1990) ή μικροοργανισμούς που οξειδώνουν τα αμμωνιακά (Vannelli et al., 1989) μέσο της δράσης ενζύμων μονοοξυγενάσης ή διοξυγενάσης.

Οι βακτηριακές αντιδράσεις των χλωριωμένων αλειφατικών συστατικών περιλαμβάνουν υποκαταστάσεις, οξειδώσεις και αναγωγές (Pitter and Chudoba, 1990). Η αποαλογόνωση του μορίου είναι συχνά το πρώτο βήμα με συστατικά που περιέχουν μια μικρή αλκυλ-αλυσίδα. Όταν η αλκυλ-αλυσίδα είναι μακριά, το αλογόνο δεν επηρεάζει την οξείδωση του ακραίου ατόμου άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση η οξείδωση της μεθυλομάδας είναι το πρώτο βήμα οδηγώντας σε μια αλογονωμένη αλειφατική αλκοόλη. Στις αντιδράσεις αντικατάστασης, το αλογόνο αντικαθίσταται από μια υδοξυλομάδα:

$$R - X + H_2O \rightarrow R - OH + HX$$

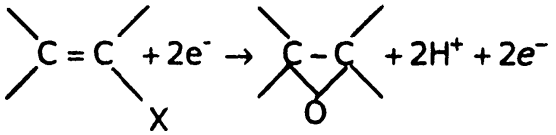
Για παράδειγμα η αποαλογόνωση του διχλωρομεθανίου:

$$CH_2Cl_2 + H_2O \rightarrow [HOCH_2Cl] + HCl \rightarrow HCHO + 2H^+ + 2Cl^-$$

Ενδιάμεσα προϊόντα της υδρόλυσης του διχλωρομεθανίου και 1,2-διχλωροαιθανίου είναι φορμαλδεΰδη, 2-χλωροαιθανόλη και 1,2-αιθανοδιόλη (Pitter and Chudoba, 1990). Σε μεικτές καλλιέργειες αυτές οι ενώσεις αποδομούνται περαιτέρω σε διοξείδιο του άνθρακα. Η οξείδωση με άλφα-υδροξυλίωση είναι επίσης πιθανός μηχανισμός, αλλά λιγότερο πιθανός:

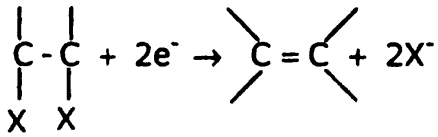
$$R - CH_2 - X + H_2O \rightarrow RCH(OH) - X + 2H^+ + 2Cl^-$$

Η αερόβια αποδόμηση των χλωριωμένων αιθανίων γίνεται με εποξείδωση. Τα εποξείδια υδρολύονται περαιτέρω σε διοξείδιο και HCl.



Ο τρίτος τύπος αντίδρασης, η αναγωγική αποαλογόνωση, συμβαίνει σε αναερόβια περιβάλλοντα. Είτε ένα αλογόνο αντικαθίσταται από ένα άτομο άνθρακα ή δύο άτομα αλογόνου απομακρύνονται δίνοντας χώρο για ένα διπλό δεσμό:

$$R - X + H^+ + 2e^- \rightarrow RH + X^-$$



Η τελευταία αντίδραση μπορεί να συμβεί είτε σε αερόβια είτε σε αναερόβια περιβάλλοντα. Στην περίπτωση των PCE και TCE, η αναγωγική αποαλογόνωση συντελεί στο σχηματισμό βυνιλιδενίου και βυνυλ-χλωριδίου (Freedman and Gossett, 1989) τα οποία είναι επίσης καρκινογόνα και πιο πτητικά από τα πατρικά συστατικά.

6.3 Βιοαποδόμηση αλογονωμένων αρωματικών ενώσεων

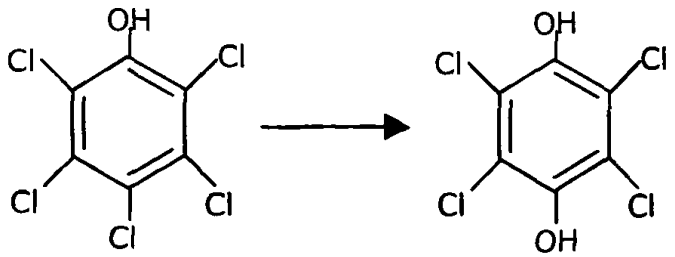
Οι αλογονωμένες αρωματικές ενώσεις είναι επίσης σημαντικοί ρύποι του εδάφους, των υπόγειων νερών και των πεδίων επικίνδυνων αποβλήτων. Σημαντικές βιομηχανικές αλογονωμένες ενώσεις είναι διαλύτες, λιπαντικά, ζιζανιοκτόνα (όπως DDT, 2,4-D, 2,4,5-T), πλαστικοποιητές, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), τα οποία χρησιμοποιούνται σαν μονωτικά στους ηλεκτρικούς

μετασχηματιστές και πυκνωτές και συντηρητικά ξύλων (Reineke and Knackmuss, 1988; Rochkind et al., 1986). Τόσο η θέση όσο και ο αριθμός των αλογόνων επηρεάζουν σημαντικά την βιοαποδομησιμότητα των αλογονωμένων αρωματικών συστατικών. Επίσης, όσο πιο πολλά αλογόνα έχει η ένωση τόσο πιο εύκολα υφίσταται αναγωγική αποαλογόνωση σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Η βιοαποδόμηση των αλογονωμένων αρωματικών ενώσεων μπορεί να επιτευχθεί με αποαλογόνωση του δακτυλίου με οξείδωση, αναγωγή ή υποκατάσταση. Όμως η διάσπαση του δεσμού μπορεί να προηγηθεί της αποαλογόνωση, παράγοντας αλογονωμένες αλειφατικές ενώσεις.

Οι αλοαρωματικές ενώσεις όπως χλωροφαινόξυ-φυτοφάρμακα (herbicides) και τα χλωροβενζόλια συχνά αποδομούνται με οξείδωση σε αλοκατεχόλες μέσο χλωροφαινόλης και συνεχόμενο σπάσιμο του δακτυλίου. Η αποαλογόνωση μπορεί να συμβεί τυχαία μετά το σπάσιμο του αρωματικού δακτυλίου (Reinke and Knackmuss, 1988).

Η αναγωγική αποαλογόνωση φαίνεται να συμβαίνει κάτω από μεθανογόνες συνθήκες για χλωριωμένους εστέρες του βενζοϊκού οξέος, PCBs, PCP κλπ. Το αποτέλεσμα αυτών των μετασχηματισμών είναι προϊόντα που περιέχουν λιγότερα χλώρια από τα πατρικά συστατικά. Τα συστατικά αυτά δεν μπορούν να αποδομηθούν περαιτέρω υπό αναερόβιες συνθήκες αλλά μπορούν να οξειδωθούν υπό αερόβιες συνθήκες.

Αντικατάσταση του αλογόνου από υδροξυλομάδες έχει παρατηρηθεί για το PCP (Reineke and Knackmuss, 1988) όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.7. Το προϊόν από την αποδόμηση του PCP είναι η τέτραχλωρο-p-υδροκινόνη, η οποία μπορεί να αποδομηθεί μόνο κάτω από αναερόβιες συνθήκες.



Σχήμα 6.7 Υδρόλυση της πενταχλωρο-φαινόλης

6.4 Περίληψη

Οι βιομετασχηματισμοί των οργανικών ενώσεων μπορούν να επιδράσουν τόσο την τοξικότητα όσο και τη πτητικότητά τους. Η βιοαποδόμηση και η εξαέρωση είναι ανταγωνιστικοί μηχανισμοί και όσο πιο αποδομήσιμο είναι ένα συστατικό, τόσο πιο πιθανό είναι να αποδομηθεί πριν εξαερωθεί. Σε κάθε περίπτωση πάντως τα υψηλά πτητικά πατρικά συστατικά πρέπει να απομακρυνθούν από το έδαφος με απαερίωση υπό σταθερές συνθήκες αν και είναι ιδιαίτερα βιοαποδομήσιμα. Μερικά χημικά μετασχηματίζονται σε προϊόντα που είναι πιο αποδομήσιμα από τα μητρικά συστατικά και έτσι έχουν μικρό χρόνο ζωής στο περιβάλλον. Μερικά άλλα όμως μετασχηματίζονται σε συστατικά που ανθίστανται περισσότερο στην αποδόμηση απ' ό,τι τα μητρικά συστατικά.

Γενικά, οι αερόβιοι μετασχηματισμοί, όπως η αποδόμηση των αλκανίων σε λιπαρά οξέα ή μιας αρωματικής ένωσης σε κατεχόλη, προσθέτουν οξυγόνο στο συστατικό, καθιστώντας έτσι τα παραγόμενα προϊόντα λιγότερο πτητικά, πιο διαλυτά και πιο αποδομήσιμα. Όμως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορεί να αποδομούνται σε πιο πτητικά συστατικά σαν αποτέλεσμα της διάσπασης των αρωματικών δακτυλίων και το σχηματισμό ενώσεων μικρότερου μοριακού βάρους. Αυτό μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντικό στον μεταβολισμό των PAHs από μύκητες όπου εξωκυτταρικά ένζυμα χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση των αρωματικών δακτυλίων. Οι διεργασίες μετασχηματισμού που καθιστούν τις ενώσεις πιο διαλυτές ελαττώνουν την προσρόφησή τους στις επιφάνειες και διευκολύνουν την απαερίωσή τους από την υγρή φάση.

Μερικοί αναερόβιοι μετασχηματισμοί καθιστούν τις ενώσεις πιο πτητικές. Παραδείγματα αυτών των διεργασιών αποτελούν οι αναγωγικές αποχλωριώσεις του TCE σε διχλωροαιθένιο και βινυλοχλωρίδιο ή οι αντιδράσεις μετατροπής του 1,2-διχλωροαιθανίου σε αιθένιο. Αν αυτά τα συστατικά παραμείνουν υπό αναερόβιες συνθήκες στο χώμα τότε θα διαχυθούν αργά σε αερόβιες ζώνες ή πιθανότατα στην ατμόσφαιρα. Για τις περιπτώσεις αυτές έχουν προταθεί κάποια σχήματα βιοαποδόμησης που μπορούν και εναλλάσσονται μεταξύ αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών. Σε αυτά τα συστήματα επεξεργασίας η αναγωγική αποαλογόνωση ακολουθείται από αερισμό και η ανάμειξη αυξάνει την πτητικότητα των συστατικών που δημιουργήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο.

6.5 Βιβλιογραφία

Alexander M. (1981) Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*, vol. 211, Jan. 9.

Alvarez-Cohen L. and McCarty P.L. (1991) Effects of toxicity, aeration and reductant supply on trichloroethene transformation by a mixed methanotrophic culture. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 57, no. 1, pp. 228-235.

Atlas R.M. (1991) Microbial hydrocarbon deagradation-bioremediation of oil spills. Journal of Chemical Technical Biotechnol., vol. 52, pp. 149-156.

Barker J.F, Hubbard E. and Lemon L.A. (1990) The influence of methanol and MTBE on the fate of persistence of monoaromatic hydrocarbons in groundwater. *Proceedings of Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater Prevention, Detection, and Restoration*, Oct. 31-Nov. 2, 1990, American Petroleum Institute and Association of Ground Water Scientists and Engineers, Houston, Texas, pp. 113-127.

Bartha R. (1986) Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation. *Microbial Ecology*, vol. 12, pp. 155-172.

Britton L.N. (1984) Microbial Degradation of Aliphatic Hydrocarbons, in D.T. Gibson, (ed.) *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Marcel Dekker, New York, pp. 89-130.

Cerniglia C.E. (1984) Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Advances in Applied Microbiology*, vol. 30, pp.31-69.

Dzomback D.A. and Luthy R.G. (1984) Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *Soil Science*, vol. 137 (5), pp. 292-308.

Feldman J. and Orchin M. (1993) Determination of methyl tert butyl ether (MTBE) in gasoline. *Analytical Letters*, vol. 26(2), pp.357-365.

Folson B.R., Chapman P.J. and Pritchard P.H. (1990) Phenol and trichloroethene degradation by *Pseudomonas cepacia* G4: Kinetics and interactions between substrates. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 56, no. 1, pp. 1279-1285.

Freedman D.L. and Gossert J.M (1989) Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethene to ethylene under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 55, no. 9, pp. 2144-2151.

Gibson D. T. (Ed.) (1984) *Microbial degradation of organic compounds*, Marcel Dekker, New York.

Gibson D. T. (1988) Microbial metabolism of aromatic hydrocarbons and the carbon cycle, in *Microbial metabolism and carbon cycle*, Hagedorn, S. R., Handson R. S., and Kunz D. A. (eds), Harwood Academic Publishers.

Kirschner E.M. (1996) Growth of top 50 chemicals slowed in 1995 from very high 1994 rate. Chemical & Engineering News, vol. 74 (15), pp. 16-22.

McEldowney S., Hardman D.J. and Waite S. (1993) *Pollution: Ecology and Biotreatment*, Longman Scientific and Technical, England.

Mormile M.R., Liu S. and Sulfita J.M. (1994) Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: Extrapolation of information to multiple sites and redox conditions. *Environmental Science and Technology*, vol. 28, pp. 1727-1732.

Park K.S., Sims C.R. and Dupont R.R. (1990) Transformation of PAHs in soil systems. Journal of Environmental Engineering, vol. 116, no. 3, pp. 632-640.

Pitter P. and Chudoba J. (1990) Biodegrability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press, Boca Raton, FL.

Reineke W. and Knackmuss H. J. (1988) Microbial degradation of haloaromatics. Annual review of microbiology, Ornston L.N., Balows A., and Baumann P. (eds.), Annual Reviews, Palo Alto, CA.

Rochkind M.L., Blackburn J. and Sayler G.S. (1986) *Microbial decomposition of chlorinated aromatic compounds*. EPA/600/2-86/090.

Skladany G.J. (1992) Overview of bioremediation, in *bioremediation: the state of practice in hazardous waste remediation operations*, a live satelite seminar, sponsored by AWMA and HWAC, Jan. 9.

Squillace P.J., Zogorski J.S., Wilber W.G. and Price C.V. (1996) Preliminary assessment of the occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United States. *Environmental Science and Technology*, vol. 30, pp. 1721-1730.

Sulfita J.M. and Mormile M.R. (1993) Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in terrestrial subsurface. Environmental Science and Technology, vol. 27, pp. 976-978.

Trudgill P.W. (1984) Microbial degradation of the alycyclic ring: structural relationships and metabolic pathways, in D.T. Gibson, (ed.) *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Marcel Dekker, New York, pp. 131-180.

U.S. Environmental Protection Agency (1983) EPA guide for identifying clean up alternatives at hazardous waste sites and spills: biological treatment, EPA 600/3-83/063.

Vannelli T.M., Logan M., Arciero D.M. and Hooper A.B. (1989) Degradation of halogenated aliphatic compounds by the ammonium oxidizing bacterium Nitrosomonas europea. Applied and Environmental Microbiology, vol. 56, pp. 1169-1171.

Vogel T.M., Criddle C.S. and McCarty P.L. (1987) Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science and Technology*, vol. 21, no. 8, pp. 722-736.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Επιτόπια επεξεργασία

7.1 Εισαγωγή

Η επιτόπια (*in situ*) επεξεργασία είναι γενικά η πιο επιθυμητή προσέγγιση για την αποκατάσταση τόσο ρυπασμένων υπόγειων νερών όσο και ρυπασμένου εδάφους γιατί δεν απαιτείται εκσκαφή και διάθεση των ρυπασμένων υλικών. Στις περισσότερες περιπτώσεις το συνολικό κόστος είναι μικρότερο χρησιμοποιώντας μεθόδους *in situ* επεξεργασίας σε σύγκριση με μεθόδους που απαιτούν εκσκαφή και επεξεργασία. Σε ειδικές περιπτώσεις μπορεί να μην υπάρχει σημαντική διαφορά στο κόστος των δύο μεθόδων, αλλά σχετικά θέματα όπως διακοπή εργασιών, ενόχληση, αποκοπή της περιοχής και η επίδραση της διεργασίας στην κοινή γνώμη είναι μερικοί σημαντικοί παράγοντες για την επιλογή της μεθόδου. Η επιτόπια επεξεργασία εμφανίζει μερικά σημαντικά γηγενή μειονεκτήματα σε σχέση με τις μεθόδους εκσκαφής και επίγειας επεξεργασίας. Σε αυτά περιλαμβάνονται η δυσκολία για παροχέτευση οξυγόνου και θρεπτικών στις περιοχές αντίδρασης στο υπέδαφος, η δυσκολία προσδιορισμού της επεξεργασίας που έχει λάβει χώρα, οι σχετικά αργοί ρυθμοί της επεξεργασίας και η τάση για εξάπλωση της ρύπανσης σε νέες περιοχές.

Η επιτόπια επεξεργασία ρυπασμένων ταμιευτήρων νερού (aquifer) πραγματοποιείται με διαφορετικό τρόπο από την επεξεργασία της ακόρεστης ζώνης στο υπέδαφος λόγω της συγκέντρωσης οξυγόνου και των περιορισμών στη μεταφορά που υφίστανται στους ταμιευτήρες. Η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό είναι μικρή και συνήθως ελέγχεται από το νόμο ισορροπίας του Henry με τον περιβάλλοντα αέρα. Τυπικές συγκεντρώσεις οξυγόνου στα υπόγεια νερά είναι κάτω από 8 mg/L. Οι πιο ρηχοί ταμιευτήρες εμφανίζουν συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου μεταξύ 4 και 7 mg/L. Η αερόβια αποικοδόμηση είναι η βασική μέθοδος βιοαποκατάστασης και η χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου που απαντάται στους ταμιευτήρες αναγκαστικά περιορίζει το ρυθμό και την έκταση της αποκατάστασης εκτός αν οξυγόνο ή ένας εναλλακτικός δέκτης ηλεκτρονίων προστίθεται σε συνεχή βάση.

Τα θρεπτικά συνήθως υπάρχουν σε συγκεντρώσεις μικρότερες από τις συγκεντρώσεις της απαιτούμενης στοιχειομετρίας τόσο στους ταμιευτήρες όσο και στην ακόρεστη ζώνη στο υπέδαφος. Το θρεπτικό που κυρίως περιορίζει τη βακτηριακή ανάπτυξη και επομένως τη βακτηριακή αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων, είναι το άζωτο. Η διαλυτότητα όμως του αζώτου στο νερό υπό τη μορφή NH_4^+ και NO_3^- είναι μεγάλη έτσι μπορούν να προστεθούν σχετικά μεγάλες ποσότητες χωρίς να είναι παρεμποδιστικές για τη βακτηριακή ανάπτυξη και αναπνοή. Επιπλέον, τα νιτρικά μπορούν να προστεθούν σαν δέκτης ηλεκτρονίων αλλά και σαν θρεπτικό συστατικό. Λόγω όμως ότι δεν είναι ικανοί όλοι οι μικροοργανισμοί του εδάφους να χρησιμοποιούν τα νιτρικά για την αναπνοή τους, το εύρος των ρύπων που αποδομούνται με χρήση νιτρικών για την αναπνοή

είναι περιορισμένο σε σχέση με τους ρύπους που αποδομούνται με χρήση οξυγόνου για αναπνοή. Τέλος, μερικές αντιδράσεις όπως η διάνοιξη των αρωματικών δακτυλίων δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν χωρίς την παρουσία μοριακού οξυγόνου.

7.2 *In situ* αποκατάσταση ταμιευτήρων

Η *in situ* αποκατάσταση των ταμιευτήρων προϋποθέτει ότι οξυγόνο, θρεπτικά και μερικές φορές συγκεκριμένα βακτήρια μπορούν να μεταφερθούν μέσα από τη ρυπασμένη περιοχή. Τρεις μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την προσθήκη των απαραίτητων συστατικών: α)διήθηση των υλικών μέσα στον ταμιευτήρα, β) άντληση, επεξεργασία και ανακυκλοφορία και γ) παροχή αέρα.

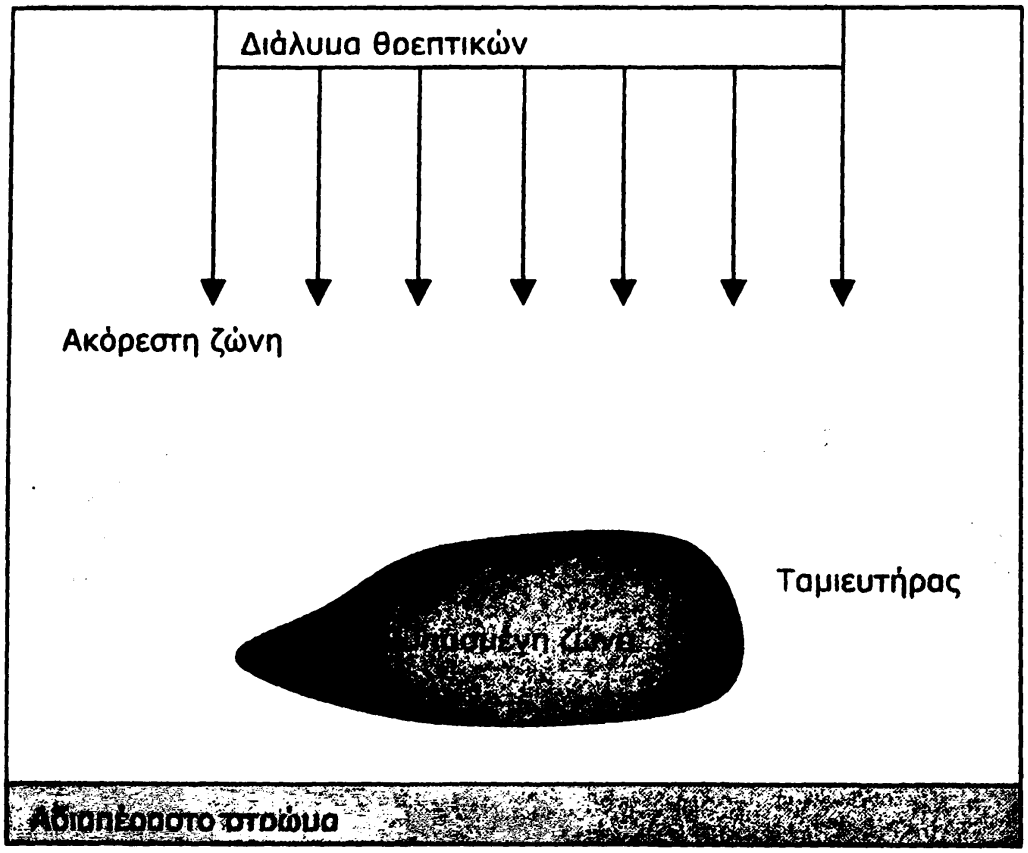
7.2.1 Διήθηση

Στη διήθηση, τα θρεπτικά που είναι απαραίτητα για τη βιοαποδόμηση προστίθενται με τη μορφή διαλύματος στην επιφάνεια του εδάφους και αφήνονται να ρέουν μέσω της ακόρεστης ζώνης μέχρι την κορυφή του ταμιευτήρα (Σχήμα 7.1).

Η προσθήκη θρεπτικών περιορίζεται στους ρηχούς ταμιευτήρες λόγω του χρόνου που απαιτείται να φτάσουν τα υλικά στην ρυπασμένη ζώνη. Το οξυγόνο δεν μπορεί να προστεθεί με διήθηση λόγω της περιορισμένης ποσότητας που μπορεί να διαλυτοποιηθεί στο νερό και την επαφή του υγρού με αέρα στην ακόρεστη ζώνη. Εξειδικευμένα βακτήρια θα μπορούσαν ίσως να προστεθούν με διήθηση αλλά απώλειες κατά τη μεταφορά θα καθιστούσαν αυτή την προσθήκη ανέφικτη. Συνήθως τα θρεπτικά προστίθενται υπό τη μορφή διαλύματος σε μια ξεχωριστή λιμνούλα ή σε μια σειρά κυττάρων μικρού βάθους και το διάλυμα των θρεπτικών αφήνεται να διαρρεύσει μέσα στο χώμα. Υποτίθεται ότι επικρατεί κατακόρυφη ροή μεταφορά μέσα στο έδαφος.

Η διαθεσιμότητα του οξυγόνου περιορίζει το ρυθμό αποκατάστασης του ταμιευτήρα στα συστήματα διήθησης. Εάν η μόνη πηγή οξυγόνου είναι η διάχυση από την επιφάνεια του φρεατίου, η διεργασία της βιοοξείδωσης θα είναι πολύ αργή. Η προσθήκη θρεπτικών μπορεί να ευνοήσει την ανάπτυξη προαιρετικά ή υποχρεωτικά αναερόβιων μικροοργανισμών. Τα προϊόντα της ζύμωσης είναι συνήθως πιο κινητικά από τα αρχικά συστατικά και σαν αποτέλεσμα των αναερόβιων συνθηκών παρατηρείται εξάπλωση της ρυπασμένης ζώνης. Η προσθήκη νιτρικών σαν πηγή αζώτου και σαν δέκτη ηλεκτρονίων φαίνεται ελκυστική, αλλά ο αριθμός των ρύπων που αποδομούνται με αναπνοή μέσω νιτρικών είναι περιορισμένος. Ένας σημαντικός αριθμός ρύπων, κυρίως αλκάνια και αρωματικές ενώσεις, δεν αποδομούνται απουσία οξυγόνου γιατί τα

περισσότερα μεταβολικά μονοπάτια απαιτούν οξυγόνο στο αρχικό βήμα. Πάντως τα νιτρικά μπορούν να προστίθενται όπου είναι δυνατό.



Σχήμα 7.1 Διήθηση θρεπτικών μέσα στον ταμιευτήρα.

7.2.2 Άντληση, επεξεργασία και επαναφορά

Άντληση, επεξεργασία και έγχυση είναι ένας συνδυασμός άντλησης και επεξεργασίας εκτός πεδίου (ex situ) και έγχυσης οξυγόνου και θρεπτικών για επιτόπια (*in situ*) επεξεργασία (Σχήμα 7.2). Στην αποκατάσταση με άντληση και επεξεργασία, το ρυπασμένο νερό αντλείται από τη ρυπασμένη ζώνη και απορρίπτεται σε ένα δημοτικό σταθμό επεξεργασίας λυμάτων, σε έναν υδάτινο αποδέκτη ή σε μια χωματερή. Η έγχυση νερού στο οποίο έχουν προστεθεί οξυγόνο, άζωτο και μερικές φορές βακτήρια είναι μια μέθοδος με την οποία μια συνεχής παροχή αυτών των υλικών διοχετεύεται στην ρυπασμένη ζώνη. Οι υδρόφοβοι ρύποι είναι γενικά δύσκολο να μετακινηθούν με μεθόδους άντλησης και επεξεργασίας. Η έγχυση θρεπτικών και οξυγόνου στη ρυπασμένη ζώνη επιτρέπει την ανάπτυξη επιτόπιας βιοαποδόμησης και αυξάνει σημαντικά το ρυθμό αποκατάστασης του ταμιευτήρα. Συνδυασμός των μεθόδων άντλησης και επεξεργασίας και έγχυσης οξυγόνου και θρεπτικών συντελεί στην ανάπτυξη μιας ζώνης αντίδρασης μέσα στον ταμιευτήρα.

Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ή νιτρικά, μπορούν να προστεθούν σαν πηγή δεκτών ηλεκτρονίων αντί για ατμοσφαιρικό οξυγόνο ή καθαρό οξυγόνο. Στην πράξη έχει εφαρμοστεί πολύ περισσότερο το υπεροξείδιο του υδρογόνου από τα νιτρικά και γι' αυτό θεωρείται η συνήθης διαδικασία. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου διασπάται σε μοριακό οξυγόνο και νερό σε μια αντίδραση που καταλύεται από το ένζυμο κατυλάση (catylase).

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (7.1)$$

Το οξυγόνο που παρέχεται με προσθήκη H_2O_2 είναι 0.47 g/g. Προσθήκη H_2O_2 σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 100 mg/L μπορεί να είναι τοξικές.

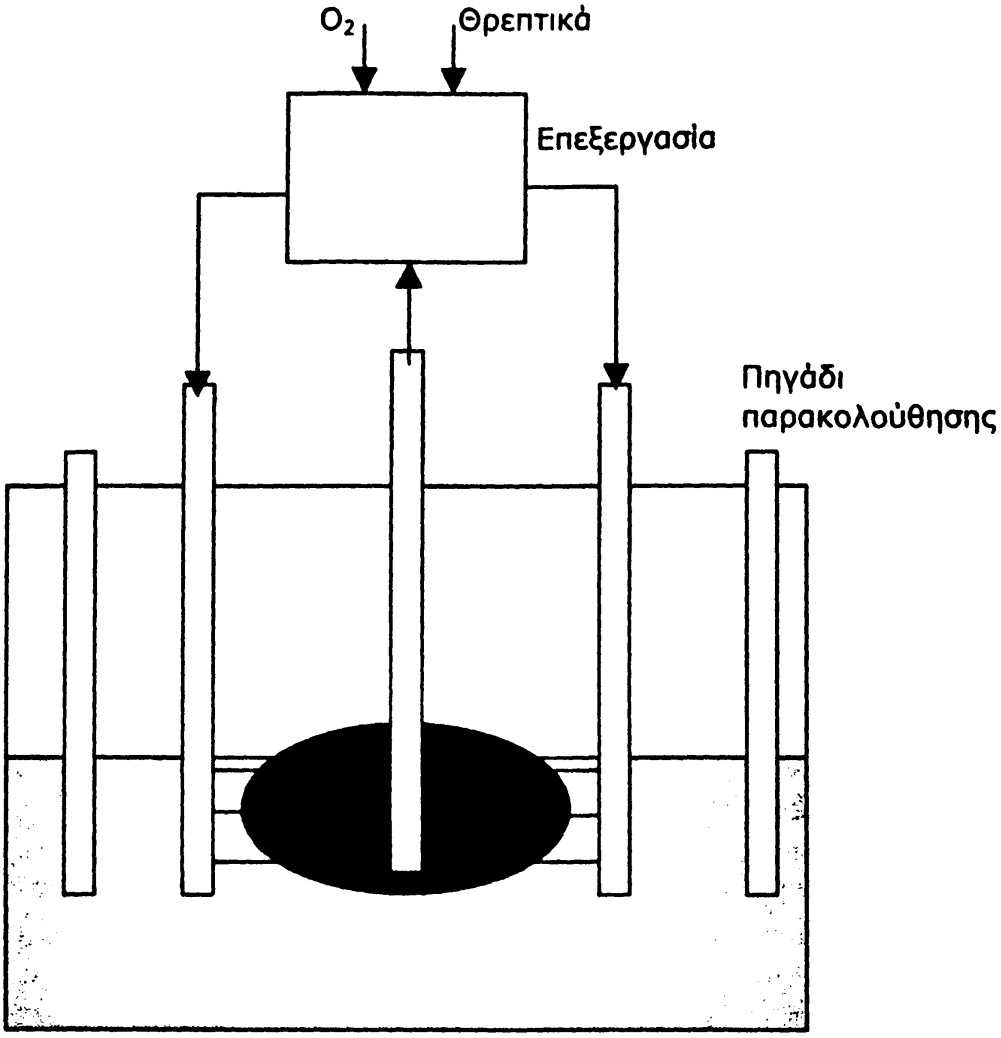
Αρχές σχεδιασμού

Βασικούς παράγοντες κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος άντλησης, επεξεργασίας και έγχυσης αποτελούν ο προσδιορισμός των συνθηκών της ρυπασμένης περιοχής, η επιλογή του ρυθμού άντλησης, ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ρύπων στο νερό άντλησης, ο προσδιορισμός των απαιτήσεων σε οξυγόνο και θρεπτικά και ο προσδιορισμός του χρόνου που απαιτείται για βιοαποκατάσταση.

Στο σχεδιασμό ενός συστήματος βιοαποκατάστασης συμπεριλαμβάνονται επίσης η ανάγκη για περιορισμό του ρύπου, συνυπολογισμός πηγαδιών παρακολούθησης και ένα πρόγραμμα δειγματοληψίας. Κορεσμός του νερού έγχυσης με οξυγόνο χρησιμοποιώντας πεπιεσμένο αέρα ή καθαρό οξυγόνο μπορεί να παρέχει συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 20 mg/L. Εάν είναι επιθυμητές μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τότε μπορεί να προστεθεί H_2O_2.

Ρυθμός άντλησης

Ο ρυθμός άντλησης που επιλέγεται εξαρτάται από τον διαθέσιμο χρόνο για αποκατάσταση, την υδραυλική αγωγιμότητα του ταμιευτήρα, το μέγεθος της ρυπασμένης περιοχής και το συντελεστή κατανομής του ρύπου. Πολλά συστήματα άντλησης και επεξεργασίας λειτουργούν περισσότερο από μια δεκαετία, ενώ υπάρχουν πολλά συστήματα επεξεργασίας που λειτουργούν για αρκετά χρόνια. Οι μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας συντελούν ώστε τα λειτουργικά κόστη (π.χ. ηλεκτρική ενέργεια) να αποτελούν σημαντικό παράγοντα σχεδιασμού. Επομένως, είναι επιθυμητό χαμηλό κόστος άντλησης. Σε πολλές περιπτώσεις η κατανομή των ρύπων μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης είναι δυσμενής με αποτέλεσμα το αντλούμενο νερό να έχει πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων. Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στην υγρή φάση μπορεί να είναι υψηλή αλλά θα πέσει γρήγορα σε χαμηλές τιμές γιατί ο ρυθμός εκρόφησης (desorption) και η προς τα έξω διάχυση σε περιοχές μικρής διαπερατότητας είναι μικρότεροι από το ρυθμό εξαγωγής. Σε αυτές τις περιπτώσεις η ελάττωση του ρυθμού άντλησης είναι επωφελής και μπορεί ακόμη να εφαρμοστεί και διακοπτόμενη άντληση.



Σχήμα 7.2 Σχηματικό διάγραμμα διεργασίας άντλησης, επεξεργασίας και επαναφοράς.

Εκτίμηση της συγκέντρωσης των ρύπων

Η συγκέντρωση του ρύπου στο αντλούμενο εξαρτάται από τη μάζα του ρύπου στον ταμιευτήρα, τον όγκο της ρυπασμένης περιοχής και τον συντελεστή κατανομής του εδάφους. Είναι πολύ δύσκολο να γίνουν ακριβείς προσδιορισμοί της μάζας των ρύπων που βρίσκονται σε μια ρυπασμένη περιοχή. Σε μερικές περιπτώσεις οι ποσότητες των ρύπων μπορούν να υπολογιστούν από καταγραφές της στάθμης δεξαμενών ή των αποβλήτων που διατέθηκαν στην περιοχή. Εάν ακολουθούνται λειτουργικές διαδικασίες ρουτίνας (π.χ. καθαρισμός δεξαμενών και διάθεση των νερών πλύσης) τότε οι εκτιμήσεις της μάζας των ρύπων μπορεί να είναι ικανοποιητικές για το σχεδιασμό του συστήματος. Η διερεύνηση της περιοχής πριν από το σχεδιασμό του συστήματος πρέπει να περιλαμβάνει ανάλυση δειγμάτων πυρήνων εδάφους σε επιλεγμένα σημεία της ρυπασμένης

ζώνης ώστε να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των ρύπων στην υγρή και στην προσροφημένη φάση.

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου άντλησης, επεξεργασίας και επαναφοράς είναι: α) σχετικά χαμηλό συνολικό κόστος έργου, β) έλεγχος των ρύπων στο πεδίο και γ) ελαχιστοποίηση των οχλήσεων στην περιοχή. Στις περισσότερες περιπτώσεις το πάγιο κόστος του έργου είναι σχετικά χαμηλό γιατί ο απαιτούμενος εξοπλισμός είναι φθηνός και το βάθος της ρυπασμένης ζώνης είναι σχετικά μικρό. Η άντληση και επεξεργασία απαιτούν ελάχιστα κόστη συντήρησης και λειτουργίας. Η επιτόπια αποκατάσταση συνήθως λαμβάνει χώρα χωρίς να διακόπτει τις εμπορικές ή βιομηχανικές δραστηριότητες και με την ελάχιστη δυνατή παρενόχληση κατά τη λειτουργία της.

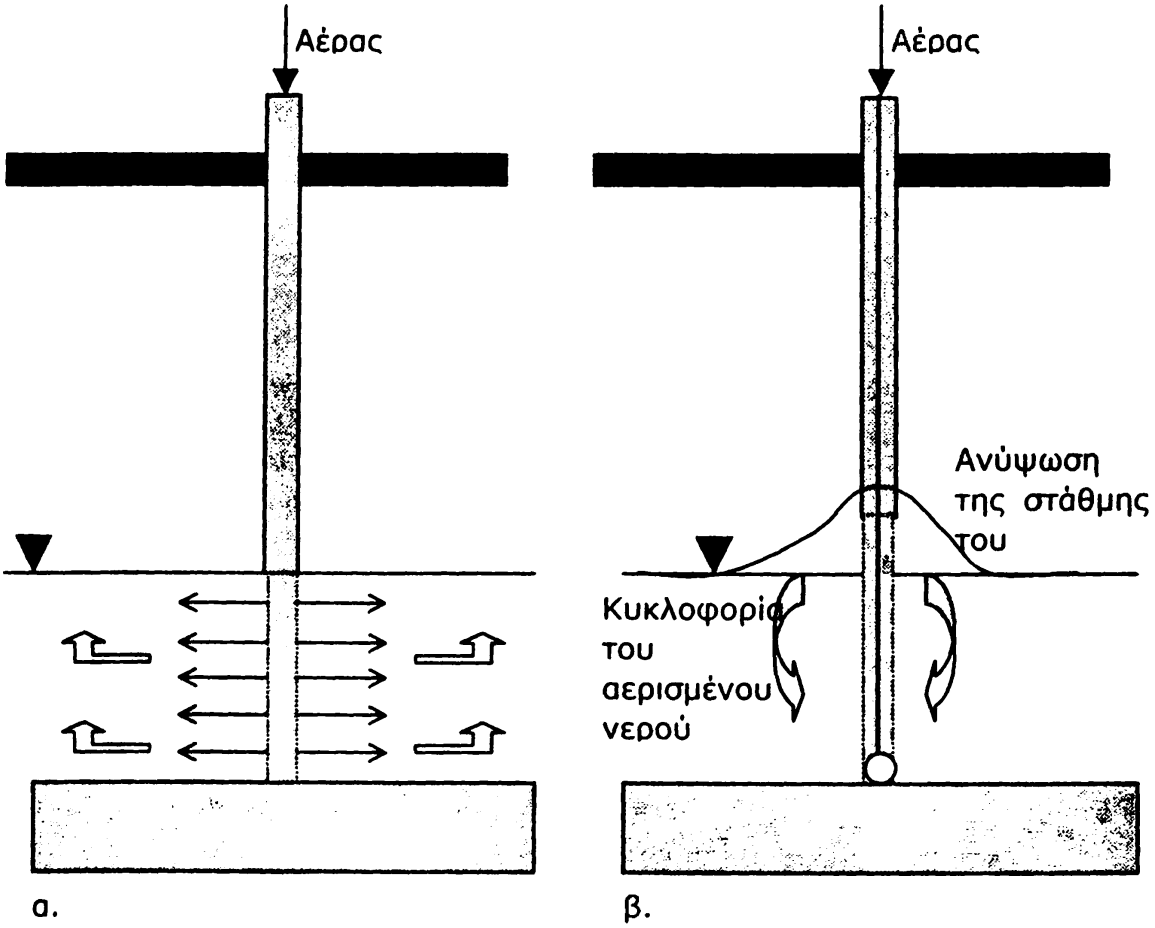
Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι: α) πιθανή εξάπλωση της κηλίδας κατά την αποκατάσταση, β) προβλήματα ελέγχου της διαδικασίας επαναφοράς, γ) δυσκολία ελέγχου του πεδίου ροής στον ταμιευτήρα λόγω ανομοιογένειας του υλικού, δ) βιολογικό μπλοκάρισμα της κορεσμένης ζώνης και ε) μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας.

7.2.3 Διοχέτευση αέρα

Η βιοαποκατάσταση ταμιευτήρων περιορίζεται σχεδόν πάντοτε από έλλειψη οξυγόνου. Η παροχή αέρα των πηγαδιών και των ταμιευτήρων είναι μια μέθοδος προσθήκης οξυγόνου στη ρυπασμένη ζώνη. Δύο μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί: α)παροχή αέρα με πίεση μέσα στον ταμιευτήρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.3α και β)ανύψωση με αέρα της επιφάνειας του νερού μέσα στο πηγάδι που προκαλεί υπερύψωση του υδροφόρου ορίζοντα και κυκλοφορία του αερισμένου νερού κοντά στο πηγάδι όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.3β. Στα συστήματα της πρώτης περίπτωσης η δημιουργία καναλιών είναι ένας σημαντικός παράγοντας (Hinchee, 1994) και τα ισοζύγια μάζας του οξυγόνου και των ρύπων δεν κλείνουν. Δοκιμές στο πεδίο έδειξαν ότι η συγκέντρωση του οξυγόνου αυξάνει στη γειτονιά του πηγαδιού έγχυσης (Brown et al., 1994). Στα συστήματα αυτά είναι επίσης αναμενόμενη η μετακίνηση των πτητικών ρύπων λόγω απαερίωσης, οπότε και πρέπει να εγκατασταθούν συστήματα παρακολούθησης των VOCs.

Όπως και σε άλλα συστήματα βιοαποκατάστασης μπορεί να απαιτηθεί η προσθήκη θρεπτικών μαζί με την παροχή του αέρα. Η παροχή αμμωνίας μαζί με τον αέρα είναι μια πιθανή μέθοδος για την παροχή αζώτου στον ταμιευτήρα. Σε περιπτώσεις που ο ρυπασμένος ταμιευτήρας είναι ρηχός και το έδαφος αμμώδες, η προσθήκη των θρεπτικών μπορεί να γίνει και με διήθηση. Η εμπειρία με την προσθήκη αέρα είναι περιορισμένη αλλά τα υπάρχοντα αποτελέσματα είναι ελπιδοφόρα. Απόδειξη ότι έχει πραγματοποιηθεί η βιοαποκατάσταση στο έδαφος και τους ταμιευτήρες είναι δύσκολο να έχουμε λόγω της ανομοιογένειας του

υπεδάφους. Η ελάττωση των ρύπων στα πηγάδια παρακολούθησης και ανάκτησης είναι καλό σημάδι αλλά μπορεί όμως να προέρχεται και από κατάσταση μη ισορροπίας ή εξάπλωση της ρυπασμένης ζώνης. Η αύξηση του CO_2 και αλλαγές στο μείγμα των ρύπων που πραγματοποιείται με τη βιοαποικοδόμηση, είναι επίσης καλό σημάδι. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να αναλυθούν δείγματα εδάφους για να προσδιοριστεί εάν ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις των προσροφημένων ρύπων. Επίσης, αναμένεται να αυξηθούν οι βακτηριακές συγκεντρώσεις σε σχέση με την αρχική κατάσταση.



Σχήμα 7.3 Σχηματικό διάγραμμα α) επιτόπου μεταφοράς αέρα στον ταμιευτήρα και β)συστήματος αερισμού μέσα στο πηγάδι.

Εκπομπές VOCs κατά τη μεταφορά αέρα

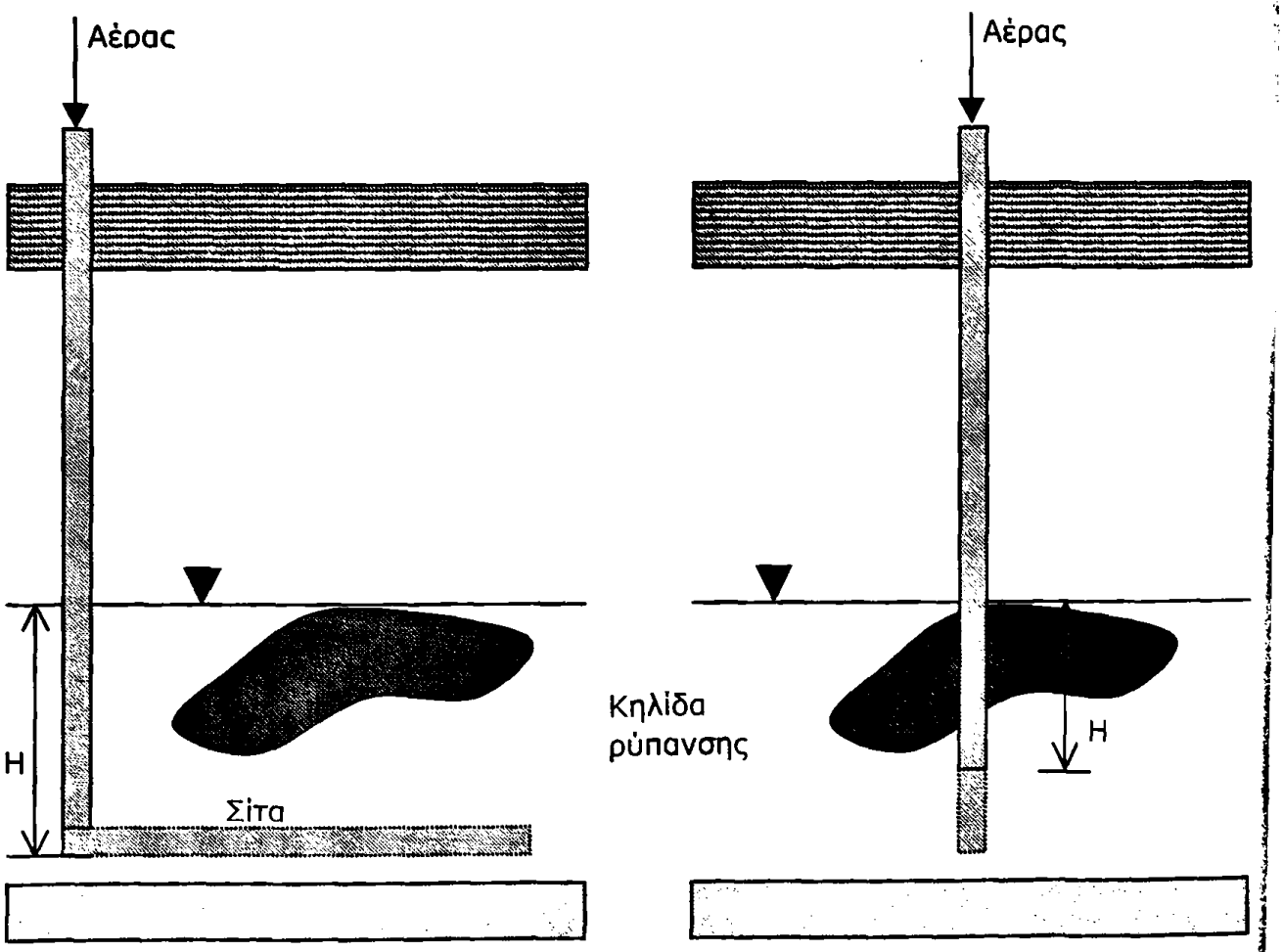
Κατά τη λειτουργία διεργασιών μεταφοράς αέρα αναμένεται η μεταφορά πτητικών συστατικών στην αέρια φάση. Σε πολλές περιπτώσεις τέτοιων διεργασιών έχει γίνει συνδυασμός με αφαίρεση ατμών από εδάφη (soil vapor extraction) που να περιέχουν VOCs (Johnson et al., 1993; Billings et al., 1994). Επίσης και στα πηγάδια όπου γίνεται αερισμός εσωτερικά μπορεί να εκλυθούν VOCs. Και στις δύο περιπτώσεις συχνά απαιτείται επεξεργασία των απαερίων.

Βασικές αρχές σχεδιασμού

Τα συστήματα παροχέτευσης αέρα είναι πολύ νέα για να έχουν θεσπισθεί κριτήρια σχεδιασμού. Τα πηγάδια μπορεί να είναι κατακόρυφα ή οριζόντια. Η σίτα στο άκρο του σωλήνα πρέπει να ξεκινάει κάτω από το χαμηλότερο σημείο της ρύπανσης. Η οδηγούσα πίεση που απαιτείται μπορεί να υπολογιστεί από την υδροστατική πίεση στο σημείο έγχυσης.

$$P_{air} = \rho_w g H \qquad (7.2)$$

Όπου P_{air} = η πίεση του αέρα που απαιτείται για να αδειάσει το πηγάδι, Pa
ρ_w = πυκνότητα του νερού, kg/m^3
g = 9.81 m/s^2
H = απόσταση από την κορυφή της περιοχής που βρίσκεται η σίτα μέχρι τον υδροφόρο ορίζοντα, m



α. Οριζόντια σίτα β. Κατακόρυφη σίτα

Σχήμα 7.4 α) παροχέτευσης αέρα και β) συστήματος αερισμού μέσα στο πηγάδι

Στα πηγάδια τοποθετούνται σίτες αρκετά κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα για να αυξήσουν την επαφή μεταξύ του εισερχόμενου αέρα και του νερού μέσα στον ταμιευτήρα. Οι πιο πολλές εφαρμογές αυτών των συστημάτων έχουν γίνει σε ρηχούς ταμιευτήρες και η τοποθέτηση της σίτας έχει γίνει σε σχετικά μικρά βάθη (1 έως 15 m) κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα. Η διάμετρος των πηγαδιών κυμαίνεται από 10 έως 50 mm και συνήθως επενδύονται με σωλήνες PVC. Η παροχή του αέρα κυμαίνεται από 0.05 έως 0.2 m^3/min. Τα πηγάδια που χρησιμοποιούνται για την παροχέτευση αέρα δεν είναι απαραίτητο να είναι πάντα κατακόρυφα, καθώς υπάρχουν αρκετά παραδείγματα με οριζόντια πηγάδια όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.4.

Γενικά, η αναμενόμενη ακτίνα δράσης για ένα πηγάδι παροχέτευσης αέρα είναι μόλις μερικά μέτρα λόγω της δημιουργίας καναλιών από τον αέρα. Έτσι τα πηγάδια αυτά είναι κατάλληλα για περιοχές ρύπανσης μικρής έκτασης. Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης οξυγόνου στην υγρή φάση περιορίζεται από την συγκέντρωση του οξυγόνου στην υγρή φάση.

Η χρήση καθαρού οξυγόνου θα ήταν απαγορευτική λόγω των απωλειών γι' αυτό αέρας θα χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες περιπτώσεις. Η συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου σε πολύ ρυπασμένα νερά θα είναι χαμηλότερη απ' ό,τι σε καθαρά νερά σαν αποτέλεσμα της βιολογικής δραστηριότητας, ελαττώνοντας τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας και τη δυνητική ακτίνα δράσης. Γι' αυτό το λόγο η παροχέτευση αέρα πρέπει να δοκιμαστεί πρώτα σε πιλοτική κλίμακα πριν την έναρξη μονάδας πλήρους λειτουργίας.

7.3 *In situ* βιοαποκατάσταση του εδάφους

Οι μέθοδοι της επιτόπιας βιοαποκατάστασης του εδάφους στην ακόρεστη ζώνη μπορεί να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: επεξεργασία των VOCs και επεξεργασία των ημί- και μη πτητικών συστατικών. Η αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με VOCs είναι απλούστερη και η χρήση της βιοαποκατάστασης είναι έμμεση. Η απλούστερη και πιο συχνή προσέγγιση για την αποκατάσταση εδαφών της ακόρεστης ζώνης ρυπασμένων με VOCs είναι η εξαγωγή ατμών από το έδαφος (soil vapor extraction, SVE). Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται απορροφητικά πηγάδια για να ελκύουν τον αέρα μέσα από την ρυπασμένη περιοχή και το ρυπασμένο αέριο που προκύπτει υφίσταται επεξεργασία με κάποιον τρόπο. Σύγχρονες μέθοδοι επεξεργασίας ρυπασμένων αερίων περιλαμβάνουν προσρόφηση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), καταλυτική οξείδωση και βιοαποδόμηση σε βιολογικό φίλτρο. Οι ημί- και μη πτητικοί ρύποι μπορούν να επεξεργαστούν με βιοαερισμό (bioventing), μια μέθοδο κατά την οποία αέρας και θρεπτικά προστίθενται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η βιοποδόμηση να συμβαίνει στην περιοχή της ρύπανσης.

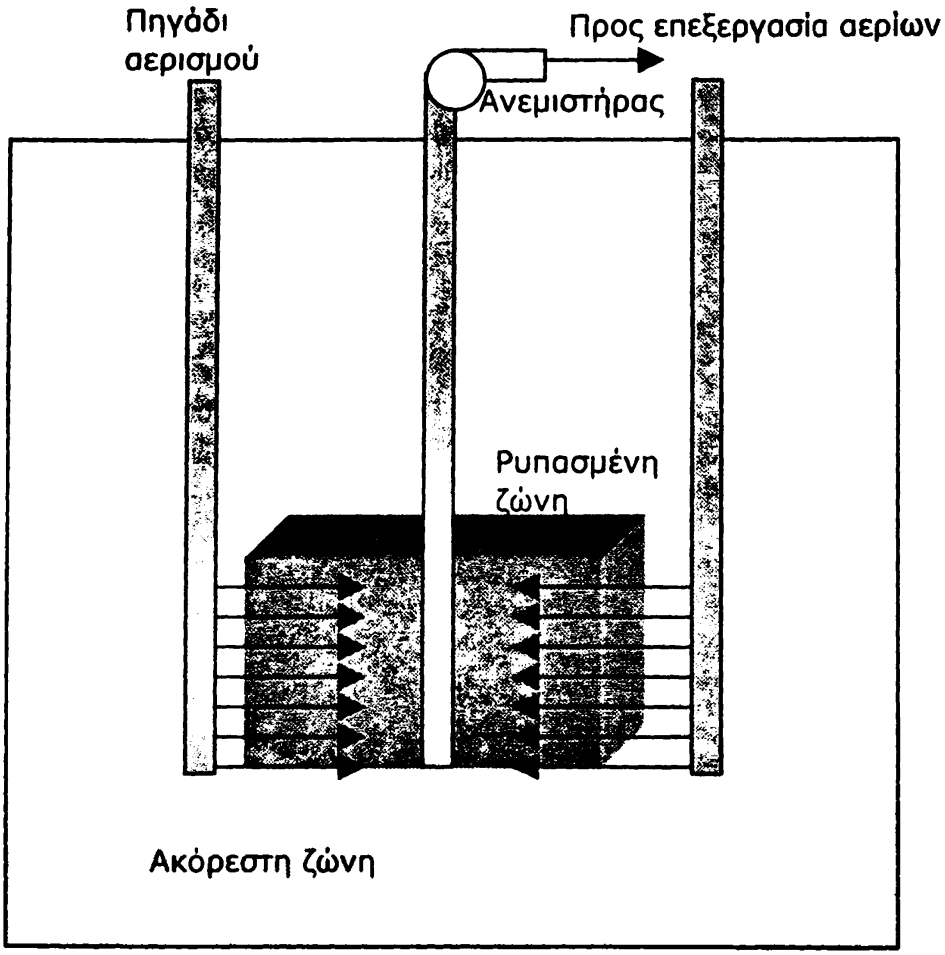
7.3.1 Εξαγωγή ατμών από το έδαφος

Η εξαγωγή ατμών από το έδαφος είναι μία διεργασία κατά την οποία τα VOCs απομακρύνονται από την ακόρεστη ζώνη εγκαθιστώντας πηγάδια και εφαρμόζοντας υποπίεση, όπως φαίνεται και το Σχήμα 7.5. Μια ρυπασμένη περιοχή (π.χ. βενζινάδικο) μπορεί να απαιτεί εγκατάσταση ενός αριθμού πηγαδιών. Τα περισσότερα συστήματα εξαγωγής ατμών από το έδαφος είναι σχετικά ρηχά (λιγότερο από 10 m βάθος) και το κάθε ένα από τα πηγάδια εξαγωγής έχει μια ακτίνα δράσης 5 έως 10 m. Τυπικές τιμές κενού που εφαρμόζονται κυμαίνονται από 0.1 έως 0.2 atm (1 έως 2 m H_2O) και οι ογκομετρικές παροχές κυμαίνονται από 1 έως 6 m^3/min. Το κενό σαν συνάρτηση της απόστασης από το πηγάδι εξαγωγής εξαρτάται από την ογκομετρική παροχή και τα χαρακτηριστικά του εδάφους.

Οι πτητικοί ρύποι στην ακόρεστη ζώνη απαντώνται και στις τρεις φάσεις και οι ρυθμοί εξαγωγής πρέπει να σχεδιαστούν ώστε να αναφέρονται στον περιοριστικό ρυθμό μεταφοράς. Στις περισσότερες περιπτώσεις η εκρόφηση από τη στερεή φάση είναι η ρυθμοπεριοριστική διεργασία. Τα συστήματα αυτά μπορούν να δουλεύουν συνεχώς σε χαμηλή παροχή ή διακοπτόμενα σε μεγαλύτερες παροχές. Σε κάθε περίπτωση είναι επιθυμητή η συνεχής απομάκρυνση υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων για να α)ελαχιστοποιηθεί το συνολικό κόστος εξαγωγής και β)μεγιστοποιηθεί η αποδοτικότητα της επεξεργασίας των αερίων. Εφαρμογή υψηλού κενού και εξαγωγή αέρα σε υψηλούς ρυθμούς θα οδηγήσει σε γρήγορη ελάττωση της συγκέντρωσης των ρύπων.

Η κατανομή των VOCs μεταξύ των φάσεων μπορεί να εκτιμηθεί εάν είναι γνωστό το ακριβές μείγμα των ρύπων και είναι διαθέσιμοι οι συντελεστές κατανομής μεταξύ στερεής και υγρής καθώς και υγρής και αέριας φάσης, όπως επίσης και οι συντελεστές Henry για κάθε ένα από τα συστατικά. Οι διεργασίες εξαγωγής θα επιφέρουν συνθήκες μη ισορροπίας στο σύστημα καθιστώντας απαραίτητη μια εμπειρική προσέγγιση χρησιμοποιώντας τα παρακάτω βήματα:

- Προσδιορισμός της φύσης των ρύπων και των συστατικών που θέλουμε να απομακρύνουμε από καταγραφές της περιοχής
- Εκτίμηση των προσροφημένων ποσοτήτων VOCs από δείγματα εδάφους
- Εκτίμηση των διαλυτοποιημένων ρύπων VOCs από μετρήσεις υγρασίας εδάφους, αναλύσεις εξαγωγής υγρών (liquid extract analysis) και δεδομένα διαλυτότητας
- Εκτίμηση των ποσοτήτων των VOCs στη φάση ατμών από δείγματα ατμών
- Διεξαγωγή πιλοτικών τεστ εξαγωγής ατμών από το έδαφος για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ροής του πηγαδιού και τους κατάλληλους ρυθμούς εξαγωγής
- Σχεδιασμός του συστήματος με βάση τις πιλοτικές μελέτες.



Σχήμα 7.5 Σχηματικό διάγραμμα διεργασίας εξαγωγής ατμών από το έδαφος.

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Η μέθοδος εξαγωγής ατμών από το έδαφος είναι μια εξαιρετική μέθοδος αποκατάστασης όταν οι κυρίαρχοι ρύποι είναι πτητικά συστατικά. Μείγματα ρύπων, όπως η βενζίνη, υφίστανται επεξεργασία πολύ αποτελεσματικά όπως και οι καθαροί ρύποι. Η κίνηση του αέρα μέσα από το έδαφος είναι πολύ πιο εύκολη απ' ό,τι μέσα από το νερό λόγω της μεγάλης διαφοράς στο ιξώδες και τη διαχυτότητα. Έτσι η εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου καθίσταται δυνατή και σε σχετικά σφιχτά εδάφη. Όπως αναφέρθηκε πιο πριν η εξαγωγή ατμών από το έδαφος είναι μια μέθοδος αποκατάστασης και όχι επεξεργασίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα εξαγόμενα αέρια δεν μπορούν να απορριφθούν στην ατμόσφαιρα και πρέπει να εφαρμοστεί κάποια μέθοδος επεξεργασίας αερίων. Σε περιπτώσεις όπου τα αέρια είναι βιοαποδομήσιμα (H_2S, NH_3, πετρελαϊκοί VOCs, μεθυλενοχλωρίδιο, στυρένιο) είναι δυνατή η επεξεργασία με βιόφιλτρα.

Για λιγότερο εύκολα αποδομήσιμα συστατικά (TCE, PCE, TCA) μπορεί να εφαρμοστεί καταλυτική οξείδωση ή αποθήκευση σε GAC. Επειδή τα πηγάδια εξαγωγής είναι ανοιχτά συστήματα, η αποτελεσματική ακτίνα δράσης είναι μικρή. Σε περιπτώσεις που η ρύπανση φθάνει σε μεγάλα βάθη το κόστος των γεωτρήσεων πολλών πηγαδιών, σε μικρή απόσταση μεταξύ τους, μπορεί να είναι απαγορευτικό.

7.3.2 Βιοαερισμός

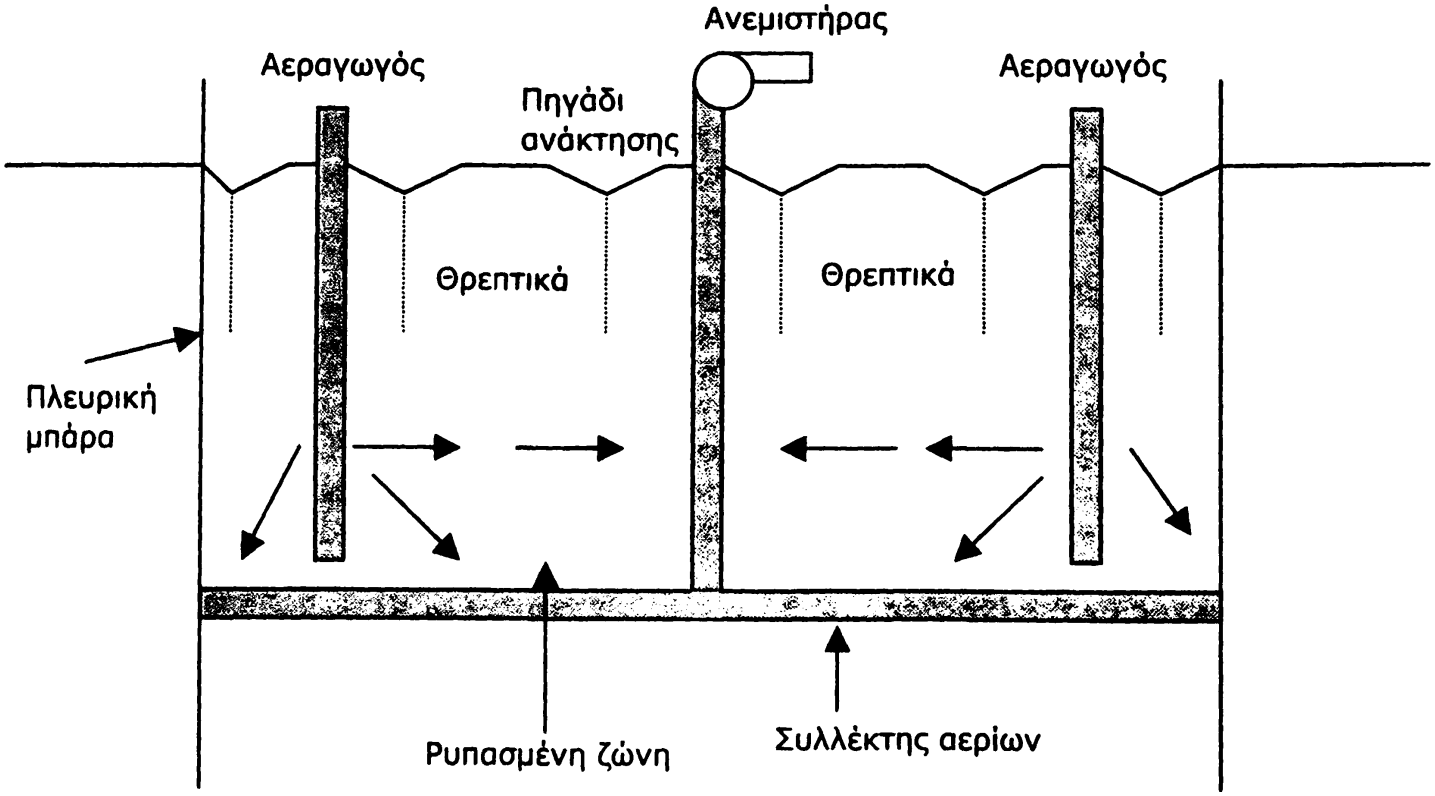
Ο βιοαερισμός χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των λιγότερο βιοαποδομήσιμων ρύπων στη ακόρεστη ζώνη και είναι μια εναλλακτική λύση της εκσκαφής και επεξεργασίας του εδάφους εκτός θέσεως. Στον βιοαερισμό, ο μετασχηματισμός και η αποικοδόμηση των ρύπων στην ακόρεστη ζώνη πραγματοποιούνται στο σημείο της ρύπανσης. Οι διεργασίες είναι παρόμοιες με αυτές που πραγματοποιούνται στην εξαγωγή ατμών από το έδαφος αλλά εδώ ο αερισμός περιορίζεται στον απαραίτητο για να πραγματοποιηθεί βιοαποδόμηση. Επειδή ο βιοαερισμός είναι μέθοδος επεξεργασίας, ένας από τους στόχους του είναι η ελαχιστοποίηση της μετανάστευσης των ρύπων.

Συνήθεις περιορισμοί στην εφαρμογή του βιοαερισμού είναι η έλλειψη θρεπτικών στο υπέδαφος, η χαμηλή υγρασία του εδάφους και η δυσκολία να επιτευχθεί παροχή αέρα μέσα από τη ρυπασμένη περιοχή. Η προσθήκη θρεπτικών και υγρασίας συνήθως επιτυγχάνεται με διήθηση. Η διατήρηση της υγρασίας σε επιθυμητά επίπεδα και των συγκεντρώσεων των θρεπτικών σε ικανοποιητικά επίπεδα ώστε να στηρίζουν έναν ενεργό βακτηριακό πληθυσμό είναι ένα σημαντικό πρόβλημα. Η παρακολούθηση των εκλυόμενων αερίων οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα, παρέχει μια ένδειξη για την στάθμη της βιολογικής δραστηριότητας σε καθημερινή βάση. Απαιτείται όμως και συχνή δειγματοληψία. Στα συστήματα βιοαερισμού χρησιμοποιείται συνήθως εξαναγκασμένος αερισμός. Αέρας προωθείται μέσα στη ρυπασμένη περιοχή και η ανάκτησή του είναι παθητική.

Χαρακτηρισμός περιοχής

Όπως έχει αναφερθεί, ο χαρακτηρισμός της ρυπασμένης περιοχής είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στην αποκατάσταση. Η γνώση του τύπου, της συγκέντρωσης και του εντοπισμού των ρύπων είναι καθοριστικής σημασίας για το σχεδιασμό και λειτουργία ενός προγράμματος αποκατάστασης. Ο χαρακτηρισμός της περιοχής περιλαμβάνει την ανάπτυξη βάσης δεδομένων για τα χαρακτηριστικά του εδάφους, το περιεχόμενο υγρασίας, τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους. Η διαθεσιμότητα των θρεπτικών μπορεί να εκτιμηθεί με τεστ που χρησιμοποιούνται και στην καλλιέργεια του εδάφους (π.χ. διαθεσιμότητα αζώτου) και πραγματοποιώντας εργαστηριακά πειράματα βιοαποκατάστασης χρησιμοποιώντας χώμα από τη ρυπασμένη περιοχή.

Οι περιοχές βιοαερισμού είναι συνήθως μικρές σε έκταση και ρηχές. Η εγκατάσταση πλευρικών μπαρών για την καθοδήγηση της ροής, η συνεχής παρακολούθηση και δειγματοληψία και τα συστήματα αερισμού είναι συνήθως οικονομικά εφικτά.



Σχήμα 7.6 Σχηματικό διάγραμμα συστήματος βιοαερισμού για ρηχή ρυπασμένη ζώνη. Η πλευρική μπάρα χρησιμοποιείται για την απομόνωση των θρεπτικών.

Σχεδιασμός συστήματος

Οι βασικές αρχές σχεδιασμού στο βιοαερισμό στοχεύουν στην εξασφάλιση παροχής οξυγόνου, υγρασίας και θρεπτικών μέσα από τη ρυπασμένη περιοχή. Ο εφοδιασμός οξυγόνου εξασφαλίζεται με εισροή ή εκροή αέρα μέσα από την ρυπασμένη ζώνη. Λόγω των ανωμαλιών και της ανομοιογένειας του εδάφους δεν είναι δυνατό να αναμένουμε ιδανική ροή. Η παρακολούθηση της ροής του αέρα με τη χρήση αέριων δεικτών μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην εγκατάσταση ενός συστήματος αερισμού και πηγαδιών ανάκτησης για να εξασφαλιστεί η διαθεσιμότητα του οξυγόνου μέσα στην ρυπασμένη ζώνη.

Η προσθήκη υγρασίας και θρεπτικών στην ακόρεστη ζώνη είναι δύσκολη γιατί η διαπερατότητα του εδάφους συχνά μεταβάλλεται σε μικρές αποστάσεις και απλά

προσθέτοντας διαλύματα θρεπτικών στην επιφάνεια του εδάφους δεν εξασφαλίζουμε την ομοιογενή κατανομή τους στην ρυπασμένη ζώνη. Προκαλώντας κορεσμό του εδάφους χάνουμε τη δυνατότητα να οξυγονώνουμε τη ρυπασμένη περιοχή. Μπορεί όμως να εφαρμοστεί μια περιοδική προσθήκη διαλυμάτων θρεπτικών στο έδαφος. Έτσι, πρέπει να εγκατασταθούν ανιχνευτές υγρασίας για τον προσδιορισμό του ρυθμού εφαρμογής των θρεπτικών, της διάρκειας και της συχνότητας της εφαρμογής.

Εκπομπές τοξικών VOCs

Ο βιοαερισμός εφαρμόζεται όπου οι ρύποι έχουν πολύ μικρή πτητικότητα. Όμως, κάποιες εκλύσεις είναι αναμενόμενες και τα εξερχόμενα αέρια πρέπει είτε να ανακυκλωθούν είτε να υποστούν επεξεργασία στην επιφάνεια. Η χρήση βιόφιλτρων για τα απαέρια είναι μια οικονομική προσέγγιση που περιλαμβάνει βιοαποδόμηση. Η προσρόφηση πάνω σε CAC και η καύση είναι εναλλακτικές λύσεις των βιολογικών φίλτρων. Στα αερόβια συστήματα δεν πραγματοποιείται παραγωγή VOCs γιατί τα περισσότερα προϊόντα της βιοαποδόμησης είναι λιγότερο πτητικά από τα πατρικά συστατικά. Μπορεί όμως να επικρατήσουν και ανοξικές συνθήκες σε συστήματα βιοαερισμού και τα προϊόντα της αναερόβιας αποικοδόμησης μπορεί να είναι αρκετά τοξικά. Ένα παράδειγμα είναι η παραγωγή βινυλο-χλωριδίου σαν αποτέλεσμα αναερόβιου μετασχηματισμού του TCE.

Έλεγχος θερμοκρασίας

Οι ρυθμοί βιοαποδόμησης σε συστήματα βιοαερισμού αναμένεται να εξαρτώνται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Ένα από τα πλεονεκτήματα του βιοαερισμού με προώθηση αέρα είναι ότι ο συμπιεσμένος αέρας είναι ζεστός και αυξάνει τους ρυθμούς αντίδρασης στο έδαφος. Η θέρμανση του εδάφους με κάλυψη της επιφάνειας με μαύρο πλαστικό έχει επίσης σημαντικά αποτελέσματα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει τη διαλυτότητα και την πτητικότητα των ρύπων. Έτσι ο προσδιορισμός της βέλτιστης θερμοκρασίας μπορεί να περιλαμβάνει παράγοντες πέρα από το ρυθμό βιολογικού μετασχηματισμού.

7.4 Ασκήσεις

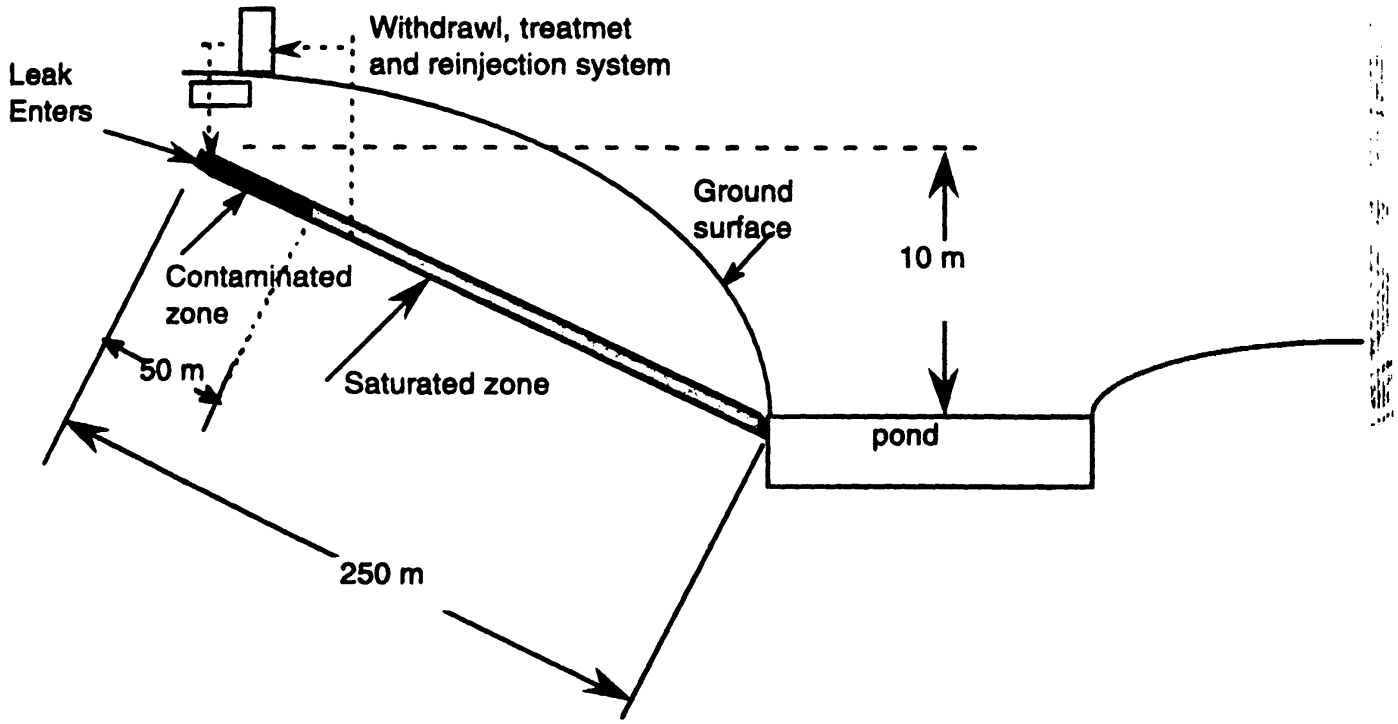
Άσκηση 1

Μια ζώνη εδάφους έχει μολυνθεί με 50L βενζίνης (40kg) από διαρροή μιας υπόγειας δεξαμενής αποθήκευσης βενζίνης. Το έδαφος έχει μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση οργανικών υλικών (5%κ.β), πορώδες f=0.4, πυκνότητα ρb =1500 kg/m^3 και υδραυλική αγωγιμότητα $2\cdot10^{-3}$m/s.Ο συντελεστής κατανομής χώματος είναι αρκετά υψηλός (0.01l/mg) και η βενζίνη δεν είναι πολύ ευκίνητη. Όπως δείχνει το σχήμα το έδαφος στραγγίζει σε μια μικρή λιμνούλα 250 m μακριά από

το σημείο μόλυνσης και σε ένα ύψος 10 m από την επιφάνεια του εδάφους. Οι διαστάσεις για την ζώνη είναι 2m βάθος και 50m πλάτος.

- Εάν η μόλυνση περιορίζεται στα πρώτα 50m κάτω από το σημείο εισόδου, υπολογίστε τις συγκεντρώσεις βενζίνης στην υγρή και στερεή φάση (υποθέτουμε ότι οι συγκεντρώσεις είναι περίπου σταθερές σε όλα τα σημεία και σε κάθε φάση).

- Επίσης υπολογίστε το ρυθμό ροής του υπόγειου νερού μέσα στη λίμνη σε m^3/d.



7.5 Βιβλιογραφία

Billings J.F., Cooley A.I. and Billings G.K. (1994) Microbial and carbon dioxide aspects of operating air-sparging sites. *Air Spargimg for Site Remediation*, ed. by R.E. Hincee, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Brown R.A., Hicks R.J. and Hicks P.M. (1994) Use of air sparging for in situ bioremediation. *Air Spargimg for Site Remediation*, ed. by R.E. Hincee, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Hinchee R.E. (1994) Air sparging: State of the art. *Air Spargimg for Site Remediation*, ed. by R.E. Hincee, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Johnson R.L., Johnson P.C., McWhorter D.B., Hinchee R.E. and Goodman (1993) An overview of in situ air sparging. Ground Water Monitoring Review, vol. 13, no. 4, pp. 127-135.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Βιοαποκατάσταση στερεής φάσης

8.1 Εισαγωγή

Με το όρο επεξεργασία στερεής φάσης αναφερόμαστε στις διεργασίες που εφαρμόζονται στην *ex situ* επεξεργασία του εδάφους υπό μη κορεσμένες συνθήκες. Αυτή η επεξεργασία διαφοροποιείται από την *in situ* βιοαποκατάσταση και από την επεξεργασία σε μορφή λάσπης (slurry-phase treatment) όπου το χώμα αναμειγνύεται με νερό και αναδεύεται μηχανικά σε ένα βιοαντιδραστήρα. Η βιοαπαοκατάσταση στερεής φάσης μπορεί να χωριστεί σε δύο γενικές κατηγορίες: την επεξεργασία στη γη και την κομποστοποίηση. Η επεξεργασία στη γη ακολουθεί αρχές παρόμοιες με αυτές των αγροτικών καλλιεργειών. Χρησιμοποιείται καλλιεργητικός εξοπλισμός, παρόμοιος με αυτόν που χρησιμοποιείται στη γεωργία, για το γύρισμα και αερισμό του χώματος. Επομένως, μόνο ρηχά στρώματα εδάφους, τόσο βαθιά όσο οι λεπίδες των μηχανημάτων, μπορούν να υποστούν επεξεργασία. Σαν αποτέλεσμα απαιτείται μεγάλη έκταση. Η κομποστοποίηση του χώματος, όπως η κομποστοποίηση των στερεών αποβλήτων, περιλαμβάνει το σχηματισμό σωρών με αποδομήσιμο υλικό. Το βάθος των σωρών περιορίζεται από τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται αλλά μπορεί άνετα να φτάσει μέχρι τα 5m χωρίς μεγάλη δυσκολία. Επομένως, στην περίπτωση αυτή οι απαιτήσεις σε γη είναι πολύ μικρότερες. Οι σωροί του κόμποστ αερίζονται είτε ενεργητικά, με μηχανικό γύρισμα του σωρού, είτε παθητικά, με βυθισμένους διάτρητους σωλήνες. Πρόσθετα όπως θρεπτικά για τη εκκίνηση της βακτηριακής ανάπτυξης και οργανική ύλη για τη στήριξη πιο έντονης βακτηριακής δραστηριότητας, χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα συστήματα επεξεργασίας στερεής φάσης. Η προσθήκη οργανικής ύλης, συνήθως με τη μορφή κοπριάς, χρησιμεύει για την ανάπτυξη της επιθυμητής θερμοκρασίας σε συστήματα κομποστοποίησης.

8.2 Επεξεργασία γης

Γνωστή και σαν επεξεργασία στερεής φάσης ή καλλιέργεια γης, η επεξεργασία γης, είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται ευρύτατα σε αγροτικές πρακτικές για να περιγράψει τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται από τους αγρότες εδώ και αιώνες για την αποικοδόμηση οργανικών, μη επικίνδυνων αποβλήτων. Η μέθοδος απλά αποτελείται από διασπορά των αποβλήτων και όργωμα του εδάφους ώστε να ενσωματωθεί το απόβλητο μέσα στο χώμα και για την παροχή του απαραίτητου αερισμού για τη βελτιστοποίηση της βακτηριακής δραστηριότητας. Η ίδια τεχνική, που συχνά χρησιμοποιεί παρόμοιο αγροτικό εξοπλισμό, χρησιμοποιείται για τη βιοαποδόμηση επικίνδυνων αποβλήτων.

Η χρήση της επεξεργασίας γης στη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων αρχίζει στις αρχές του 20^{ου} αιώνα (King et al., 1992), στην κορύφωση της βιομηχανικής

επανάστασης, όπου χρησιμοποιήθηκε κυρίως σαν τεχνική διάθεσης παρά σαν διεργασία αποκατάστασης. Την εποχή εκείνη ήταν σύνηθες φαινόμενο τα διυλιστήρια πετρελαίου να διαθέτουν τη λάσπη που παρήγαγαν σε διπλανές περιοχές. Συχνά αυτές οι περιοχές συνέβαινε να βρίσκονται στις όχθες ποταμών ή πηγών που χρησιμοποιούνταν σαν πηγές νερού για τα διυλιστήρια. Ο όγκος της αποτιθέμενης λάσπης μειωνόνταν με το χρόνο λόγω εξάτμισης των ελαφρύτερων συστατικών και στραγγίσματος και διαφυγής των βαρύτερων. Προσρόφηση, φωτοδιάσπαση και βιοαποδόμηση συνεισέφεραν επίσης στην απομάκρυνση της λάσπης, σε μικρότερο όμως βαθμό. Με τη συνεχώς αυξανόμενη κατανόηση των λόγων που οδηγούσαν στη μείωση της λάσπης επήλθε η ανάγκη για βελτιστοποίηση της διεργασίας έτσι ώστε η ελάττωση να επιτυγχάνεται πιο αποτελεσματικά και πιο γρήγορα. Με τον καιρό, όργωμα του εδάφους, προσθήκη λιπασμάτων και έλεγχος pH και θερμοκρασίας εφαρμόστηκαν για να αυξηθεί η βιολογική απομάκρυνση της λάσπης.

Μέχρι το 1950, η επεξεργασία γης έγινε μια δημοφιλής μέθοδος για την επεξεργασία επικίνδυνων και βιομηχανικών αποβλήτων υπό τη μορφή υγρών, στερεών ή λάσπης. Μετά το 1970 όμως, με την επιβολή πιο αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών, έπρεπε να λαμβάνονται υπόψη η τύχη και η μεταφορά των ρύπων. Η παλιά πρακτική που ευνοούσε την εξάτμιση και το στράγγισμα σαν μέσο απομάκρυνσης των ρύπων από το έδαφος δεν επιτρεπόταν πλέον. Αντιθέτως, η τακτική που ακολουθείται πλέον είναι η ελαχιστοποίηση των στραγγισμάτων και των εξατμίσεων και η βελτιστοποίηση της βιολογικής απομάκρυνσης των οργανικών.

8.2.1 Περιγραφή της διεργασίας

Η επεξεργασία γης είναι μια από τις απλούστερες μεθόδους βιοαποικοδόμησης που υπάρχουν. Η περιοχή επεξεργασίας κατασκευάζεται όπως περιγράφεται ακολούθως. Το ρυπασμένο μέσο, χώμα, λάσπη, ίζημα ή υγρό απόβλητο, διασκορπίζεται στο έδαφος σε σχετικά λεπτά στρώματα και οργώνεται. Στη συνέχεια προστίθεται νέο ρυπασμένο υλικό σε τακτική βάση. Το όργωμα επιτυγχάνει αερισμό, καθώς και ανάμειξη, που μπορεί να βελτιώσει τη μεταφορά μάζας και τη βιοδιαθεσιμότητα. Για να ενισχυθεί η βακτηριακή δραστηριότητα ελέγχονται τακτικά τα θρεπτικά, η υγρασία και το pH και διορθώνονται αν κριθεί απαραίτητο.

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο εστιάζεται στην επεξεργασία ρυπασμένου χώματος, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί in situ ή ex situ, ανάλογα με το πεδίο, τον τύπο της ρύπανσης και το επίπεδο των συγκεντρώσεων των ρύπων στο έδαφος. Η in situ επεξεργασία, που είναι μάλλον ασυνήθιστη, εφαρμόζεται όταν υπάρχει ένα αδιαπέραστο στρώμα κάτω από το ρυπασμένο χώμα, το οποίο θα ελαχιστοποιούσε τον κίνδυνο ρύπανσης των υπόγειων νερών. Τέτοιες συνθήκες μπορεί να υπάρχουν όπου απαντώνται κηλίδες, όπως από υπόγειες δεξαμενές καυσίμων,

όπου το πεδίο έχει ήδη διαμορφωθεί έτσι ώστε να αποφευχθεί η ρύπανση των υπόγειων νερών. Παρόμοιο γεγονός εκδηλώθηκε στη δυτική Πενσυλβάνια (Leavitt, 1992), όπου μια έκρηξη σε δεξαμενή είχε σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση περίπου 3785 m^3 πετρελαίου. Μετά από άμεση κινητοποίηση, τελικά, περίπου 549 m^3 καυσίμων παρέμειναν στο έδαφος. Οι συγκεντρώσεις στο έδαφος κυμαίνονταν από 10,000 μέχρι 20,000 mg συνολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH) ανά kg χώματος, αλλά έφταναν και τα 100,000 mg TPH/kg σε μερικά σημεία. Το γεγονός ότι τα επίπεδα των συγκεντρώσεων δεν ήταν παρεμποδιστικά για τη βακτηριακή ανάπτυξη επέτρεψε την επιτυχημένη in situ επεξεργασία γης.

Στις περισσότερες περιπτώσεις πρέπει να γίνει εκσκαφή του χώματος για να περιληφθεί η διασπορά των ρύπων ή γιατί η περιοχή πρέπει να χρησιμοποιηθεί για διαφορετικούς σκοπούς και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όσο διαρκεί η επεξεργασία. Συνηθισμένο παράδειγμα είναι η ρύπανση που προκαλείται από διαρροές υπόγειων δεξαμενών. Σε αυτές τις περιπτώσεις πραγματοποιείται ex situ επεξεργασία σε προπαρασκευασμένες κλίνες που μπορούν να κατασκευαστούν σε μια λογική απόσταση από την περιοχή της ρύπανσης. Η εκσκαφή και ex situ επεξεργασία μπορεί να είναι αναγκαία σε περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις των ρύπων είναι παρεμποδιστικές για βιοαποδόμηση. Μια προπαρασκευασμένη κλίνη ή μηχανική επεξεργασία γης, χρησιμοποιεί τις ίδιες αρχές όπως και η in situ επεξεργασία γης, αλλά κατασκευάζεται με μηχανικούς ελέγχους για να ελαχιστοποιηθεί η μεταφορά ρύπων και να μεγιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας.

Απόθεση αποβλήτων

Όταν εφαρμόζουμε ρυπασμένο χώμα σε μια μονάδα επεξεργασία γης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η αύξηση του όγκου του χώματος λόγω της επίστρωσης σε σχέση με τον όγκο του χώματος που λήφθηκε κατά την εκσκαφή. Ο όγκος του χώματος μετά την επίστρωση είναι περίπου 1.25 με 1.4 φορές μεγαλύτερος από τον όγκο του χώματος εκσκαφής (King et al, 1992).

Απόθεση χώματος

Το βάθος του στρώματος στο οποίο διασκορπίζεται το ρυπασμένο χώμα σε μια μονάδα επεξεργασίας γης, είναι κρίσιμη παράμετρος για τη διευκόλυνση της διάχυσης του οξυγόνου και επομένως για τη διατήρηση των αερόβιων συνθηκών. Το βάθος εξαρτάται από τις ιδιότητες του χώματος, τον εξοπλισμό οργώματος και την ποσότητα του χώματος που πρόκειται να υποστεί επεξεργασία. Χώματα που έχουν υψηλή διαπερατότητα και στεγνώνουν σχετικά εύκολα μπορούν να διασκορπιστούν σε μεγαλύτερα στρώματα σε σχέση με χώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο τα οποία έχουν χαμηλότερη διαπερατότητα. Σε μερικές περιπτώσεις, τα χώματα βελτιώνονται με προσθήκη διογκωτικών υλών ή οργανικής ύλης για να αυξηθεί το πορώδες και η διαπερατότητα και έτσι να αυξηθεί η απόδοση της επεξεργασίας.

Το βάθος του στρώματος του ρυπασμένου χώματος γενικά δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το βάθος που μπορεί να φτάσει ο εξοπλισμός οργώματος (15 με 50 cm), εάν θέλουμε να επιτύχουμε αποτελεσματική επεξεργασία. Όταν το χώμα δεν οργώνεται και δεν γυρίζεται κανονικά θα έχει περιορισμούς από οξυγόνο καθώς η διάχυση οξυγόνου από την επιφάνεια είναι πολύ μικρή. Αυτό δε σημαίνει ότι δε θα συμβεί βιοαποδόμηση σε χώματα που δεν οργώνονται. Η βιοαποδόμηση όμως θα είναι πιο αργή και ο χρόνος για πλήρη αποκατάσταση θα είναι πολύ μεγαλύτερος. Έχει παρατηρηθεί επεξεργασία μέχρι και 150 cm κάτω από την επιφάνεια (La Grega et al., 1994). Για παράδειγμα, με την in situ επεξεργασία γης όπου η ρυπασμένη ζώνη μπορεί να είναι σχετικά βαθιά, το χώμα μπορεί να υφίσταται επεξεργασία σε στρώματα. Όταν το επιφανειακό στρώμα αποκατασταθεί ικανοποιητικά, μπορεί να εκσκαφθεί και να μεταφερθεί, επιτρέποντας έτσι το όργωμα σε μεγαλύτερα βάθη. Το εκσκαμμένο χώμα μπορεί να αποθηκευτεί προσωρινά και στη συνέχεια να τοποθετηθεί ξανά, όταν καθαριστεί η περιοχή.

Το βάθος του στρώματος του ρυπασμένου χώματος σε μια μονάδα επεξεργασίας γης εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την διαθέσιμη επιφάνεια και την ποσότητα του χώματος που πρέπει να επεξεργαστεί. Αν όλο το χώμα δεν μπορεί να υποστεί επεξεργασία σε μια στρώση, τότε πολλαπλές αποθέσεις είναι απαραίτητες. Η πρώτη στρώση μπορεί να έχει σχετικά μεγάλο βάθος, αλλά οι επόμενες πρέπει να είναι πιο ρηχές. Όταν υποστεί επεξεργασία η πρώτη στρώση, μπορεί να εφαρμοστεί μια νέα με βάθος τέτοιο ώστε να επιτρέπει την ανάμειξη ενός τμήματος της προηγούμενης στρώσης με την καινούρια κατά το όργωμα. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει τη μεταφορά εγκλιματισμένων βακτηριδίων από την πρώτη στρώση στη δεύτερη και επομένως αποφεύγεται η περίοδος εγκλιματισμού στη δεύτερη στρώση. Επίσης, με την ανάμειξη πραγματοποιείται αραίωση των ρύπων στη δεύτερη στρώση. Σαν αποτέλεσμα, παρατηρείται γενικά μικρότερος χρόνος επεξεργασίας στη δεύτερη στρώση απ' ό,τι στην πρώτη.

Ένας γενικός κανόνας αναφέρει ότι το βάθος ενός στρώματος πρέπει να κυμαίνεται από 15 μέχρι 61 cm, ενώ πρέπει να είναι κάτω από 30 cm για αποτελεσματική επεξεργασία. Για αργιλώδη εδάφη το βάθος δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 23 cm λόγω της περιορισμένης διαπερατότητας και δυσκολίας στο χειρισμό του χώματος.

Απόθεση υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα συνήθως παράγονται σε βιομηχανικές διεργασίες και σε αστικά κέντρα. Όταν τα υγρά απόβλητα αποτίθενται σε μια μονάδα επεξεργασίας γης, το χώμα σε αυτή τη μονάδα ενεργεί σαν το μέσο επεξεργασίας ή σαν βιοαντιδραστήρας. Πολλαπλές αποθέσεις είναι πιθανές και η ίδια κλίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χρόνια χωρίς να απαιτείται αντικατάσταση του χώματος.

Τα υγρά απόβλητα μπορούν να αποτεθούν με κατάβρεγμα, με ψεκασμό ή επιφανειακά με τη χρήση αρδευτικών καναλιών. Σε περίπτωση που η τάση για εξάτμιση είναι μεγάλη, μπορεί να εφαρμοστεί υπόγεια παροχέτευση. Ο ρυθμός απόθεσης του υγρού αποβλήτου εξαρτάται από το ιξώδες του ρευστού και τον τύπο των ρύπων. Ο ρυθμός απόθεσης πρέπει να είναι μικρότερος από το ρυθμό διήθησης για να αποφευχθεί η εκροή (runoff) και πρέπει να είναι μικρότερος από το ρυθμό βιοαποδόμησης για να εξασφαλιστεί η επεξεργασία και να ελαχιστοποιηθούν τα στραγγίσματα. Ο ρυθμός βιοαποδόμησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη όταν λαμβάνεται απόφαση για το ρυθμό απόθεσης.

Ένα πρόβλημα που συνυπάρχει με την απόθεση υγρών αποβλήτων στο χώμα είναι η συσσώρευση βαρέων μετάλλων, όπως μόλυβδος, κάδμιο, υδράργυρος, ψευδάργυρος και χαλκός. Καθώς οι συγκεντρώσεις των μετάλλων αυξάνονται με τις διαδοχικές αποθέσεις, θα ανέρθουν κάποια στιγμή σε επίπεδα τοξικά για τους μικροοργανισμούς. Σε αυτή την περίπτωση το ρυπασμένο χώμα πρέπει να διατεθεί σε χωματερή και να αντικατασταθεί με φρέσκο εάν η μονάδα επεξεργασίας γης πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ξανά.

8.2.2 Κατασκευή μονάδας επεξεργασίας γης

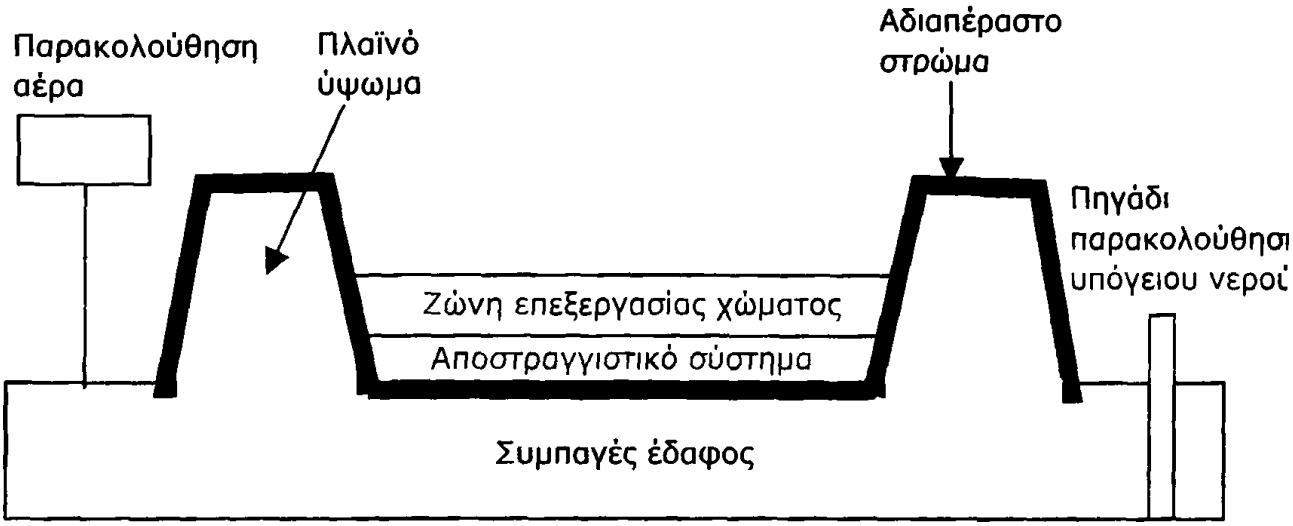
Υπάρχουν έξι βασικά σημεία σε μια κλίνη επεξεργασίας γης (Σχήμα 8.1): ένα αδιαπέραστο στρώμα, ένα σύστημα αποστράγγισης, μια ζώνη επεξεργασίας χώματος, πλαϊνά υψώματα και κοιλότητες, μια λίμνη/δεξαμενή αποθήκευσης νερού και ένα σύστημα παρακολούθησης.

Αδιαπέραστο στρώμα

Το αδιαπέραστο στρώμα είναι απαραίτητο για να εμποδίσει τη διήθηση του ρυπασμένου υγρού στα χώματα που δεν ήταν ρυπασμένα νωρίτερα και στα γειτονικά υπόγεια ύδατα. Όταν η μονάδα επεξεργασίας γης πρόκειται να κατασκευαστεί στο πεδίο που πραγματοποιείται η εκσκαφή του χώματος, είναι απαραίτητη η συμπίεση για να ελαττωθεί η διαπερατότητα του γηγενούς εδάφους κάτω από την κλίνη επεξεργασίας. Στη συνέχεια ένα αδιαπέραστο στρώμα μπορεί να τοποθετηθεί κάτω από τη ζώνη επεξεργασίας. Συνθετικά καλύμματα χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό, όπως πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) πάχους 6 έως 8 mm. Εξίσου συνηθισμένα είναι και τα συμπιεσμένα στρώματα αργίλου, η υδραυλική αγωγιμότητα των οποίων πρέπει να είναι μικρότερη από $1x10^{-7}$ cm/s. Μερικές φορές, κάποιο ήδη υπάρχον αδιαπέραστο στρώμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή της κλίνης. Όπως για παράδειγμα ένα πλακόστρωτο ή ασφαλτοστρωμένο πάρκιν μπορεί να είναι καλή επιλογή, ιδιαίτερα αν βρίσκεται σε μια εγκαταλειμμένη ρυπασμένη περιοχή.

Αποστραγγιστικό σύστημα

Το αποστραγγιστικό σύστημα είναι απαραίτητο για τη συλλογή των στραγγισμάτων λόγω της άρδευσης ή της διάθεσης των αποβλήτων, αλλά κυρίως, για να συλλέγει τα στραγγίσματα από τα διηθήματα της βροχής. Μια μέθοδος είναι να βυθιστούν διάτρητοι σωλήνες σε μια κλίνη από άμμο ή χαλίκια πάνω από το αδιαπέραστο στρώμα. Οι σωλήνες αποχέτευσης συνήθως οδηγούν το νερό σε ένα βόθρο συλλογής πριν αυτό καταλήξει στη λίμνη αποθήκευσης. Ένα στρώμα άμμου τοποθετείται συνήθως πάνω από τις σωλήνες αποχέτευσης για να διευκολύνει την αποχέτευση προς τις σωλήνες και για να προστατεύει το αποχετευτικό σύστημα από τη συμπίεση των βαριών μηχανημάτων, όπως του εξοπλισμού οργώματος. Το στρώμα της άμμου κυμαίνεται από 23 μέχρι 25 cm (Genes and Cosentini, 1993). Το μέγεθος των αποχετευτικών σωληνώσεων εξαρτάται από τις ποσότητες των διηθημάτων που αναμένονται σε περίπτωση βαριάς βροχόπτωσης.



Σχήμα 8.1 Κλίνη επεξεργασίας γης

Ζώνη επεξεργασίας χώματος

Πολλές φορές είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία του χώματος πριν τη διάθεση. Μεγάλες πέτρες και αντικείμενα που θα προκαλέσουν πρόβλημα στο όργωμα μπορούν να απομακρυνθούν με κοσκίνισμα. Επίσης, μεγάλα αντικείμενα όπως ξύλα, τα οποία απορροφούν τους ρύπους, μπορούν να απομακρυνθούν και να υποστούν επεξεργασία χωριστά. Μη ρυπασμένο χώμα μπορεί να τοποθετηθεί στην κορυφή του αποστραγγιστικού συστήματος πριν την απόθεση του ρυπασμένου χώματος ώστε να δημιουργηθεί ένα βαθύτερο μέσο επεξεργασίας. Η επεξεργασία των στραγγισμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί στην μη ρυπασμένη ζώνη χώματος πριν διοχετευθεί στο αποστραγγιστικό σύστημα, ή το μη ρυπασμένο χώμα μπορεί να αραιώσει το απόβλητο όταν το όργωμα επιτρέπει την ανάμειξη ρυπασμένων και μη ρυπασμένων στρωμάτων.

Το χώμα στις μονάδες επεξεργασίας γης πρέπει να έχει κλίση για να αποφευχθεί το λίμνασμα και για να οδηγηθούν τα απόνερα στον αποχετευτικό βόθρο. Η κλίση που προτείνεται είναι της τάξης του 0.5 έως 1.0 %. Μεγαλύτερη κλίση δεν συστήνεται γιατί θα μπορούσε να οδηγήσει σε διάβρωση της επιφάνειας.

Τοιχώματα και κοιλότητες

Τα τοιχώματα και οι κοιλότητες απαιτούνται για την προστασία από οριζόντια ρύπανση μεταξύ μονάδων επεξεργασίας και απώλεια ρύπων από το σύστημα. Επειδή τα συστήματα επεξεργασίας γης υπόκεινται σε κατακρήμνιση, οι ρύποι μπορεί να κινητοποιηθούν κατά τη διάρκεια βροχόπτωσης και τα τοιχώματα και οι κοιλότητες παρεμποδίζουν ανεξέλεγκτες απώλειες. Η βροχόπτωση μέσα στη μονάδα επεξεργασία γης πρέπει να συγκεντρώνεται και να οδηγείται στο αποχετευτικό σύστημα, ενώ για το νερό που ρέει έξω από τη μονάδα πρέπει να παρεμποδίζεται η είσοδός του στη μονάδα. Τα τοιχώματα κατασκευάζονται από καθαρό χώμα, άργιλο, σκυρόδεμα ή από άλλα αδιαπέραστα υλικά. Αν χρησιμοποιηθεί χώμα τότε απαιτείται μια αδιαπέραστη μεμβράνη για να αποφευχθεί η μεταφορά των ρύπων μέσα από τα τοιχώματα. Το ελάχιστο ύψος τοιχωμάτων πρέπει να είναι 30 cm πάνω από τη ζώνη επεξεργασίας. Όταν χρησιμοποιούνται πολλαπλά στρώματα, τότε το τοίχωμα πρέπει να προεξέχει κατά 30cm από το τελευταίο στρώμα. Η κλίση των τοιχωμάτων πρέπει να είναι μικρότερη από 45° για να εξασφαλιστεί σταθερότητα.

Λίμνη αποθήκευσης

Μια λίμνη κατακράτησης ή ένας συλλεκτικός βόθρος συχνά χρησιμοποιούνται για τη συλλογή και κατακράτηση των στραγγισμάτων που οφείλονται στη βροχόπτωση. Το νερό μπορεί να αποθηκευτεί προσωρινά και να επαναχρησιμοποιηθεί στη μονάδα μέσω του αρδευτικού συστήματος κατά τις ξηρές περιόδους ή μπορεί να διοχετευτεί σε γειτονικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τις υγρές περιόδους. Σε σπάνιες περιπτώσεις μπορεί να απαιτηθεί επεξεργασία πριν τη διάθεση, όταν οι συγκεντρώσεις των ρύπων στα στραγγίσματα είναι πολύ υψηλές. Οι πιο πολλοί ρύποι είναι υδρόφοβοι και τείνουν να προσροφούνται στο χώμα. Η διοχέτευση των στραγγισμάτων μπορεί να κοστίζει υπέρμετρα εάν το νερό πρέπει να μεταφερθεί με βυτιοφόρα σε μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, οπότε και συμφέρει η κατασκευή μονάδας βιολογικής επεξεργασίας στο πεδίο. Η απαιτούμενη αποθηκευτική ικανότητα εξαρτάται από την περιοχή που βρίσκεται το πεδίο και την αναμενόμενη βροχόπτωση στο πεδίο.

Σύστημα παρακολούθησης

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι κανονισμοί απαιτούν παρακολούθηση για αέριες εκπομπές και ρύπανση των υπόγειων νερών. Ανάλογα με την πτητικότητα των ρύπων, μπορεί να μην απαιτείται παρακολούθηση των αέριων ρύπων ή μπορεί να τερματιστεί όταν οι εκπομπές των αέριων ρύπων πέσουν σε πολύ

χαμηλά επίπεδα. Η παρακολούθηση των υπόγειων νερών όμως είναι επιβεβλημένη λόγω του φόβου μετανάστευσης των ρύπων κυρίως μέσω διαρροών στο αδιαπέραστο στρώμα. Πηγάδια παρακολούθησης πρέπει να εγκατασταθούν σε κάθε πλευρά της μονάδας και η ρύπανση πρέπει να ελέγχεται σε περισσότερα από ένα βάθη. Παράλληλα, μπορούν να τοποθετηθούν λυσίμετρα κάτω από το αδιαπέραστο στρώμα, κατά την κατασκευή, για έλεγχο διαρροών και μετανάστευση των ρύπων.

Έλεγχος της διεργασίας

Πριν από την έναρξη μιας μονάδας επεξεργασίας γης, πρέπει να πραγματοποιηθούν εργαστηριακές μετρήσεις για να προσδιοριστούν οι συνθήκες που θα επιτρέψουν βέλτιστη βιοαποδόμηση και το πώς αυτές οι συνθήκες μπορούν να διορθωθούν και να συντηρηθούν στο πεδίο. Έτσι, προσδιορίζεται η χωρητικότητα πεδίου (field capacity) του εδάφους και η βέλτιστη περιοχή υγρασίας για βακτηριακή ανάπτυξη. Επίσης προσδιορίζεται η δομή του εδάφους για να προσδιορισθεί το βέλτιστο βάθος οργώματος και για να καθοριστεί αν θα προστεθούν βελτιωτικά, όπως οργανική ύλη ή διογκωτικές ύλες, απαραίτητα για να βελτιώσουν την ικανότητα χειρισμού του εδάφους. Γίνονται ακόμη τεστ για να προσδιοριστεί ο λόγος C:N:P και να καθοριστεί αν πρέπει να προστεθούν πρόσθετα θρεπτικά και μετριέται το pH για να προσδιοριστεί αν απαιτείται ρύθμιση για να διατηρηθεί η βακτηριακή δραστηριότητα. Η βακτηριακή δραστηριότητα μετριέται με πειράματα βιοαποδομησιμότητας και προσδιορίζουν αν ο γηγενής πληθυσμός είναι ικανός να αποδομήσει τους ρύπους, ιδιαίτερα όταν οι ρύποι ανθίστανται στη βιοαποδόμηση.

Η παρακολούθηση συνεχίζεται καθ' όλη τη διεργασία της βιοαποκατάστασης για να εξασφαλιστεί ότι το σύστημα επεξεργασίας λειτουργεί σωστά και ότι δεν χάνεται ύλη από το πεδίο. Η ελάχιστη περίοδος μεταξύ των δειγματοληψιών πρέπει να ανταποκρίνεται στην περίοδο μεταξύ των αποθέσεων των ρύπων.

8.2.3 Όργωμα εδάφους

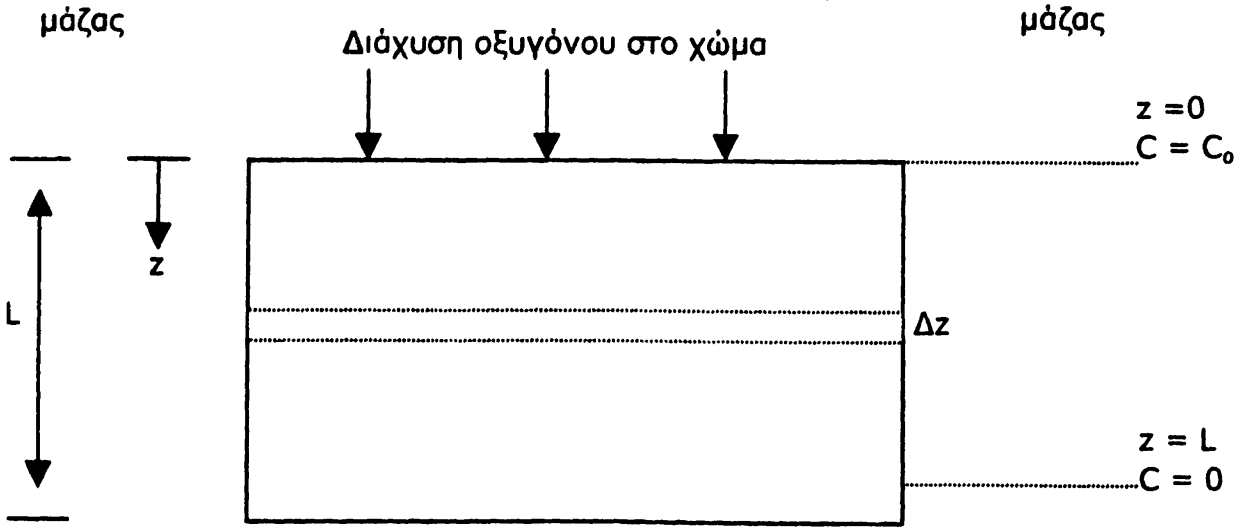
Το όργωμα είναι απαραίτητο για τον αερισμό του χώματος και για την ενσωμάτωση του αποβλήτου στη μήτρα του χώματος. Μέσω του οργώματος αυξάνεται η επαφή μεταξύ μικροοργανισμών, θρεπτικών και ρύπων, αυξάνοντας έτσι την δυνατότητα για βιοαποδόμηση. Το όργωμα και το γύρισμα του χώματος ανακατανέμει τους ρύπους, συντελώντας έτσι στην ομογενοποίηση των συγκεντρώσεών τους (Fogel, 1994).

Το βάθος στο οποίο οργώνεται το χώμα έχει μεγάλη σημασία για την απόδοση της επεξεργασίας. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η σημαντικότερη συνεισφορά του οργώματος είναι η αύξηση του ρυθμού διάχυσης του οξυγόνου, το οποίο είναι απαραίτητο για την αερόβια βιοαποδόμηση, που ελαχιστοποιείται για βάθη μεγαλύτερα από 30 cm, ανάλογα με τη δομή και την υφή του εδάφους. Γενικά,

τα λεπτόκοκκα χώματα που έχουν μικρότερη διαπερατότητα είναι δυσκολότερο να στεγνώσουν αλλά και να αεριστούν, σε σχέση με τα χοντρόκοκκα χώματα. Έτσι η ζώνη ενσωμάτωσης για τα αργιλώδη χώματα θα πρέπει να είναι μικρότερη απ' ό,τι για τα πιο αμμώδη χώματα.

Το βάθος στο οποίο μπορεί το οξυγόνο να διεισδύσει στο έδαφος, λόγω μόνο της διάχυσης και υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης, μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας απλά ισοζύγια μάζας. Για απλούστευση, υποθέτουμε ότι το χώμα είναι στεγνό με όλους τους πόρους γεμάτους με αέρα και ότι το πορώδες είναι ομοιόμορφο σε όλη την υπό θεώρηση περιοχή. Επίσης υποθέτουμε ότι ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου είναι μηδενικής τάξης. Τότε εφαρμόζοντας ισοζύγιο μάζας στο όγκο ελέγχου του Σχήματος 8.2 και χρησιμοποιώντας τις οριακές συνθήκες (ΟΣ) που δίνονται στη συνέχεια έχουμε:

Ρυθμός συσσώρευσης μάζας = Ρυθμός εισόδου μάζας - Ρυθμός εξόδου μάζας + Ρυθμός παραγωγής μάζας



Σχήμα 8.2 Διάχυση οξυγόνου σε ένα όγκο ελέγχου σε μια μονάδα επεξεργασίας γης.

$$0 = -\varphi AD\left.\frac{dC}{dz}\right|_z - \left(-\varphi AD\frac{dC}{dz}\right)_{z+\Delta z} + A\Delta z r_o \qquad (8.1)$$

$$\frac{d^2C}{dz^2} = -\frac{r_o}{\varphi D} \qquad (8.2)$$

ΟΣ 1 $\quad \frac{dC}{dz} = 0 \quad$ για z=L

ΟΣ 2 $\quad C=0 \quad$ για z=L

Όπου D = συντελεστής διάχυσης, m^2/s
C = συγκέντρωση οξυγόνου, g/m^3
Z = απόσταση από την επιφάνεια, cm
A = επιφάνεια διατομής, m^2
φ = πορώδες, m^3/m^3
r_o = ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου, g/m^3 s
L = βάθος στο οποίο η συγκέντρωση οξυγόνου φτάνει στο 0, m

Ολοκλήρωση της Εξίσωσης (8.2) μεταξύ $C=C_o$ και C=0 και z=0 για z=L δίνει

$$\frac{dC}{dz} = -\frac{r_o}{\varphi D} z + a \tag{8.3}$$

όπου a είναι ο παράγοντας ολοκλήρωσης.

Εφαρμόζοντας την ΟΣ 1: $a = \frac{r_o}{\varphi D} L$

Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση (8.3) καταλήγουμε στην:

$$\frac{dC}{dz} = -\frac{r_o}{\varphi D}(z - L) \tag{8.4}$$

Ολοκληρώνοντας για δεύτερη φορά έχουμε:

$$C = C_o - \frac{r_o}{\varphi D}\left(\frac{z^2}{2} - Lz\right) \tag{8.5}$$

Εφαρμόζοντας την ΟΣ 2: $L = \sqrt{\frac{-2\varphi D C_o}{r_o}}$ (8.6)

Το όργωμα του χώματος πρέπει να γίνεται τακτικά για να διευκολύνει τη διήθηση του οξυγόνου μέσα στους πόρους. Τυπικά το όργωμα πραγματοποιείται κάθε εβδομάδα ή μια φορά κάθε 2 εβδομάδες. Υπερβολικό όργωμα μπορεί να προκαλέσει ζημιά καθώς τείνει να καταστρέφει τα συσσωματώματα του χώματος και οδηγεί σε συμπίεση των στρωμάτων κάτω από την ζώνη οργώματος. Το όργωμα πραγματοποιείται καλύτερα όταν το χώμα είναι στεγνό και γενικά 24 ώρες μετά την άρδευση ή τη βροχόπτωση. Επίσης, συστήνεται το όργωμα να πραγματοποιείται σε διαφορετικές κατευθύνσεις κάθε φορά, ώστε να μεγιστοποιείται η ανάμειξη του χώματος, καθώς το σημαντικότερο ποσοστό ανάμειξης γίνεται κατά μήκος της γραμμής κίνησης του τρακτέρ.

8.2.4 Προσθήκη θρεπτικών

Η προσθήκη ανόργανων συστατικών είναι συχνά απαραίτητη για να αντισταθμίσει την έλλειψη αζώτου ή φωσφόρου στο έδαφος. Σε περίπτωση που δεν πραγματοποιηθούν εργαστηριακές μετρήσεις για να βρεθεί ο βέλτιστος λόγος C:N:P για την αποικοδόμηση του αποβλήτου, συχνά χρησιμοποιείται ο λόγος 100 έως 300:10:1. Προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων θρεπτικών μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερους ρυθμούς βιοαποδόμησης. Η υπερβολική όμως προσθήκη θρεπτικών μπορεί να προκαλέσει δύο προβλήματα. Το ένα είναι το κόστος και το δεύτερο είναι η επίδραση στην αλατότητα και στην οσμωτική πίεση. Εάν απαιτείται μεγάλη προσθήκη θρεπτικών τότε μπορούν να προστεθούν σταδιακά και όχι απ' ευθείας στην αρχή της επεξεργασίας.

Συχνά εκτός από ανόργανα θρεπτικά ($NH_4H_2PO_4$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2HPO_4$, KH_2PO_4) προστίθενται και σύνθετα οργανικά συστατικά όπως η κοπριά. Συνθετικά λιπάσματα τα οποία είναι πολύ διαλυτό μπορούν να προστεθούν με το νερό άρδευσης. Τα νιτρικά όμως για παράδειγμα, όταν προστίθενται σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορούν εύκολα να διαρρεύσουν μαζί με το νερό στην αποχέτευση. Έτσι, μπορούν να προστίθενται πελλέτες θρεπτικών αργής δράσης για να διασφαλιστεί η συνεχής διάθεση των θρεπτικών για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

8.2.5 Περιεχόμενη υγρασία

Η διατήρηση βέλτιστου ποσοστού υγρασίας και ο αντίστοιχος προγραμματισμός άρδευσης είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες στις διεργασίες επεξεργασίας γης. Το βέλτιστο ποσοστό υγρασίας σχετίζεται άμεσα με την χωρητικότητα πεδίου (field capacity) του συγκεκριμένου εδάφους. Η χωρητικότητα πεδίου ορίζεται ως το ποσοστό υγρασίας εδάφους που αρχικό ήταν κορεσμένο με νερό και στη συνέχεια αφέθηκε να στεγνώσει για 24 ώρες. Γενικά, η βέλτιστη υγρασία για αερόβια βιοαποδόμηση αντιστοιχεί στο 60 με 80% της συγκράτησης της χωρητικότητας πεδίου.

Για τη διατήρηση της απαραίτητης υγρασίας προστίθεται νερό με διάφορους τρόπους. Τα συστήματα άρδευσης που χρησιμοποιούνται πρέπει να μπορούν να μετακινούνται εύκολα ώστε να μην παρεμποδίζουν το όργωμα και την απόθεση νέων στρωμάτων χώματος. Γενικά, ο ρυθμός απόθεσης νερού δεν πρέπει να ξεπερνά το ρυθμό διήθησης του νερού στο χώμα για να αποφευχθεί η απορροή και η διάβρωση της επιφάνειας του χώματος. Επίσης, υπέρμετρη άρδευση μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό λιμναζόντων νερών, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να προκαλέσουν αναερόβιες συνθήκες.

8.2.6 Έλεγχος θερμοκρασίας

Αν και η άρδευση χρησιμοποιείται κυρίως για να διατηρήσει την υγρασία σε επιθυμητά επίπεδα, το νερό μπορεί να προστεθεί και για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του εδάφους. Η θερμική αγωγιμότητα του εδάφους αυξάνει με την προσθήκη νερού, ελαττώνοντας έτσι τις ημερήσιες μεταβολές της θερμοκρασίας του εδάφους. Η άρδευση με ψεκασμό εμποδίζει τον σχηματισμό πάγου το χειμώνα και ψύχει το έδαφος το καλοκαίρι. Μια άλλη μέθοδος που εφαρμόζεται για την μεταβολή της θερμοκρασίας του εδάφους είναι η προσθήκη σαθρών υλικών (mulches). Μερικοί τύποι αυτών των υλικών όπως κοπριά και πριονίδια, χρησιμοποιούνται και για τον έλεγχο της υγρασίας καθώς βελτιώνουν την ικανότητα συγκράτησης νερού του εδάφους. Αλλά παραδείγματα τέτοιων υλικών που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του εδάφους είναι το κόμποστ, κομματάκια ξύλων, γαλακτώματα ασφάλτου και χαλίκια ή σπασμένες πέτρες (Dupont et al., 1988). Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται ένα κάλυμμα για να ελέγξει τις εκπομπές των πτητικών συστατικών, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας.

Σε γεωγραφικές περιοχές με ακραίες καιρικές συνθήκες, η προσθήκη σαθρών υλικών ή καλυμμάτων δεν είναι αρκετή για να αυξήσει τη θερμοκρασία μέχρι το σημείο όπου μπορεί να διατηρηθεί αερόβια δραστηριότητα. Επίσης, η συχνή βροχόπτωση μπορεί να οδηγήσει σε κορεσμό του εδάφους, ελαχιστοποιώντας έτσι την πιθανότητα αερόβιας βιοαποδόμησης. Σε αυτές τις περιπτώσεις η μονάδα επεξεργασίας γης πρέπει να θεωρείται ανενεργή κατά την περίοδο σκληρών χειμερινών συνθηκών (Portier and Christiansen, 1994; Flathman et al., 1995; U.S. EPA, 1995). Το όργωμα και η δειγματοληψία πρέπει να σταματήσουν μέχρι να βελτιωθεί ο καιρός. Σε πολλές περιοχές η περίοδος απενεργοποίησης μπορεί να φτάσει και τους 5 μήνες.

8.2.7 Έλεγχος του pH

Επειδή τα πιο πολλά εδάφη είναι όξινα, απαιτείται συνήθως ρύθμιση pH για την ενίσχυση της βιοαποδόμησης. Για την αύξηση και σταθεροποίηση του pH, προστίθενται στο έδαφος ασβέστιο ή ενώσεις ασβεστίου/μαγνησίου. Αυτή η διεργασία είναι γνωστή σαν ασβεστοποίηση (liming) και παραδείγματα συστατικών που χρησιμοποιούνται είναι: οξείδιο του ασβεστίου (ασβέστης), υδροξείδιο του ασβεστίου, ανθρακικό ασβέστιο, ανθρακικό μαγνήσιο κλπ. Σε περίπτωση που το pH αυξηθεί πολύ είτε λόγω υψηλής συγκέντρωσης ανθρακικών είτε λόγω παρουσίας αποβλήτων με πολύ υψηλό pH, απαιτείται οξίνιση (acidification). Η οξίνιση, ή ελάττωση του pH του εδάφους, μπορεί να επιτευχθεί με προσθήκη στοιχειώδους θείου ή θειικού οξέος, θειικών άλατων σιδήρου και αργιλίου κλπ (Dupont et al., 1988).

8.2.8 Εφαρμογές της επεξεργασία γης

Η επεξεργασία γης είναι ίσως η μέθοδος που έχει εφαρμοστεί περισσότερο στην βιοαποδόμηση επικίνδυνων αποβλήτων, αν και η έρευνα σε αυτή τη διεργασία είναι περιορισμένη (La Grega et al., 1994). Στο πεδίο, η επεξεργασία γης έχει εφαρμοστεί σε διάφορα απόβλητα και ιδιαίτερα σε περιοχές διυλιστηρίων και σε λάσπες και χώματα ρυπασμένα με κρεόζοτο (Ryan et al., 1991; Nyer, 1992; U.S. EPA, 1993). Αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση της επεξεργασίας συνήθως αναφέρεται σαν ελάττωση της συγκέντρωσης των πατρικών ρύπων. Συνήθως δεν παρέχεται καμία απόδειξη ότι έγινε πραγματικά βιοαποικοδόμηση. Η έκταση της αποικοδόμησης και της τοξικότητας των προϊόντων της αποικοδόμησης δεν ερευνώνται. Τέλος αυτές οι μελέτες δεν λαμβάνουν υπόψη αβιοτικές απώλειες όπως η εξάτμιση.

Οι Bogart και League (1988) αναφέρονται στην επιτυχία της βελτιωμένης επεξεργασίας γης στην ελάττωση των συγκεντρώσεων κρεοζότου από 6,200 και 3,000 ppm σε 800 και 100 ppm αντίστοιχα, μέσα σε 30 ημέρες. Η αναβαθμισμένη επεξεργασία περιλαμβάνει βιοαύξηση με βακτήρια που μεγαλώνουν σε υψηλό θρεπτικό υπόστρωμα, όργωμα για αερισμό, άρδευση και προμήθεια με διαλυτοποιημένα θρεπτικά. Η επεξεργασία γης έχει επίσης χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την επεξεργασία φυτοφαρμάκων. Έχει αναφερθεί ελάττωση στη συγκέντρωση του 2,4-diclorophenoxyacetic acid (2,4-D) από 42 σε 4 ppm σε 77 ημέρες (Fiorenza et al., 1991). Ο Hanstveit (1988) ανέφερε ελάττωση κατά 73% σε συγκεντρώσεις βενζόλιου, τολουόλιου και ξυλενίου (BTX), 36% σε πετρέλαιο και γράσο και 86% σε ολικούς PAHs σε διάστημα 4 μηνών. Ο Nyer (1992) ανέφερε μείωση της συγκέντρωσης της πενταχλωροφαινόλης (pentachlorophenol, PCP) κατά 95% και των PAHs κατά 50 με 75% σε διάστημα 5 μηνών.

8.2.9 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Στα πλεονεκτήματα των συστημάτων επεξεργασίας γης συμπεριλαμβάνονται το χαμηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος και η αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία αποβλήτων με σχετικά υψηλή συγκέντρωση μετάλλων. Μειονεκτήματα της επεξεργασίας γης είναι οι μεγάλες απαιτήσεις σε γη και το γεγονός ότι αυτή η διεργασία απαιτεί μεγάλα χρονικά διαστήματα και μπορεί ποτέ να μην ολοκληρωθεί. Η ισχυρή προσρόφηση των υδρόφοβων χημικών, μπορεί να τα καταστήσει μη προσβάσιμα για βιοαποδόμηση με αποτέλεσμα τη μακροχρόνια παραμονή τους. Επειδή το τακτικό όργωμα οδηγεί σε υψηλούς ρυθμούς επαφής με την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, αναμένονται υψηλοί ρυθμοί εξάτμισης. Για τον έλεγχο της εξάτμισης, μερικές φορές προπαρασκευασμένες κλίνες τοποθετούνται σε κατασκευές θερμοκηπίων (Ryan et al., 1991), οι οποίες έχουν το επιπλέον πλεονέκτημα της αύξησης της θερμοκρασίας. Οι κατασκευές αυτές πρέπει να εξοπλίζονται με συστήματα εξαερισμού και ελέγχου εκλύσεων των αερίων.

8.3 Κομποστοποίηση (composting)

Η κομποστοποίηση είναι μια αερόβια διεργασία κατά την οποία υγρά στερεά οργανικά οξειδώνονται σε σταθερές βιολογικές μορφές όπως τα χουμικά. Στις πιο σημαντικές εφαρμογές της κομποστοποίησης συγκαταλέγονται η επεξεργασία: γεωργικών υπολειμμάτων, οικιακών αποβλήτων και αποβλήτων της αυλής, αστικών στερεών απόβλητων και λάσπης μονάδων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Το υψηλό οργανικό φορτίο και το σχετικά χαμηλό περιεχόμενο υγρασίας του κόμποστ συντελούν στην ουσιαστική συσσώρευση θερμότητας που εκλύεται κατά τη βιοαποδόμηση. Η θερμοκρασία λειτουργίας των σωρών του κόμποστ συχνά ξεπερνάει του 55 °C. Οι υψηλές θερμοκρασίες είναι χρήσιμες γιατί σκοτώνουν τους παθογόνους οργανισμούς αλλά επίσης παρέχουν ένα περιβάλλον κατάλληλο για γρήγορη αποικοδόμηση των επικίνδυνων συστατικών.

Η εφαρμογή της κομποστοποίησης στην επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων είναι σχετικά καινούρια (U.S. EPA, 1990; U.S. EPA, 1988). Τα επικίνδυνα υλικά σπάνια απαντώνται σε συγκεντρώσεις απαραίτητες να υποστηρίξουν τη λειτουργία της κομποστοποίησης. Έτσι, προστίθενται οργανικά στο ρυπασμένο χώμα σε ποσότητες που επιτρέπουν την ανάπτυξη περιβάλλοντος κομποστοποίησης. Οι πρώτες προσπάθειες κομποστοποίησης επικίνδυνων αποβλήτων ξεκίνησαν το 1960 όταν η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την αποικοδόμηση εντομοκτόνων όπως διαζινών και παραθείου (Savage et al., 1985). Από τότε, η κομποστοποίηση έχει χρησιμοποιηθεί για την αποικοδόμηση πετρελαϊκών υδρογονανθράκων, εκρηκτικών και χλωριωμένων συστατικών στο χώμα, σε ιζήματα και σε λάσπες.

8.3.1 Περιγραφή της διεργασίας

Οι βασικές διεργασίες που ενέχονται στην κομποστοποίηση επικίνδυνων υλικών είναι οι ίδιες με αυτές για την κομποστοποίηση των μη επικίνδυνων αποβλήτων. Τέσσερις παράμετροι πρέπει να βελτιστοποιηθούν και στις δύο περιπτώσεις: ο αερισμός, η θερμοκρασία, η υγρασία και το pH. Στην κομποστοποίηση επικίνδυνων υλικών σε ρυπασμένα εδάφη, απαιτείται η προσθήκη οργανικής ύλης σε ικανές ποσότητες για την παραγωγή θερμότητας. Αν και το ενδιαφέρον εστιάζεται σε συγκεκριμένα επικίνδυνα συστατικά, ο σχεδιασμός και η λειτουργία βασίζονται σε κριτήρια συμβατικής κομποστοποίησης. Ένα πλεονέκτημα, σε σχέση με την κομποστοποίηση μη επικίνδυνων υλικών, είναι ότι τα οργανικά που χρησιμοποιούνται μπορούν να επιλεχθούν έτσι ώστε να διευκολύνουν την αποικοδόμηση και το ενεργειακό περιεχόμενο. Η παγίδευση της θερμότητας ή η αυτο-θέρμανση, είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί την επεξεργασία γης από την κομποστοποίηση. Ενώ στην επεξεργασία γης το απόβλητο διασκορπίζεται σε λεπτά στρώματα, στην κομποστοποίηση στοιβάζεται σε σωρούς ή κλείνεται σε αντιδραστήρες. Οι διαστάσεις των σωρών επιλέγονται

έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ότι ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας από το βακτηριακό μεταβολισμό των οργανικών ενώσεων είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό απώλειας θερμότητας από την επιφάνεια. Συχνά προστίθενται στους σωρούς του κόμποστ υψηλά βιοαποδομήσιμα υλικά ώστε να αυξηθεί ο μεταβολισμός και να παραχθεί περισσότερη θερμότητα.

Στα αστικά απόβλητα, είναι επιθυμητές υψηλές θερμοκρασίες για την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών (παστερίωση) έτσι ώστε το τελικό προϊόν να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εδαφοβελτιωτικό. Για την κομποστοποίηση λάσπης από βιολογικούς καθαρισμούς, απαιτείται ανάπτυξη θερμοκρασίας 55°C για τρεις ημέρες, για να εξασφαλιστεί η καταστροφή των παθογόνων (Cookson, 1995). Οι παθογόνοι οργανισμοί δεν αποτελούν το επίκεντρο του ενδιαφέροντος στα επικίνδυνα υλικά. Οι υψηλές θερμοκρασίες είναι όμως επιθυμητές και σε αυτήν την περίπτωση για να αυξηθεί ο ρυθμός βιοαποδόμησης, η διαλυτότητα και οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας. Οι θερμόφιλοι βακτηριακοί πληθυσμοί που αναπτύσσονται σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν την ικανότητα να αποδομούν πολλές χημικές δομές και έτσι υπάρχουν επιπλέον πλεονεκτήματα από τη λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η κομποστοποίηση είναι κυρίως αερόβια διεργασία, αν και σε μικροκλίμακα επικρατούν αναερόβιες συνθήκες στα περισσότερα συστήματα. Σε αρκετά επικίνδυνα συστατικά, όπως στις αλογονωμένες ενώσεις, η βιοαποδόμηση κυρίως πραγματοποιείται υπό αναερόβιες συνθήκες. Παραδείγματα αποτελούν τα αρχικά στάδια στην βιοαποδόμηση του DDT και του PCB.

8.3.2 Σχεδιαστικές παράμετροι

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, στην επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων με κομποστοποίηση, το ρυπασμένο υλικό (χώμα ή λάσπη), από μόνο του, δεν παρέχει το σωστό περιβάλλον. Για παράδειγμα, ένας σωρός κόμποστ πρέπει να έχει αρκετή συγκέντρωση εύκολα αποδομήσιμου υλικού για να παράγει αρκετή θερμότητα και να αυξήσει τη θερμοκρασία του σωρού. Τα περισσότερα επικίνδυνα απόβλητα δεν είναι εύκολα αποδομήσιμα. Έτσι, το ρυπασμένο απόβλητο αναμειγνύεται με οργανική ύλη που χρησιμεύει σαν πηγή θερμότητας (LaGrega et al., 1994).

Οι σωροί του κόμποστ συνήθως χρειάζονται κάποιο διογκωτικό μέσο για να βελτιώσουν τη δομή του χώματος, να αυξήσουν το πορώδες και να επιτρέψουν καλύτερη διαπερατότητα του αέρα. Η προσθήκη διογκωτικών μέσων είναι ιδιαίτερα σημαντική σε χώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο και πηλό, ή σε λάσπες και κορεσμένα χώματα όπου η διαπερατότητα του αέρα περιορίζεται από την έλλειψη πόρων γεμάτων με αέρα. Η επιλογή ενός διογκωτικού υλικού ικανού να απορροφά την υπέρμετρη υγρασία και να δημιουργεί αλληλοσυνδεόμενους πόρους με αέρα, είναι ιδιαίτερα σημαντική. Για παράδειγμα,

η προσθήκη δύο όγκων πριονιδιού σε ένα όγκο λάσπης μπορεί να μειώσει την υγρασία από 78 σε 60% και να παρέχει ικανοποιητικό αερισμό (Epstein and Alpert, 1980).

Συχνά το ίδιο υλικό εξυπηρετεί σαν διογκωτικό μέσο αλλά και σαν πηγή θερμότητας. Μερικές φορές ένας συνδυασμός διάφορων υλικών, γνωστών σαν εδαφοβελτιωτικών, χρησιμοποιείται για βέλτιστο σχεδιασμό. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το εδαφοβελτιωτικό που χρησιμοποιείται εξυπηρετεί και σαν πηγή βακτηριδίων για την έναρξη της βιοαποδόμησης, ελαχιστοποιώντας έτσι την ανάγκη για ειδικό εμβολιασμό.

8.3.3 Πηγή θερμότητας

Οι πηγές θερμότητας χρειάζονται όπου οι συγκεντρώσεις των ρύπων δεν είναι αρκετές για να παράγουν σημαντική θερμότητα μέσα στο σωρό του κόμποστ. Οι ρύποι που θέλουμε να απομακρύνουμε σπάνια απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις και γι' αυτό το λόγο οι περισσότερες διεργασίες βιοαποδόμησης κόμποστ απαιτούν προσθήκη θερμικής πηγής. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν πηγές θερμότητας πρέπει να έχουν υψηλό και εύκολα αποδομήσιμο οργανικό φορτίο. Πηγές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι κοπριά από κοτόπουλα και άλογα, φύλα δέντρων και φυτών και απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων, όπως η μελάσα. Η βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης στη θερμική πηγή οδηγεί σε υψηλή συγκέντρωση μικροοργανισμών, στους οποίους συνήθως περιλαμβάνονται και τα είδη που αποδομούν τους επιθυμητούς ρύπους. Σε μερικές περιπτώσεις η θερμική πηγή χρησιμεύει σαν συνμεταβολίτης που χρειάζεται για την αποικοδόμηση ενός ρύπου που δεν χρησιμοποιείται σαν πηγή άνθρακα για ανάπτυξη.

Όταν προστίθεται μια θερμική πηγή, πρέπει να ελέγχεται το ισοζύγιο μάζας των θρεπτικών μεταξύ άνθρακα και αζώτου. Η επιλογή της θερμικής πηγής που θα χρησιμοποιηθεί συχνά υπαγορεύεται από την τιμή και τη διαθεσιμότητα των κατάλληλων υλικών.

8.3.4 Διογκωτικές ύλες

Η προσθήκη διογκωτικών υλών παρεμποδίζει τη συμπίεση του χώματος και αυξάνει το πορώδες και τη διαθεσιμότητα οξυγόνου. Η αύξηση του πορώδους επιτρέπει ευκολότερο στέγνωμα και μπορεί να οδηγήσει σε ελάττωση της υγρασίας η οποία είναι καθοριστική για την βακτηριακή δραστηριότητα. Γι' αυτό το λόγο είναι επιθυμητή η χρήση ενός απορροφητικού διογκωτικού μέσου που να μπορεί να διατηρεί την υγρασία σε υψηλά επίπεδα και να ανθίσταται στη συμπίεση και την αποικοδόμηση (Savage et al., 1985) Τυπικά διογκωτικά μέσα είναι: άχυρο, ξερό γρασίδι, φλούδες ρυζιού και άλλα ινώδη τμήματα φυτών, πριονίδια και αδρανή συνθετικά υλικά. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθούν τεμαχισμένα κομματάκια ελαστικών τα οποία δεν είναι αποδομήσιμα αλλά δεν

απορροφούν υγρασία και δεν έχουν καλή δομή. Τελειωμένα προϊόντα κόμποστ μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Το χαρτί δεν είναι καλή επιλογή καθώς καταστρέφεται όταν βρέχεται.

Μερικά διογκωτικά υλικά μπορούν να ανακυκλωθούν και να χρησιμοποιηθούν σε επόμενες διεργασίες, ελαττώνοντας έτσι την παραγωγή αποβλήτων και παρέχοντας εγκλιματισμένο βακτηριακό εμβόλιο για την επόμενη φουρνιά. Τέτοια παραδείγματα διογκωτικών υλικών αποτελούν τα πριονίδια, το τελειωμένο κόμποστ και τεμαχισμένα κομμάτια ελαστικών. Όμως, η ανάκτηση των διογκωτικών υλικών, απαιτεί χρονοβόρες και ενεργοβόρες διεργασίες (κοσκίνισμα) που μπορεί να προκαλέσουν εκπομπές αεροζόλ που περιέχουν επικίνδυνα συστατικά.

8.3.5 Εμβολιασμός

Συνήθως το απαραίτητο εμβόλιο μικροοργανισμών για τις διεργασίες κομποστοποίησης βρίσκεται στο χώμα, τη θερμική πηγή και τα διογκωτικά υλικό. Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, οι μη αλογονωμένοι διαλύτες και πολλά αγροτικά χημικά μεταβολίζονται από πολλά είδη μικροοργανισμών που απαντώνται στο χώμα. Πολλές φορές όμως προστίθεται λάσπη από μονάδες βιολογικών καθαρισμών για να παρέχουν επιπλέον μικροοργανισμούς και για να ελαττώνουν τους χρόνους εγκλιματισμού. Τα ανακυκλωμένα υλικά από ολοκληρωμένες διεργασίες κομποστοποίησης είναι επίσης ένας καλός τρόπος εμβολιασμού του σωρών του κόμποστ.

Στην περίπτωση που υπάρχουν ενδείξεις ότι οι ρύποι που επιθυμούμε να απομακρύνουμε, αποδομούνται μόνο με συγκεκριμένους μικροοργανισμούς που δεν απαντώνται εύκολα στο περιβάλλον, τότε πρέπει να αναπτύξουμε στο εργαστήριο ειδικά εμβόλια αυτών των οργανισμών. Για παράδειγμα, σε μια εφαρμογή πεδίου στη Φιλανδία (Holroyd and Caunt, 1995) χρειάστηκε εμβόλιο του μύκητα *Phanerochaete Chrysosporium* για την επιτυχημένη βιοαποδόμηση της χλωροφαινόλης. Αυτός ο μύκητας παράγει ένα ειδικό ενζυμικό σύστημα που είναι ικανό να οξειδώνει ένα μεγάλο εύρος οργανικών ρύπων οι οποίοι σε κάθε άλλη περίπτωση βιοαποδομούνται μερικώς υπό αναερόβιες συνθήκες. Μετά την προετοιμασία και τον εμβολιασμό, η συγκέντρωση της χλωροφαινόλης μειώθηκε από τα 200 στα 30 ppm σε διάστημα 24 μηνών. Η απαίτηση μιας συγκεκριμένης καλλιέργειας για την αποικοδόμηση της χλωροφαινόλης μας ξαφνιάζει γιατί ένας αριθμός βακτηριακών γενών μπορεί και μεταβολίζει το συγκεκριμένο προϊόν. Όμως, οι ιδιαίτερες περιβαλλοντικές συνθήκες μπορεί να αποτελούν σημαντικό παράγοντα.

8.3.6 Σύσταση του σωρού

Το κλειδί στο σχεδιασμό ενός επιτυχημένου συστήματος κομποστοποίησης είναι η εύρεση της σωστής σύστασης του μείγματος ώστε να επιτευχθεί γρήγορη και εκτεταμένη απομάκρυνση των ρύπων. Σχεδόν πάντοτε πρέπει να πραγματοποιούνται εργαστηριακές δοκιμές για τον προσδιορισμό του βέλτιστου σχεδιασμού του σωρού. Η προσθήκη σχετικά υψηλού ποσοστού βελτιωτικών αυξάνει το πορώδες, βοηθάει στην καλύτερη κατανομή του αέρα μέσα στο σωρό, αυξάνει την ικανότητα συγκράτησης και βοηθάει στην καλύτερη βιοαποδόμηση. Αυτό συμβαίνει ιδιαίτερα στα χώματα με υψηλές συγκεντρώσεις αργίλου. Φυσικά, όσο περισσότερα είναι τα βελτιωτικά τόσος λιγότερος όγκος χώματος υφίσταται επεξεργασία σε κάθε φουρνιά και περισσότερη θα είναι και η απαιτούμενη έκταση ή μεγαλύτερη η περίοδος αποκατάστασης.

Οι Stegmann et al (1991) πραγματοποίησαν εργαστηριακές μελέτες με χώμα ρυπασμένο με πετρέλαιο και έδειξαν ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η μάζα του κόμποστ τόσο μεγαλύτερη ήταν η βακτηριακή δραστηριότητα και καλύτερη η απομάκρυνση των υδρογονανθράκων. Τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν για λόγο χώμα:κόμποστ 2:1 σε σχέση με το λόγο 16:1 που είχαν τα χειρότερα αποτελέσματα. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε αργιλούχο χώμα ρυπασμένο με το ζιζανιοκτόνο Dicamba (3,6-dichloro-2-methoxibenzoic acid) (Dooley et al., 1995). Μείγματα κόπμοστ με 41% κατά βάρος βελτιωτικά είχαν μικρότερη λανθάνουσα φάση, γρηγορότερους ρυθμούς αποικοδόμησης, μεγαλύτερης έκτασης αναγωγή και μεγαλύτερο βαθμό μεταλλοποίησης (mineralization) σε σχέση με μείγματα κόμποστ που περιείχαν μόνο 10.8% βελτιωτικά κατά βάρος.

Οι Hayes et al, (1995) παρατήρησαν ότι σε πειράματα πιλοτικής κλίμακας που πραγματοποίησαν, η προσθήκη βελτιωτικών και θρεπτικών δεν έφεραν κανένα αποτέλεσμα στην αποικοδόμηση των ρύπων.

8.3.7 Περιεχόμενο υγρασίας

Όπως και για την επεξεργασία γης, η διατήρηση ικανοποιητικού ποσοστού υγρασίας, που θα επιτρέψει αυξημένη βακτηριακή, ανάπτυξη είναι ουσιαστική για την επιτυχημένη έκβαση της κομποστοποίησης. Στην επεξεργασία γης, το βέλτιστο περιεχόμενο υγρασίας, που θα εξασφαλίσει ότι αρκετοί πόροι θα είναι γεμάτοι με αέρα για να επιτευχθεί αερόβια δραστηριότητα, μετριέται σαν ποσοστό της χωρητικότητας πεδίου. Στην κομποστοποίηση, το περιεχόμενο υγρασίας μετριέται σαν ποσοστό της ικανότητας συγκράτησης νερού, από τον σωρό. Λόγω της προσθήκης βελτιωτικών η ικανότητα συγκράτησης νερού του μείγματος κόμποστ είναι συνήθως μεγαλύτερη από την χωρητικότητα πεδίου του χώματος χωρίς βελτιωτικά.

Περιεχόμενο υγρασίας ίσο περίπου με το 60% της ικανότητας συγκράτησης νερού είναι το βέλτιστο για βακτηριακή ανάπτυξη σε μείγματα χώματος-κόμποστ (Stegmann et al., 1991). Υψηλότερο περιεχόμενο υγρασίας οδηγεί σε ελάττωση της βακτηριακής δραστηριότητας λόγω ελάττωσης των πόρων που είναι γεμάτοι με αέρα. Επίσης, χαμηλό περιεχόμενο υγρασίας επιφέρει παρόμοια αποτελέσματα λόγω μειωμένης βιοδιαθεσιμότητας. Το βέλτιστο περιεχόμενο υγρασίας διαφέρει κατά περίπτωση και εξαρτάται από τη σύνθεση του σωρού και το περιβάλλον που απαιτείται από τους αποδομητικούς μικροοργανισμούς. Γενικά, ποσοστό 50 έως 80% της ικανότητας συγκράτησης νερού φαίνεται να είναι ικανοποιητικό.

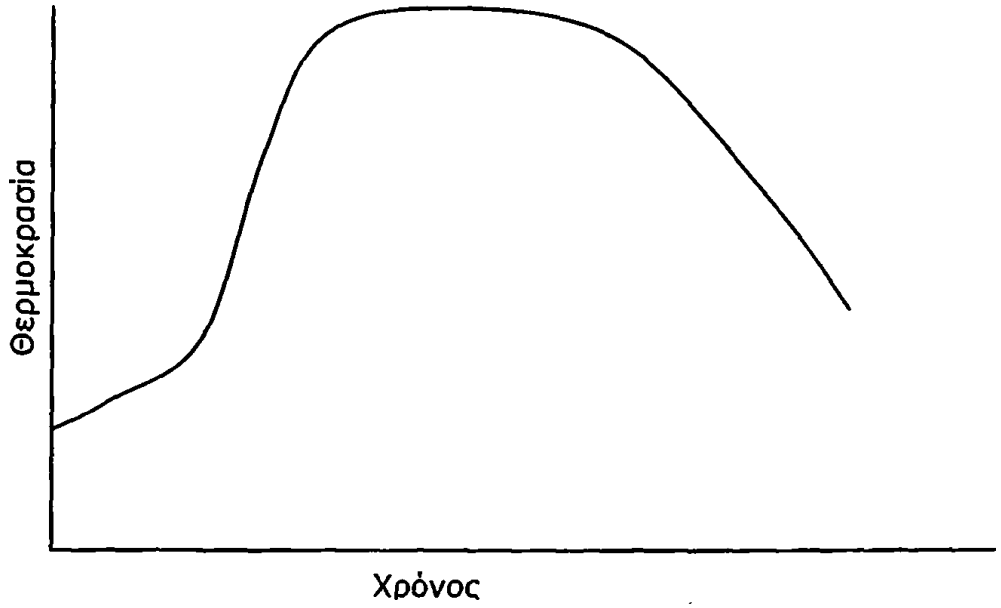
8.3.8 Παραγωγή θερμότητας σε σωρούς κόμποστ

Καθώς οι μικροοργανισμοί αρχίζουν να βιοαποδομούν το απόβλητο, η θερμότητα που δημιουργείται λόγω της μεταβολικής δραστηριότητας παράγεται σε ρυθμό μεγαλύτερο από τον ρυθμό απώλειας. Τα θερμοκρασιακά προφίλ τυπικά αρχίζουν με μια μικρή περίοδο λανθάνουσας φάσης που σχετίζεται με τον εγκλιματισμό των βακτηριδίων. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνει με εκθετικό ρυθμό μέχρι μια μέγιστη τιμή. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στη θερμόφιλη περιοχή (>45°C), πολλές αλλαγές συντελούνται μέσα στον βακτηριακό πληθυσμό. Μικροοργανισμοί που δεν αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες πεθαίνουν ή παράγουν σπορία, ενώ τα θερμόφιλα βακτήρια επικρατούν. Αν η θερμοκρασία ξεπεράσει του 55 με 60°C, τα θερμόφιλα βακτήρια επηρεάζονται και η δραστηριότητά τους ελαττώνεται. Φυσιολογικά, οι σωροί του κόμποστ λειτουργούν είτε στη μεσόφιλη περιοχή (30 με 40 °C) είτε στη θερμόφιλη (50 με 60 °C). Η επιλογή της περιοχής λειτουργίας βασίζεται σε έρευνες πιλοτικής κλίμακας και στη διαθεσιμότητα της θερμικής πηγής σε αποδεκτό κόστος.

Ένα τυπικό θερμοκρασιακό προφίλ φαίνεται στο Σχήμα 8.3. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπό ελεγχόμενες συνθήκες η θερμοκρασία αρχίζει να ελαττώνεται μετά από κάποιο χρονικό σημείο. Αυτή η ελάττωση σχετίζεται με τη εξάντληση των αποθεμάτων τροφής και την αντίστοιχη πτώση της βακτηριακής δραστηριότητας. Η αύξηση και η πτώση της θερμοκρασίας συχνά χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση της λειτουργίας ενός σωρού κόμποστ. Όταν ο σωρός κρυώνει και οι θερμοκρασίες στο εσωτερικό του πλησιάζουν τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, θεωρείται ότι έχει τελειώσει η περίοδος της ενεργούς κομποστοποίησης.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της επιτυχημένης κομποστοποίησης είναι η αλλαγή στην υφή και την οσμή του σωρού προς το τέλος της επεξεργασίας. Στην αρχή της επεξεργασίας μπορεί να εκλύονται απεχθείς μυρωδιές λόγω της λάσπης των βιολογικών καθαρισμών ή της κοπριάς που προστίθεται. Στο τέλος της διεργασίας το κόμποστ μυρίζει όπως το χώμα του κήπου. Η υφή του μείγματος αλλάζει επίσης από τραχιά και ινώδης σε πιο ομογενοποιημένη. Οι αλλαγές στη μυρωδιά και την υφή είναι αποτέλεσμα της βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Η

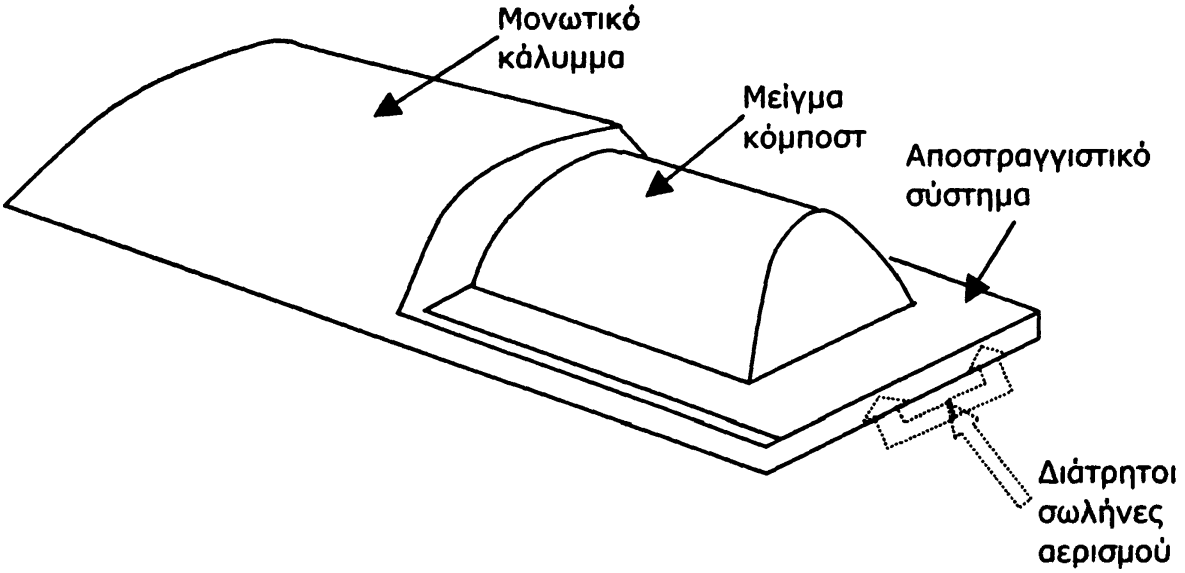
μετατροπή της μάζας από στερεή σε αέρια μορφή ελαττώνει επίσης τον όγκο του σωρού. Ανάλογα με την ποσότητα της οργανικής ύλης που αναμειγνύεται με το χώμα, η μάζα του σωρού αναμένεται να μειωθεί μέχρι και 40% (Hart, 1991).



Σχήμα 8.3 Μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο κατά την κομποστοποίηση

8.3.9 Τύποι συστημάτων κομποστοποίησης

Τρεις τύποι συστημάτων κομποστοποίησης απαντώνται σε ευρεία χρήση: τα σειράδια (windrow), οι στατικοί σωροί και οι κλειστοί αντιδραστήρες. Τα σειράδια και οι στατικοί σωροί, που αποκαλούνται και ανοιχτά συστήματα, χρησιμοποιούνται πιο πολύ απ' ότι οι κλειστοί αντιδραστήρες. Στα ανοιχτά συστήματα, το υλικό που πρόκειται να κομποστοποιηθεί σωριάζεται πάνω σε μια αδιαπέραστη πλατφόρμα, από σκυρόδεμα ή άσφαλτο. Συχνά χρησιμοποιείται ένα κάλυμμα πολυαιθυλενίου για έξτρα προστασία και για να εξασφαλιστεί ότι δεν θα υπάρξει διαρροή στραγγισμάτων. Ο τύπος του αερισμού είναι αυτό που διαφοροποιεί τα σειράδια από τους στατικούς σωρούς. Στα σειράδια, ο σωρός αερίζεται με γύρισμα του μείγματος κόμποστ, είτε χειροκίνητα είτε μηχανικά. Στους στατικούς σωρούς εφαρμόζεται εξαναγκασμένος αερισμός. Ένα σύστημα διάτρητων σωλήνων στρώνεται στη βάση του σωρού (Σχήμα 8.4) και ο αερισμός επιτυγχάνεται κατά θετικό τρόπο (σπρώχνοντας αέρα διαμέσου του σωρού) ή κατά αρνητικό τρόπο (εφαρμόζοντας κενό στο σωρό). Στα κλειστά συστήματα το μείγμα του κόμποστ τοποθετείται σε αντιδραστήρα και η ανάδευση και ο αερισμός πραγματοποιούνται με γύρισμα και εξαναγκασμένο αερισμό.



Σχήμα 8.4 Σχηματικό διάγραμμα στατικού σωρού με αερισμό.

8.3.10 Σειράδια

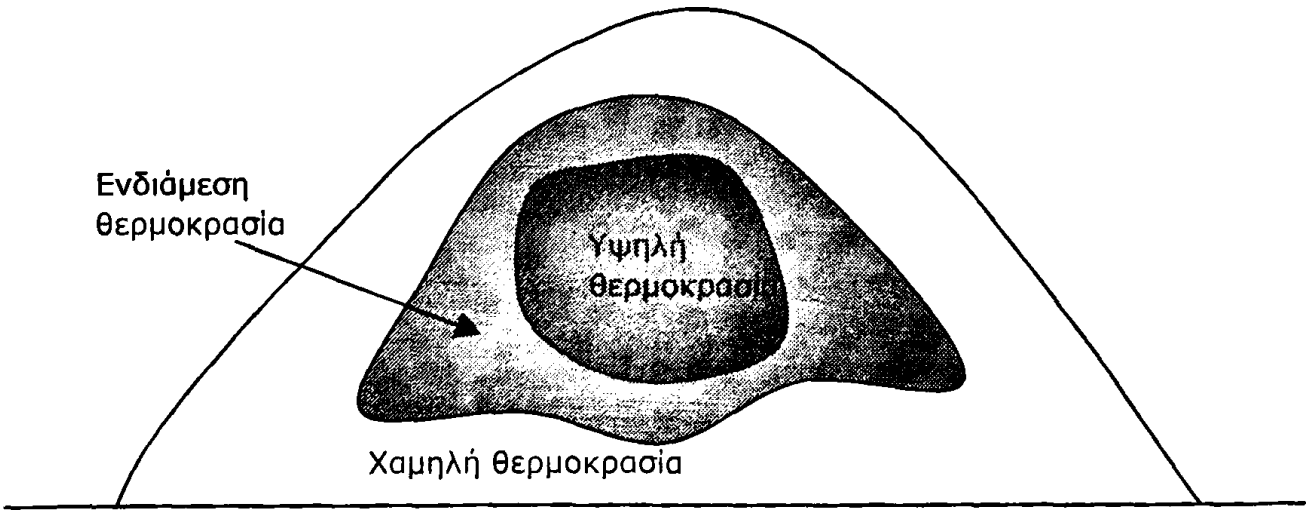
Τα σειράδια είναι το απλούστερο από τα τρία συστήματα κομποστοποίησης. Το μέγεθος του σειραδιού επηρεάζει τη λειτουργία του σωρού του κόμποστ. Για να διατηρηθούν οι υψηλές θερμοκρασίες μέσα στο σειράδι, ο σωρός του κόμποστ πρέπει να είναι αρκετό μεγάλος ώστε η θερμότητα που παράγεται από τις μεταβολικές διεργασίες να είναι μεγαλύτερη από τις απώλειες θερμότητας από τις εξωτερικές επιφάνειες. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια διατομής του σειραδιού, τόσο μικρότερος είναι ο λόγος επιφάνεια/όγκος και κατά συνέπεια η θερμότητα θα συγκρατείται στο σωρό (Hay and Kuchenrither, 1990). Η θερμοκρασία του σειραδιού ελέγχεται με γύρισμα του σωρού, που επίσης παρέχει και αερισμό. Το πλάτος του σωρού είναι συνήθως 3 με 4m, ενώ το ύψος κυμαίνεται από1.2 μέχρι 1.4m (Cookson, 1995). Μερικά σειράδια μπορεί να φτάνουν και τα 6m (Biocycle, 1995).

Για την καλύτερη ομογενοποίηση μέσα στο μείγμα και επομένως καλύτερη βιοαποδόμηση, το υλικό που πρόκειται να κομποστοποιηθεί συνήθως αναμειγνύεται πριν σχηματιστεί ο σωρός ή το σειράδι. Η προανάμειξη είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν πρόκειται να προστεθούν θρεπτικά ή βελτιωτικά. Διαλυτά πρόσθετα και θρεπτικά πρέπει να προστεθούν με το αρχικό νερό σχηματισμού του μείγματος για να εξασφαλιστεί η καλή κατανομή μέσα στο σωρό. Αν προστεθούν αργότερα με το νερό άρδευσης, μπορεί να περιοριστούν η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητά τους από την κίνηση του υγρού μέσα στο μείγμα του κόμποστ. Σε μερικές περιπτώσεις το υλικό που πρόκειται να κομποστοποιηθεί στρώνεται σε στρώματα και μετά αναμειγνύεται για να σχηματισθεί το σειράδι.

8.3.11 Αερισμός σειραδιού

Οι διαστάσεις του σειραδιού εξαρτώνται σε κάποιο βαθμό από τη μέθοδο αερισμού που χρησιμοποιείται. Ο μηχανικός αερισμός τυπικά γίνεται χρησιμοποιώντας είτε ένα φορτωτή είτε ένα ειδικό μηχάνημα που γυρίζει το κόμποστ. Ο φορτωτής είναι πιο φθηνός αλλά η αποτελεσματικότητά του εξαρτάται από τις ώρες που αφιερώνει ο χειριστής για να γυρίσει πολύ προσεκτικά το σωρό. Το ειδικό μηχάνημα (γυριστής-turner) κινείται πάνω από το σωρό και καθώς κινείται γυρίζει και αναμειγνύει το χώμα και έτσι επιτυγχάνει καλύτερη ανάμειξη και αερισμό.

Η συχνότητα των γυρισμάτων εξαρτάται από τους σκοπούς που θέλουμε να πετύχουμε. Το γύρισμα γίνεται κυρίως για τον αερισμό του σωρού και/ή για την έκλυση θερμότητας και ελάττωση της θερμοκρασίας. Ένα τυπικό θερμοκρασιακό προφίλ φαίνεται στο Σχήμα 8.5. Η διαφορά της θερμοκρασίας μεταξύ των ζωνών και το μέγεθος της κάθε ζώνης εξαρτάται σε κάποιο βαθμό από τη συχνότητα των γυρισμάτων. Το γύρισμα βοηθάει στην ανακατανομή του θερμοκρασιακού προφίλ έτσι ώστε τα εξωτερικά στρώματα που έχουν τη χαμηλότερη θερμοκρασία να εκτίθενται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες στο εσωτερικό του σωρού. Ένα άλλο πλεονέκτημα του γυρίσματος είναι η ανάμειξη των ρύπων με τα βελτιωτικά του χώματος, κάτι που οδηγεί σε καλύτερη κατανομή και αυξημένη βιοδιαθεσιμότητα. Τα σειράδια γυρίζονται πολύ συχνά, όπως μια φορά την ημέρα (U.S. EPA, 1995) σπάνια, μια φορά το μήνα (Sellers et al., 1993), έως και καμία φορά καθ' όλη την περίοδο επεξεργασίας.



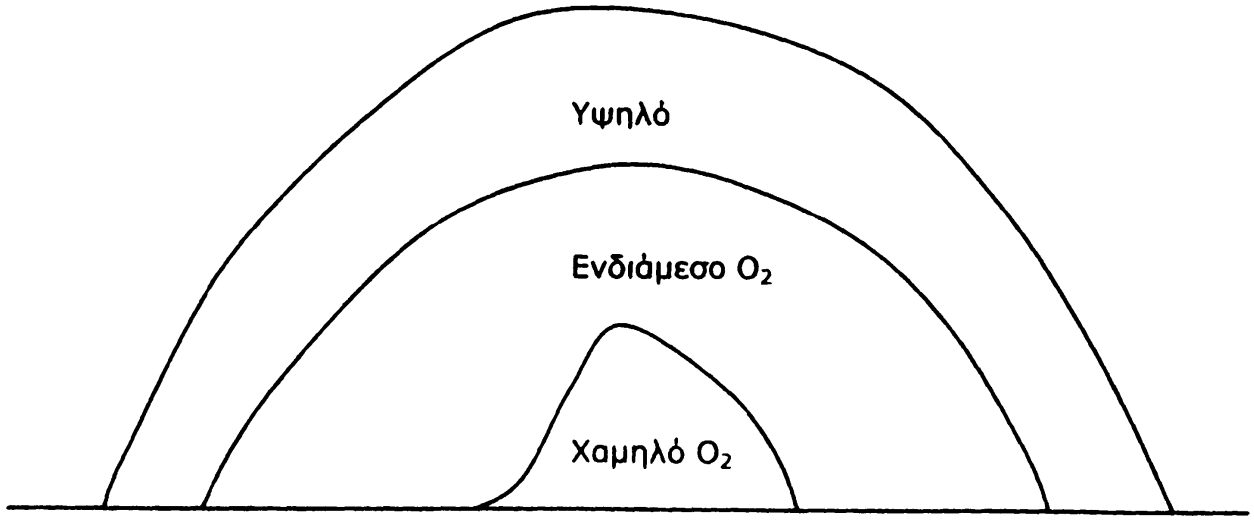
Σχήμα 8.5 Τυπικό προφίλ θερμοκρασιακής κατανομής μέσα σε ένα σειράδι

Οι σωροί που δεν γυρίζονται καθόλου, εξαρτάται από αυτό που καλείται παθητικός αερισμός, αν θα καταφέρουν να διατηρήσουν αερόβιες συνθήκες. Ο παθητικός αερισμός είναι το αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας μέσα στο

σωρό και η τελική βαθμίδα θερμοκρασίας μεταξύ του εσωτερικού του σωρού και της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας, η οποία προκαλεί μεταφορά αέρα μέσα και έξω από το σωρό. Αυτού του είδους ο αερισμός περιορίζεται από το πορώδες του μέσου (χώρος πληρωμένος με αέρα) και από το βάθος του σωρού όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.6. Το εξωτερικό στρώμα που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα θα έχει την υψηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου ενώ το στρώμα στο εσωτερικό του σωρού θα έχει την μικρότερη συγκέντρωση οξυγόνου. Αν οι διαστάσεις του σωρού είναι αρκετά μεγάλες, το οξυγόνο που διαχέεται μέσο των εξώτερων στρωμάτων θα καταναλωθεί πριν φτάσει βαθιά στο εσωτερικό του σειραδιού.

8.3.12 Καλυμμένα σειράδια

Σε μερικές περιπτώσεις τα σειράδια κατασκευάζονται μέσα σε αποθήκες ή παρόμοιες κατασκευές. Σε ένα τέτοιο προφυλαγμένο περιβάλλον δεν υπάρχει ανάγκη για κάλυμμα. Συνήθως όμως τα σειράδια της κομποστοποίησης κατασκευάζονται σε ανοιχτούς χώρους και τότε είναι απαραίτητα καλύμματα για να διατηρήσουν τη θερμοκρασία μέσα στο σωρό, να ελαχιστοποιήσουν τη διάβρωση του ανέμου και να εμποδίσουν τον κορεσμό από τη βροχή. Η βροχή είναι ένα ιδιαίτερο πρόβλημα γιατί τα στραγγίσματα από τους κορεσμένους σωρούς περιέχουν ρύπους. Επίσης, τα καλύμματα χρησιμοποιούνται όταν υπάρχει πιθανότατα εκλύσεων επικίνδυνων VOCs. Το υλικό κάλυψης είναι συνήθως είτε συνθετικό όπως πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας είτε ένα στρώμα οργανικού υλικού όπως πριονίδια ή κόμποστ.



Σχήμα 8.6 Κατανομή οξυγόνου μέσα σε ένα σειράδι όταν δεν πραγματοποιείται τακτικό γύρισμα.

8.3.13 Στατικοί σωροί

Σε αυτή τη διάταξη, το υλικό που πρόκειται να κομποστοποιηθεί τοποθετείται σε στρώσεις πάνω σε ένα σύστημα διάτρητων σωλήνων που συνδέονται με ένα φυσητήρα ή μια αντλία κενού. Ο αερισμός στους στατικούς σωρούς μπορεί να επιτευχθεί είτε με θετικό τρόπο (εξαναγκασμένος αερισμός) είτε με αρνητικό τρόπο (εφαρμογή κενού). Η εφαρμογή του αρνητικού τρόπου είναι προτιμότερη γιατί ελαχιστοποιούνται οι εκλύσεις αερίων από το σωρό και τα απαέρια (off-gas) επεξεργάζονται χωριστά χρησιμοποιώντας βιόφιλτρα ή καταλυτική οξείδωση. Η ανακύκλωση των απαερίων μπορεί να είναι αποτελεσματική, μια διεργασία κατά την οποία ο στατικός σωρός μετατρέπεται από μόνος του σε βιολογικό φίλτρο. Ο αρνητικός αερισμός δεν είναι η καλύτερη λύση σε περιοχές όπου επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες, γιατί η εισαγωγή κρύου αέρα θα προκαλέσει πτώση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα στα εξωτερικά στρώματα. Αντιθέτως, ο θετικός-εξαναγκασμένος αερισμός αυξάνει τη θερμοκρασία του σωρού γιατί ο αέρας θερμαίνεται λόγω της συμπίεσης στα κομπρεσέρ.

Η παροχή αέρα χρησιμοποιείται για να ελέγχει τόσο τη θερμοκρασία όσο και τη συγκέντρωση οξυγόνου μέσα στον στατικό σωρό. Η έξοδος των διάτρητων σωλήνων και ο ρυθμός αερισμού είναι ουσιαστικές σχεδιαστικές παράμετροι σε μια μονάδα επεξεργασίας στατικού σωρού. Οι σωλήνες στη βάση είναι πάντοτε βυθισμένες σε ένα στρώμα διαπερατού υλικού όπως χαλίκια, άμμος, κομματάκια ξύλου ή κόμποστ. Η ικανότητα αερισμού του στατικού σωρού χωρίς να παρενοχλείται το μείγμα του κόμποστ επιτρέπει τη χρήση σωρών μεγαλύτερων διαστάσεων σε σχέση με τα σειράδια. Οι στατικοί σωροί έχουν ύψος συνήθως μέχρι 3m, αλλά έχουν χρησιμοποιηθεί σωροί μέχρι και 6m (Cookson, 1995). Σε πολύ ψηλούς σωρούς τοποθετούνται δίκτυα σωληνώσεων σε διάφορα επίπεδα για αερισμό αλλά και για τη μεταφορά υγρασίας και θρεπτικών.

Αερισμός στατικών σωρών

Για να είναι επιτυχημένος ο σχεδιασμός ενός σωρού, πρέπει ο ρυθμός αερισμού που χρησιμοποιείται να ανταποκρίνεται στη βακτηριακή δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα. Όταν ξεκινάει η επεξεργασία και η βακτηριακή δραστηριότητα επιταχύνεται, η ανάγκη για οξυγόνο είναι μεγάλη, η θερμοκρασία ανεβαίνει σχετικά γρήγορα και απαιτείται μεγάλη παροχή αέρα. Καθώς η αποκατάσταση εξελίσσεται, οι συγκεντρώσεις των οργανικών μειώνονται, η βακτηριακή δραστηριότητα ελαττώνεται, η ανάγκη για οξυγόνο ελαττώνεται, η θερμοκρασία πέφτει και απαιτείται χαμηλότερη παροχή αέρα. Τρεις τρόποι αερισμού είναι δυνατοί, ανάλογα με το ρυθμό αερισμού (Leton and Stentiford, 1990):

1. Σταθερός ρυθμός: Ο ρυθμός αερισμού είναι σταθερός και ο έλεγχος επιτυγχάνεται ανοίγοντας και κλείνοντας την παροχή αέρα όποτε απαιτείται. Για παράδειγμα, ο αερισμός μπορεί να είναι 6min ανοικτός και 18min κλειστός. Το σημαντικότερο μειονέκτημα του σταθερού αερισμού είναι ότι ο σωρός μπορεί να υπεραεριστεί (ψυχθεί) στην περίοδο

εκκίνησης της διεργασίας όταν η βακτηριακή δραστηριότητα δεν είναι μεγάλη και να υποαεριστεί αργότερα όταν η βακτηριακή δραστηριότητα και η θερμοκρασία είναι σε έξαρση.

2. Μεταβαλλόμενος ρυθμός: Αυτή είναι η λιγότερο χρησιμοποιούμενη μορφή αερισμού. Σε αυτή την περίπτωση ο αρχικός ρυθμός αερισμού είναι υψηλός και μειώνεται σταδιακά (βηματική συνάρτηση) με το χρόνο. Αυτή η μέθοδος είναι δύσκολο να εφαρμοστεί γιατί απαιτεί καθημερινή παρακολούθηση.
3. Αυτόματος αερισμός: Χρησιμοποιείται υπολογιστής για αυτόματη ρύθμιση του αερισμού ανάλογα με τις μεταβολές της θερμοκρασίας.

Κάλυψη στατικού σωρού

Σε περίπτωση που καλυφθεί ο σωρός με κάποιο αδιαπέραστο πλαστικό κάλυμμα, πρέπει να ληφθούν μέτρα για να επιτρέπεται η έξοδος ή είσοδος του αέρα. Η πιο απλή λύση θα ήταν να ανοιχτούν τρύπες στο κάλυμμα, αυτό όμως θα οδηγούσε σε μικρή ανακυκλοφορία μεταξύ των ανοιγμάτων και καθόλου κυκλοφορία στα καλυμμένα τμήματα. Μια εναλλακτική λύση είναι να επιτραπεί παθητικός αερισμός με τοποθέτηση σωλήνων βυθισμένων στο σωρό και ανοικτών στην ατμόσφαιρα από την άλλη μεριά. Μια τρίτη εναλλακτική λύση θα ήταν να επανατροφοδοτείται μέρος του ρεύματος εξόδου στο σωρό, με προσθήκη και φρέσκου αέρα. Ο βαθμός αποτελεσματικότητας όμως και τα προβλήματα που συνοδεύουν αυτές τις τεχνικές δεν είναι καλά τεκμηριωμένα.

8.3.14 Κλειστοί αντιδραστήρες

Η κομποστοποίηση σε αντιδραστήρες, αν και απαιτεί υψηλό πάγιο κόστος, παρέχει την πιο ελεγχόμενη διεργασία και έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ανοικτά συστήματα. Οι κλειστοί αντιδραστήρες είναι εφοδιασμένοι με συσκευές ανάμειξης, σχεδιασμένες για συχνή αν όχι συνεχή ανάμειξη του αποβλήτου. Η ανάμειξη βελτιώνει την κατανομή των ρύπων μέσα στη μάζα του κόμποστ και επιτρέπει μεγαλύτερη επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και των χημικών, αυξάνοντας έτσι την τάση για βιοαποδόμηση (Hart, 1991). Οι κλειστοί αντιδραστήρες παρέχουν επίσης καλύτερο έλεγχο των αέριων εκλύσεων. Τα πτητικά οργανικά και οι απεχθείς οσμές ανακυκλώνονται ή επεξεργάζονται χωριστά. Καθώς ο σωρός δεν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, η απώλειες θερμότητας ελαχιστοποιούνται και έλεγχος θερμοκρασίας και οξυγόνου μπορούν να επιτευχθούν με εξαναγκασμένο αερισμό. Επίσης, το κλειστό περιβάλλον επιτρέπει την διατήρηση βέλτιστης υγρασίας και την ελαχιστοποίηση των στραγγισμάτων και κατά συνέπεια της ρύπανσης των υπόγειων νερών στην περιοχή επεξεργασίας.

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Στα πλεονεκτήματα της κομποστοποίησης περιλαμβάνονται οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, η χαμηλή παραγωγή λάσπης, η εφαρμογή της στις

περισσότερες οργανικές ενώσεις και η ανεκτικότητα σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων (U.S. EPA, 1985). Ο χρόνος παραμονής, δηλαδή ο χρόνος αποικοδόμησης για ανάλογες ενώσεις, είναι πολύ μικρότερος στην κομποστοποίηση απ' ό,τι στην in situ ή στην επεξεργασία γης, για παράδειγμα εβδομάδες αντί για μήνες (Savage et al., 1985). Η απαίτηση σε γη είναι μικρότερη στην κομποστοποίηση σε σχέση με την επεξεργασία γης, ενώ ελαχιστοποιούνται τα προβλήματα ρύπανσης του νερού. Συγκρινόμενη με μη βιολογικές μεθόδους, όπως η αποτέφρωση, η κομποστοποίηση είναι πολύ φθηνότερη ενώ η τεχνολογία που εφαρμόζεται είναι πολύ πιο απλή. Στα μειονεκτήματα της κομποστοποίησης περιλαμβάνονται υψηλές απαιτήσεις συντήρησης και υψηλές εκλύσεις αερίων λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται. Πάντως, οι εκλύσεις αερίων ελέγχονται πιο εύκολα στην κομποστοποίηση απ' ό,τι στην επεξεργασία γης. Τέλος, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και του περιοδικού αερισμού, απαιτείται να ελέγχεται περιοδικά η θερμοκρασία για να διατηρηθεί βέλτιστη βακτηριακή δραστηριότητα.

8.4 Ασκήσεις

Άσκηση 1

Μια μονάδα επεξεργασίας γης καλύπτει μια περιοχή 2 acre και έχει ένα μέσο βάθος 70cm. Ανάλυση νερού εδάφους έδειξε ότι τα πρώτα 20m έχουν υγρασία 11% ενώ τα υπόλοιπα 50m έχουν υγρασία 14%. Πόσο νερό (σε m^3) θα πρέπει να προστεθούν στη μονάδα επεξεργασίας για να φέρουν την υγρασία σε ένα ποσοστό 16%. Το έδαφος έχει πυκνότητα 1.85 g/cm^3.

Άσκηση 2

Σε ένα πείραμα εργαστηριακής κλίμακας 20mg NH_4NO_3 και 3mg KH_2PO_4 προστίθενται σε ένα δοχείο που περιέχει 10gr χώμα. Βρείτε την αναλογία N:P για τα ανόργανα συστατικά που προστέθηκαν.

Άσκηση 3

Χώμα σε μια μονάδα επεξεργασίας γης βρίσκεται σε 12 inches βάθος, έχει πυκνότητα 1.55 g/cm^3 και περιέχει υγρασία 14% κ.β.

Εάν $\rho s=5.65$ g/cm^3

α) υπολογίστε το πορώδες

β) πόσο γρήγορα θα καταναλωθεί το οξυγόνο εάν ο ρυθμός κατανάλωσης είναι 150 $g/m^3 \cdot h$. Υποθέτουμε ότι το χώμα έχει θερμότητα 20^0C

8.5 Βιβλιογραφία

Biocycle (1995) Cleaning Carolina soil, successful bioremediaton with compost. *Biocycle*, vol. 36, 2, pp. 57-59.

Bogart J.D., and League J.R. (1988) Biological remediation of underground storage facilities. *Air Pollution Control Association*, 81st Annual Meeting of APCA, paper 88-7.2.

Cookson L.T. (1995) Bioremediation Engineering Design and Application, McGraw-Hill, New York.

Dooley M.A., Taylor K., and Allen B. (1995) *Composting of Herbicide-Contaminated Soil in Bioremediation of Recalcitrant Organics*, Hinchee R.E., Anderson D.B. and Hoeppel R.E. eds., Battelle Press, Columbus, Ohio.

Dupont R.R., Sims R.C., Sims J.L. and Sorensen D.L. (1988) In situ biological treatment of hazardous waste-contaminated soils, in *Bioremediation Systems*, vol. II, edited by Donald L. Wise, CRC Press, Florida.

Epstein E., and Alpert J.E. (1980) Composting of industrial wastes, *New Ultimate Disposal Options*, vol. 4, chap. 15, R.B. Pojasek ed., Ann Arbor Science, Michigan, pp. 243-252.

Fiorenza S., Duston K.L., and Ward C.H. (1991) Decision making- Is bioremediation a viable option? *Journal of Hazardous Materials*, vol. 28, pp. 171-183.

Flathman P.E., Krupp B.J., Trausch J.R., Carson J.H., Yao R., Laird G.J., Woodhull P.M., Jerger D.E., Lear P.R., and Zottola P. (1995) Biological solid-phase treatment of vinyl acetate-contaminated soil: an emergency response action. *Proceedings of the Air and Waste Management Association 88th Annual Meeting and Exhibition*, San Antonio, TX, paper 95-FA 163.02.

Fogel S. (1994) Full scale bioremediation of no. 6 fuel oil-contaminated soil: 6 months of active and 3 years of passive treatment, in *Bioremediation Field Experience*, P.E. Flathman, D.E. Jerger, and J.H.Exner, eds., Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 161-175.

Genes B.R., and Cosentini C.C. (1993) Bioremediation of polynuclear aromatic hydrocarbon contaminated soils at the three sites, in *Hydrocarbon Contaminated Soils*, vol. III, E.J. Clabrese and P.T. Kostecki, eds., Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 323-331.

Hanstveit A.O., van Germet W.J.Th., Janssen D.B., Rulkens W.H., and van Veen H.J. (1988) Literature study on the feasibility of microbiological decontamination of polluted soils, in *Biotreatment Systems*, vol I, ed. By Donald L. Wise, CRC Press, Inc., Florida.

Hart S.A. (1991) Composting potentials for hazardous waste management, in *Biological Processes, Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series*, vol 3, ed. by H.M. Freeman and P.R. Sferra, Technomic, Lancaster, P.A.

Hay J.C., and Kuchenrither R.D. (1990) Fundamentals and application of windrow Composting. *Journal of Environmental Engineering*, vol. 116, pp. 746-763.

Hayes K.W., Meyers J.D., and Huddleston R.L. (1995) Biopile treatability, bioavailability and toxicity evaluation of a hydrocarbon-impacted soil, in Applied Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons, ed. by Hinchee R.E., Kittel R.E., and Reisinger H.J, Battelle Press, Columbus, Ohio.

Holroyd M.L., and Caunt P. (1995) Large-scale soil bioremediation using white-rot fungi in bioaugmentation for site remediation. Hinchee R.E., Fredrickson R.E. and Alleman B.C. eds., Battelle Press, Columbus, Ohio.

King R.B., Long G.M., and Sheldon J.K. (1992) *Practical Environmental Bioremediation*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Leavitt M.E. (1992) In situ bioremediation of diesel fuel in soil, in *Bioremediation: the state of practice in hazardous waste remediation operations*, Seminar sponsored by Air and Waste Management Association and HWAC, January, 1992.

LaGrega M.D., Buckingham P.L., and Evans J.C. (1994) *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, New York.

Leton T.G., and Stentiford E.I. (1990) Control of aeration in static pile composting. *Waste Management and Research*, vol. 8, pp. 299-306.

Nyer E.K. (1992) Treatment for organic contaminants, physical/chemical methods, in *Bioremediation: the state of practice in hazardous waste remediation operations*, Seminar sponsored by Air and Waste Management Association and HWAC, January, 1992.

Portier R.J., and Christiansen J.A. (1994) Closure of an RCRA surface impoundment by employing a modified biological treatment approach, in Bioremediation Field Experience, P.E. Flathman, D.E. Jerger, and J.H.Exner, eds., Lewis Publishers, Chelsea, MI.

Ryan J.R., Loehr R.C., and Rucker E. (1991) Bioremediation of organic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 28, pp, 159-169.

Savage G.M., Diaz L.F., and Golueke C.G. (1985) Disposing of organic hazardous wastes by composting. *Biocycle*, January/February, pp. 31-34.

Sellers K.L, Pedersen T.A., and Fan C. (1993) Review of soil mound technologies for the bioremediation of hydrocarbon contaminated soil, in *Hydrocarbon Contaminated Soils*, vol. III, E.J. Clabrese and P.T. Kostecki, eds., Lewis Publishers, Chelsea, MI.

Stegmann R., Lotter S., and Heerenklage J. (1991) Biological treatment of oil contaminated soils in bioreactors, in On-Site Bioreclamation Processes for Xenobiotic and Hydrocarbon Treatment, Hinchee R.E. and Olfenbuttel R.F. eds., Butterworth_Heinemann, Massachusetts.

U.S. Environmental Protection Agency (1983) EPA guide for identifying clean up alternatives at hazardous waste sites and spills: biological treatment, EPA 600/3-83/063.

U.S. Environmental Protection Agency (1988) Technology screening guide for treatment of CERCLA soils and sludges, EPA 540/2-88/004.

U.S. Environmental Protection Agency (1990) *Available models for estimating emissions resulting from bioremediation processes: a review*, EPA 600/3-90/031.

U.S. Environmental Protection Agency (1993) *Bioremediation using the land treatment concept*, EPA 600/R-93/164.

U.S. Environmental Protection Agency Member Agencies of the Federal Remediation Technologies Roundtable (1995) Remediation case studies: bioremediation, EPA-542-R-95-002.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. Βιοαποκατάσταση ημιστερεής φάσης

9.1 Εισαγωγή

Η επεξεργασία ημιστερεής φάσης χρησιμοποιείται για την βιοαποικοδόμηση ρυπασμένου εδάφους. Συνήθως, πραγματοποιείται εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους και μεταφορά του στον αντιδραστήρα ημιστερεής φάσης. Το διακριτικό χαρακτηριστικό της επεξεργασίας ημιστερεής φάσης είναι η αιώρηση του ρυπασμένου χώματος σε υδατικό μέσο. Δηλαδή, η επεξεργασία πραγματοποιείται σε κορεσμένες συνθήκες. Η λάσπη σχηματίζεται με προσθήκη νερού ή υγρών αποβλήτων στο ρυπασμένο χώμα, μέχρι να σχηματισθεί λάσπη επιθυμητής πυκνότητας. Η πυκνότητα της λάσπης καθορίζεται από τις ποσότητες που επεξεργάζονται και τις συγκεντρώσεις των ρύπων. Η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για την ανάμειξη αυξάνει εκθετικά με την πυκνότητα. Μικρές πυκνότητες προτιμούνται συνήθως όταν υφίστανται επεξεργασία μεγάλες ποσότητες λάσπης. Παρόμοια, υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων απαιτούν μεγάλους ρυθμούς μεταφοράς οξυγόνου και συνήθως χρειάζεται αραίωση της λάσπης. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης είναι καλά αναδευόμενοι αντιδραστήρες προκειμένου να διατηρούν τα σωματίδια σε αιώρηση.

Καθώς αναμειγνύεται η λάσπη αυξάνει η επαφή μεταξύ μικροοργανισμών και ρύπων και κατά συνέπεια αυξάνουν η μεταφορά μάζας και οι ρυθμοί αντίδρασης. Η βιοαποδόμηση βελτιστοποιείται προσθέτοντας θρεπτικά (ανόργανα και/ή οργανικά) και ρυθμίζοντας το pH και τη θερμοκρασία σύμφωνα με τις ανάγκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Η συνεχής ανάδευση και ο αερισμός βοηθούν στην διάσπαση των συσσωματωμάτων του χώματος και στη διαλυτοποίηση των ρύπων. Σε σχέση με τις άλλες μεθόδους επεξεργασίας, ο αντιδραστήρας ημιστερεής φάσης παρέχει τη μεγαλύτερη επαφή μεταξύ ρύπων, μικροοργανισμών, οξυγόνου, νερού και θρεπτικών. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, η επεξεργασία ημιστερεής φάσης μπορεί να εφαρμοστεί ιδιαίτερα για την βιοαποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με πετρελαϊκά απόβλητα και απόβλητα προϊόντων πίσσας (Lewis, 1992).

Η επεξεργασία ημιστερεής φάσης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε in situ είτε στο πεδίο (on site). Η διαφορά μεταξύ των δύο δεν είναι ξεκάθαρη και εξαρτάται από το χειρισμό των υλικών και τον εξοπλισμό. Γενικά ο όρος in situ αναφέρεται στην επεξεργασία λάσπης μέσα στο χώρο (στέρνα , λάκκος) από όπου προέρχεται, χωρίς σημαντική παρενόχληση στο πεδίο. Ο όρος on-site, αναφέρεται στην εκσκαφή της ρυπασμένης λάσπης και χώματος, η επεξεργασία των οποίων γίνεται σε ειδικά σχεδιασμένους αντιδραστήρες. Στην in situ επεξεργασία λάσπης, ένας επιπλέων αναμείκτης ή ένας αεριστήρας τοποθετείται στον λάκκο και η επεξεργασία πραγματοποιείται σε μία μόνο δόση. Όταν ολοκληρωθεί η επεξεργασία, τα στερεά αφήνονται να καθιζήσουν και το υγρό αντλείται. Εάν η

επεξεργασμένη λάσπη προορίζεται να παραμείνει επί τόπου, τότε τα στερεά πρέπει είτε να ξηραθούν, ή να σταθεροποιηθούν με ασβέστη ή με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας πριν την κάλυψη ή το επαναγέμισμα του λάκκου.

Για λάκκους μεγαλύτερους από 8000 m^2 σε επιφάνεια, η επεξεργασία σε μια μόνο δόση δεν συστήνεται λόγω της δυσκολίας να επιτευχθεί ομογενοποίηση μέσα στο λάκκο. Οι μεγάλοι λάκκοι πρέπει να χωρίζονται σε κελιά χρησιμοποιώντας χωμάτινα χωρίσματα πριν την έναρξη της αποκατάστασης.

Οι αντιδραστήρες για την on-site επεξεργασία ημιστερεής φάσης μπορούν είτε να αγοραστούν είτε να κατασκευαστούν ανάλογα με το μέγεθος και τα επιλεγμένα υλικά. Οι εμπορικά διαθέσιμοι αντιδραστήρες ποικίλουν στο μέγεθος από 3 έως 10 m διάμετρο και 4.5 έως 7.6 m σε βάθος (King et al., 1992). Οι φορητές δεξαμενές χωράνε περίπου 75 m^3 υγρού, ενώ οι δεξαμενές που κατασκευάζονται επί τόπου χωράνε από 300 μέχρι 1325 m^3 (League, 1991), αν και έχουν κατασκευαστεί ακόμη μεγαλύτερες μονάδες. Οι in situ αντιδραστήρες συνήθως κατασκευάζονται εκεί που έχει γίνει η εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους. Για προστασία του υπόγειου νερού από ρύπανση, το χώμα πρέπει να συμπιεστεί και να στρωθεί ένα στρώμα αργίλου ώστε να σχηματισθεί ένα στρώμα χαμηλής διαπερατότητας. Στη συνέχεια ένα χοντρό κάλυμμα, όπως υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, χρησιμοποιείται για να κρατήσει τυχόν διαρροές και να εμποδίσει τη ρύπανση του υπόγειο νερού.

9.2 Περιγραφή της διεργασίας

Τα συστήματα βιοαποκατάστασης ημιστερεής φάσης τυπικά λειτουργούν σαν αντιδραστήρες διαλείποντος ή ημιδιαλείποντος έργου λόγω της φύσης και της ποσότητας των υλικών που εμπλέκονται. Η συνεχής λειτουργία είναι δυνατή αλλά συνήθως δεν εφαρμόζεται. Στη λειτουργία διαλείποντος έργου χρειάζεται ένα απλό δοχείο για αντιδραστήρας. Τα ρυπασμένα χώματα και οι λάσπες αποτίθενται στον αντιδραστήρα, προστίθενται θρεπτικά, νερό και βακτηριακές καλλιέργειες και η λάσπη αναμειγνύεται και αερίζεται μέχρι οι συγκεντρώσεις των ρύπων να ελαττωθούν στα επιθυμητά επίπεδα. Τότε, σταματάει η ανάμειξη και ο αερισμός και τα στερεά διαχωρίζονται από το υγρό είτε με κατακρήμνιση είτε με επίπλευση. Τα χώματα απομακρύνονται και αν είναι κατάλληλα επιστρέφονται στην αρχική τους θέση, ενώ το υγρό μπορεί είτε να αποσταλεί σε μια μονάδα βιολογικού καθαρισμού είτε να αφεθεί να εξατμιστεί είτε να χρησιμοποιηθεί για την επόμενη επεξεργασία. Ένα ποσοστό της λάσπης παραμένει στον αντιδραστήρα προκειμένου να χρησιμεύσει σαν μαγιά για επόμενες διαδοχικές επεξεργασίες. Αυτός ο τύπος λειτουργίας ονομάζεται αντιδραστήρας διαδοχικών περιόδων διαλείπουσας λειτουργίας (sequencing batch reactor, SBR).

Στην ημιδιαλείπουσα λειτουργία τα βήματα επεξεργασίας πραγματοποιούνται σε διαφορετικές δεξαμενές. Η πρώτη δεξαμενή συνήθως χρησιμοποιείται για την

ανάμειξη στερεών και νερού και για την προσθήκη των απαραίτητων θρεπτικών, εμβολίου και για τη ρύθμιση του pH. Το μείγμα μεταφέρεται στη συνέχεια στη δεξαμενή επεξεργασίας όπου πραγματοποιείται η βιοαποδόμηση με συνεχή ανάμειξη και αερισμό. Κατόπιν, η λάσπη αντλείται στην τελευταία δεξαμενή, όπου το υγρό διαχωρίζεται από τα στερεά. Σε αυτό το στάδιο μπορεί να συνεχίζεται η βιοαποδόμηση. Το σύστημα ημιδιαλείπουσας λειτουργίας είναι πιο αποτελεσματικό από πλευράς χρήσεως όγκου γιατί η προσθήκη νερού και το στάδιο διαχωρισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μικρότερες δεξαμενές. Όμως, η πολυπλοκότητα και το προστιθέμενο κόστος του συστήματος καθιστούν τον απλό SBR πιο οικονομική λύση.

9.3 Διατάξεις αντιδραστήρων και μοντελοποίηση

Οι δύο διατάξεις φαίνονται σχηματικά στα Σχήματα 9.1 και 9.2. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διάταξη του SBR που παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.1 είναι μια χρονική ακολουθία και ότι κάθε ένα από τα βήματα πραγματοποιείται στην ίδια φυσική μονάδα.

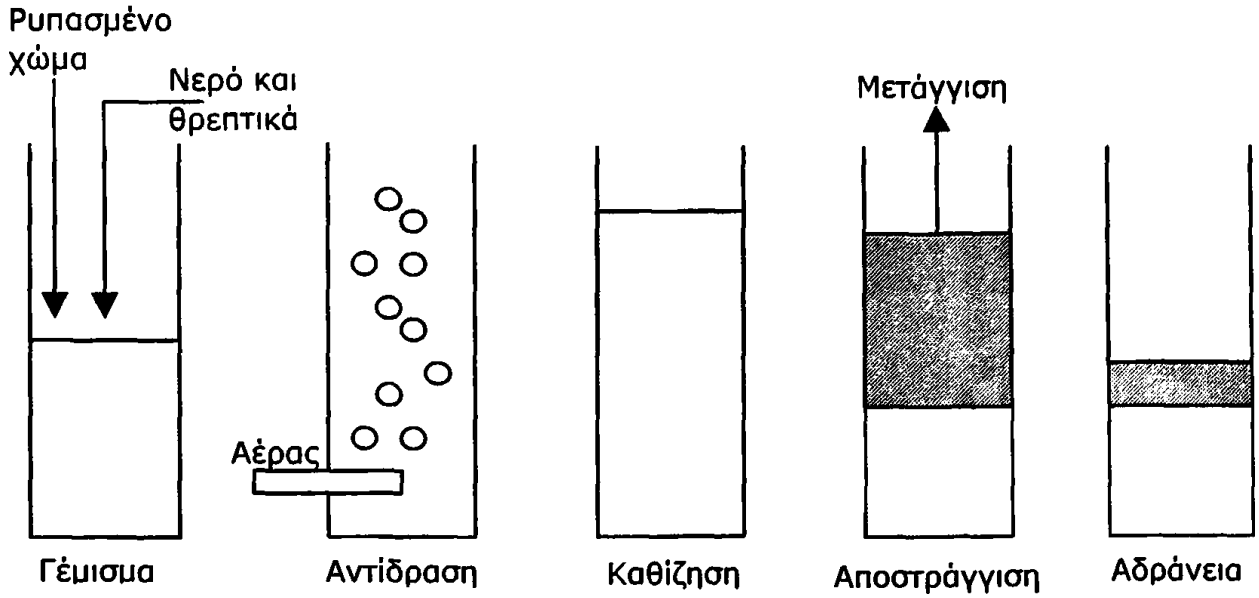
Ο χρόνος για την αραίωση του ρυπασμένου χώματος στην επιθυμητή πυκνότητα και για την προσθήκη των θρεπτικών καθορίζεται από φυσικούς περιορισμούς όπως το μέγεθος των αντλιών και η ποσότητα των υλικών που επεξεργάζονται. Ο χρόνος καθίζησης είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των σωματιδίων του χώματος και της πυκνότητας του αιωρήματος. Η ταχύτητα καθίζησης ελαττώνεται με το μέγεθος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων. Ο χρόνος αντίδρασης είναι συνάρτηση της βιοαποδομησιμότητας (biodegradability) των ρύπων, της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών και της κατανομής των ρύπων μεταξύ υγρής και στερεής φάσης. Όπως αναφέρθηκε και στα Κεφάλαια 4 και 5, τα βακτήρια λαμβάνουν όλα τα θρεπτικά από την υγρή φάση και γι' αυτό η κατανομή μεταξύ των φάσεων και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες στο σχεδιασμό αντιδραστήρων ημιστερεής φάσης.

9.3.1 Μοντελοποίηση αντιδραστήρα διαλείποντος έργου

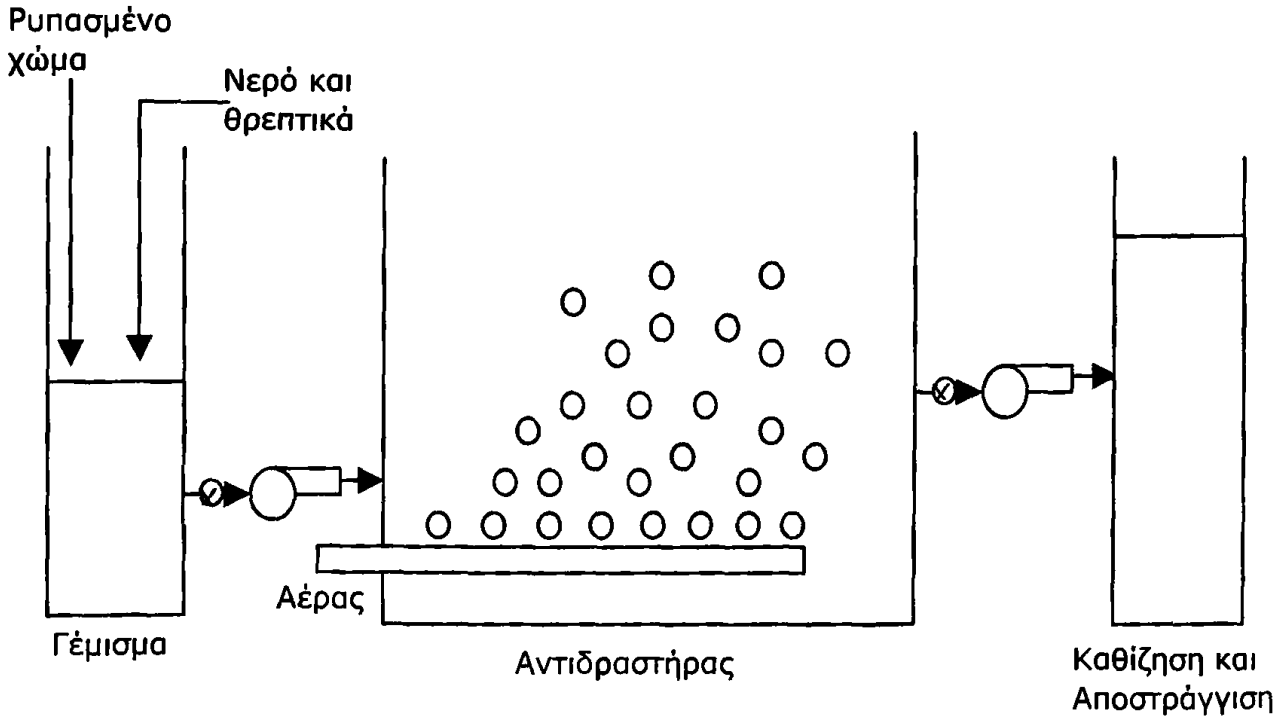
Αν και οι αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης πλήρους κλίμακας είναι δύσκολο να αναμειχθούν, σχεδόν πάντα υποτίθεται πλήρης ανάμειξη. Τα ισοζύγια μάζας για ιδανικούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου περιέχουν μόνο τον όρο συσσώρευσης και το ρυθμό αντίδρασης, όπως φαίνεται στη συνέχεια:

$$\frac{dM}{dt} = Vr_o \qquad (9.1)$$

όπου M = μάζα των ρύπων στο αντιδραστήρα, kg
t = χρόνος, day
V = όγκος αντιδραστήρα, m^3
r_o = ρυθμός βιοαποικοδόμησης των ρύπων, kg/m^3 day



Σχήμα 9.1 Σχηματικό διάγραμμα των χρονικών βημάτων ενός SBR. Ο χρόνος που απαιτείται για κάθε βήμα εξαρτάται από το προς επεξεργασία υλικό.



Σχήμα 9.2 Σχηματικό διάγραμμα αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου στον οποίο η προσθήκη νερού, η αντίδραση και ο διαχωρισμός των στερεών γίνονται σε διαφορετικές μονάδες.

Στη συνέχεια ο όγκος του υγρού θεωρείται ίσος με τον συνολικό όγκο $V(V_L+V_{solids})$.Ο όγκος των στερεών είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο του υγρού ουσιαστικά σε κάθε περίπτωση. Οι Εξισώσεις 9.1-9.5 πρέπει να τροποποιηθούν σε περίπτωση που αυτή η προσέγγιση δεν ισχύει.

Η μάζα των ρύπων περιλαμβάνει τους ρύπους που προσροφούνται πάνω στα στερεά και τους ρύπους που βρίσκονται στο διάλυμα:

$$M = sX_S V + CV \tag{9.2}$$

όπου s = μάζα ρύπων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεών στον αντιδραστήρα, kg/kg

X_S = συγκέντρωση στερεών (υποτίθεται ότι είναι ρυπασμένο χώμα), kg/m^3

C = συγκέντρωση διαλυτοποιημένου ρύπου, kg/m^3

Όταν η αντίδραση είναι αργή, θεωρούμε συνθήκες ισορροπίας και τα διαλυτοποιημένα και προσροφημένα συστατικά σχετίζονται με το συντελεστή κατανομής χώματος, K_{SD}:

$$K_{SD} = \frac{s}{C_S} \tag{9.3}$$

Η γρήγορη κινητική της αντίδρασης οδηγεί σε συνθήκες μη ισορροπίας και τότε πρέπει να γίνουν διαφορετικά ισοζύγια μάζας για την προσροφημένη και για την υγρή φάση.

Προσροφημένη φάση: $$\frac{dM_{soil}}{dt} = -VK_L a(C_S - C) \tag{9.4α}$$

$$X_S \frac{ds}{dt} = -K_L a(\frac{s}{K_{SD}} - C) \tag{9.4β}$$

Υγρή φάση: $$V\frac{dC}{dt} = VK_L a(C_S - C) + Vr_o \tag{9.5α}$$

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C_S - C) + r_o \tag{9.5β}$$

όπου K_L = συντελεστής μεταφοράς μάζας, m/day

a = ειδική επιφάνεια, m^{-1}

C_S = συγκέντρωση ισορροπίας στην υγρή φάση, kg/m3

Στις περισσότερες περιπτώσεις, θεωρούνται συνθήκες ισορροπίας και η Εξίσωση (9.1) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$(K_{SD}X_S V + V)\frac{dC}{dt} = Vr_o \tag{9.6α}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{r_o}{K_{SD}X_S + 1} \qquad (9.6\beta)$$

9.3.2 Τροφοδοσία οξυγόνου

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, το οξυγόνο απαιτείται για την αερόβια αποικοδόμηση των ρύπων. Κάτω από ορισμένες συνθήκες NO_3^-, NO_2^- ή SO_4^- μπορούν να αντικαταστήσουν το O_2 σαν τελικό δέκτη ηλεκτρονίων. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις το οξυγόνο είναι ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων λόγω της μεγάλης γκάμας ρύπων που προσβάλλει και της αποτελεσματικής βιοαποδόμησης που επιφέρει. Το οξυγόνο μπορεί να χορηγηθεί με διαχεόμενο αερισμό (diffused aeration), με τουρμπίνες διασποράς (turbine spargers) ή με επιφανειακό αερισμό (Metcalf and Eddy, 1991).

Στο διαχεόμενο αερισμό το οξυγόνο χορηγείται με πίεση αέρα μέσα από πορώδεις συσκευές όπως κεραμικοί διαχύτες που εγκαθίστανται στον πάτο της δεξαμενής. Καθώς οι φυσαλίδες ανεβαίνουν προς τα πάνω, το οξυγόνο διαχέεται μέσο της διεπιφάνειας αερίου-υγρού των φυσαλίδων. Η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς είναι συνάρτηση του μεγέθους της φυσαλίδας και του χρόνου επαφής. Ο χρόνος επαφής είναι συνάρτηση του βάθους της δεξαμενής, ενώ οι πιο πολλές δεξαμενές αερισμού έχουν βάθος γύρω στα 5m ή και περισσότερο.

Οι τουρμπίνες διασποράς είναι συνδυασμένα συστήματα μηχανικού και διαχεόμενου αερισμού στα οποία ο αέρας ελευθερώνεται κάτω από μια τουρμπίνα με επίπεδες λάμες που βρίσκεται στον πάτο του αντιδραστήρα. Η τύρβη που προκαλεί η τουρμπίνα, σπάζει τον αέρα σε μικρές φυσαλίδες και βοηθάει στη βελτίωση των χαρακτηριστικών μεταφοράς και ανάμειξης. Σε βαθιές δεξαμενές, μπορεί να σχηματίζονται κελιά ανάμειξης και τότε απαιτείται η προσθήκη μιας ενδιάμεσης τουρμπίνας για να διατηρηθεί η πλήρης ανάμειξη.

Ο επιφανειακός αερισμός παρέχεται με μια τουρμπίνα που βρίσκεται στην επιφάνεια του υγρού. Όταν η επιφανειακή τουρμπίνα περιστρέφεται, το νερό κινείται προς τα πάνω και πετάγεται προς τα έξω σε μικρές σταγόνες. Οι σταγόνες παρέχουν μεγάλη επιφάνεια για μεταφορά οξυγόνου και η τύρβη που προκαλείται από την επιφανειακή τουρμπίνα παρέχει ανάμειξη. Το βάθος της ανάμειξης όμως είναι σχετικά μικρό.

Για αραιά διαλύματα, όπως αυτά στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, οι ρυθμοί μεταφοράς οξυγόνου κυμαίνονται από 1.2 έως 2.5 kg O_2 /kWh και για τα τρία συστήματα. Όμως, οι ρυθμοί μεταφοράς οξυγόνου ελαττώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών και πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερη φροντίδα κατά την επιλογή μηχανημάτων για διεργασίες βιοαποδόμησης ημιστερεής φάσης. Καθώς η συγκέντρωση των στερεών φτάνει το 10%, τότε

πρέπει να αναμένει κανείς ρυθμούς μεταφοράς οξυγόνου κάτω από 1.0 kg O_2/kWh.

Ο απαιτούμενος ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου είναι συνάρτηση του ρυθμού αποικοδόμησης των οργανικών r_o και ρυθμού βακτηριακής ανάπτυξης r_g. Ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου και άρα ο απαιτούμενος ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου, είναι μικρότεροι από το ρυθμό απομάκρυνσης COD γιατί ένα κλάσμα του οργανικού υλικού χρησιμοποιείται για το σχηματισμό νέων βακτηριδίων και όχι για οξείδωση. Δυστυχώς, είναι τρομερά δύσκολο να προσδιοριστεί η βακτηριακή μάζα σε ένα σύστημα ημιστερεής φάσης. Μια προσεγγιστική σχέση για το ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου που βασίζεται στο σχεδιασμό μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Metcalf and Eddy, 1991) δίνεται από την Εξίσωση (9.7).

$$r_{O_2} = r_o\left(1 - \frac{0.06}{1 + 0.05\tau}\right) \tag{9.7}$$

όπου r_{O2} = ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου, mg/L h
τ = ρυθμός παραμονής στερεών, days

$$\tau = \left(1 + \frac{V_R}{V}\right)t \tag{9.8}$$

όπου V_R = όγκος στερεών που έχουν καθιζάνει και παραμένουν στη δεξαμενή, m^3
t = χρόνος αντίδρασης, days

9.3.3 Ανάμειξη

Η ανάμειξη επιτυγχάνει καλύτερη ομογενοποίηση σε όλο το ρευστό. Όταν υπάρχουν βαθμίδες συγκέντρωσης ή θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα ημιστερεής φάσης, οι ρυθμοί αντίδρασης θα ποικίλλουν χωρικά. Σε μερικές περιπτώσεις η χωρική ανομοιογένεια είναι επιθυμητή γιατί επιτυγχάνεται βέλτιστη χρήση του όγκου του αντιδραστήρα (Tchobanoglous and Schroeder, 1985). Σε αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης, ένα τελείως αναμεμειγμένο ρευστό με ελάχιστες βαθμίδες συγκέντρωσης είναι συνήθως επιθυμητό για τη μεγιστοποίηση των ρυθμών εκρόφησης και την ελαχιστοποίηση πιθανής τοξικότητας στους μικροοργανισμούς. Η θεωρία της ανάμειξης έχει αναπτυχθεί για σχετικά μικρά δοχεία (< 50 m^3) ενώ τα συστήματα επεξεργασίας ημιστερεής φάσης είναι συνήθως πολύ μεγάλα (>500 m^3). Η επιλογή του εξοπλισμού ανάμειξης είναι σχετικό εμπειρική για οποιεσδήποτε συνθήκες, αλλά όταν χρησιμοποιούνται μεγάλα δοχεία χωρίς χωρίσματα, τότε απαιτείται συνδυασμός της εμπειρίας, των συστάσεων του κατασκευαστή και συνήθως πειραματισμού. Επειδή τα σωματίδια καθιζάνουν γρήγορα το περιβάλλον της ανάμειξης πρέπει να είναι τυρβώδες. Η ακτίνα δράσης μιας τουρμπίνας ανάμειξης είναι συνήθως 2 με 3 φορές η διάμετρος των πτερυγίων. Έτσι για να επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη σε μια

τετράγωνη δεξαμενή με πλευρά 60 m και με διάμετρο πτερυγίων 5 m, απαιτούνται από 16 έως 36 μονάδες τουρμπίνων.

Ο βαθμός της τυρβότητας που παράγεται μπορεί να χαρακτηριστεί από αριθμό Reynolds των πτερυγίων N_{Rei}.

$$N_{Re_i} = \frac{ND_i^2 \rho}{\mu} \tag{9.9}$$

όπου N = ταχύτητα περιστροφής πτερυγίων, rps
Di = διάμετρος πτερυγίων, m
ρ = πυκνότητα αιωρήματος, kg/m^3
μ = δυναμικό ιξώδες αιωρήματος, kg/m s

Η διατήρηση συνθηκών τύρβης στη ζώνη ανάμειξης απαιτεί τιμές N_{Rei} μεγαλύτερες από 10,000. Για διάμετρο πτερυγίων 5m και αιώρημα με χαρακτηριστικά παρόμοια με του νερού (ρ_w= 1000 kg/m^3, μ_w=0.001 kg/m s) η ταχύτητα περιστροφής N πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0.024 min^{-1}. Τυπικές τιμές ταχύτητας περιστροφής κυμαίνονται από 40 με 60 rpm ή 0.7 με 1 rps και N_{Rei} λειτουργίας μεταξύ 1 και 3x10^7.

Η απαιτούμενη ισχύς για την ανάμειξη προσδιορίζεται εμπειρικά και μπορεί να εκτιμηθεί από τις απαιτήσεις του κατασκευαστή του εξοπλισμού. Τυπικές απαιτήσεις ισχύος για πλήρη ανάμειξη κυμαίνονται από 20 έως 50 kW/1000 m^3 για σχετικά αραιά αιωρήματα. Πιο πυκνά αιωρήματα απαιτούν από 100 έως 250 kW/1000 m^3 και η ακτίνα δράσης της ανάμειξης ελαττώνεται σημαντικά. Γι' αυτό το λόγο πυκνά αιωρήματα υφίστανται επεξεργασία πιο εύκολα σε βαθιές, μικρής διαμέτρου δεξαμενές παρά σε ρηχές, μεγάλης διαμέτρου δεξαμενές.

9.3.4 Απαιτήσεις θρεπτικών

Η προσθήκη θρεπτικών σε αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης πρέπει να βασίζεται σε εργαστηριακές μελέτες της αποικοδόμησης των ρύπων. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, είναι δύσκολο να μετρηθεί η βακτηριακή ανάπτυξη σε συνθήκες όπου επικρατούν μεγάλες ποσότητες ανόργανης σωματιδιακής ύλης. Επομένως, και η εκτίμηση των απαιτούμενων ποσοτήτων αζώτου, φωσφόρου και άλλων στοιχείων είναι δύσκολη.

Μια προσέγγιση παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των απαιτήσεων σε οξυγόνο είναι πιθανή. Το άζωτο αποτελεί το 10 με 14% της κυτταρικής μάζας και ο φωσφόρος από 0.2 έως 2% στις περισσότερες περιπτώσεις. Ο ρυθμός κατανάλωσης αζώτου, σαν N, είναι συνάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης των βακτηριδίων, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνάρτηση του ρυθμού απομάκρυνσης οργανικών. Εάν ο ρυθμός απομάκρυνσης οργανικών

μετριέται σε μονάδες απαίτησης οξυγόνου (COD ή BOD) τότε ο ρυθμός κατανάλωσης αζώτου μπορεί να προσεγγιστεί από την Εξίσωση (9.10).

$$r_N = \frac{0.06}{1+0.05\tau} r_o \qquad (9.10)$$

Το άζωτο μπορεί να προστεθεί σαν NH_4^+ ή NO_3^- και οι ποσότητες των αλάτων που προστίθενται για να τροφοδοτήσουν την απαραίτητη ποσότητα N μπορεί να είναι αρκετά μεγάλες. Για παράδειγμα, προσθέτοντας $NaNO_3$ σαν πηγή αζώτου απαιτούνται 6.1g άλατος για να δώσουν 1 g N. Σαν αποτέλεσμα παρατηρείται μεγάλη αύξηση στη συγκέντρωση των ολικών διαλελυμένων στερεών.

Μια έκφραση παρόμοια με την Εξίσωση (9.10) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του ρυθμού κατανάλωσης φωσφόρου. Ο φωσφόρος συνήθως προστίθεται σαν PO_4^{-3} και πρέπει να προστεθούν περίπου 3g ορθοφωσφορικών για να παρέχουν 1g P.

$$r_P = \frac{0.01}{1+0.05\tau} r_o \qquad (9.10)$$

Πειραματικές μελέτες σε εργαστηριακή κλίμακα είναι χρήσιμες για τον προσδιορισμό των απαιτήσεων σε θρεπτικά γιατί η στοιχειομετρία των βακτηριακών αντιδράσεων μεταβάλλεται πολύ. Η αποικοδόμηση σύνθετων συστατικών, όπως αυτά που απαντώνται συνήθως σε ρυπασμένα εδάφη, συχνά εμφανίζουν υπερβολικά χαμηλές κυτταρικές αποδόσεις και άρα πολύ χαμηλές απαιτήσεις σε θρεπτικά. Μπορούν να πραγματοποιηθούν εργαστηριακές μελέτες στις οποίες παρέχεται μια αρκετά μεγάλη συγκέντρωση ενός μόνο οργανικού ρύπου και ακολουθεί βιοαποδόμηση για ένα εύρος συγκεντρώσεων των θρεπτικών. Σε μελέτες εξάντλησης υποστρώματος παρατηρείται μια πολύ μεγάλη ελάττωση στο ρυθμό απομάκρυνσης οργανικών όταν τα θρεπτικά περιοριστούν. Η στοιχειομετρική απαίτηση μπορεί να εκτιμηθεί τότε σαν το λόγο της μάζας των θρεπτικών που προστίθενται προς την αλλαγή της μάζας των οργανικών.

9.4 Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία ρυπασμένου χώματος είναι συχνά απαραίτητη για να απομακρύνει μη ρυπασμένα ή λιγότερο ρυπασμένα υλικά τα οποία δεν είναι συμβατά με την επεξεργασία ημιστερεής φάσης. Οι ρύποι είναι συνήθως υδρόφοβοι και θα συνδεθούν με τα λεπτότερα κλάσματα του χώματος που έχουν το μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο. Οι πέτρες, τα χαλίκια και η άμμος είναι συνήθως καθαρά και μπορούν να διαχωριστούν από το χώμα που επεξεργάζεται στον αντιδραστήρα ημιστερεής φάσης. Επίσης, αυτά τα υλικά είναι δύσκολο να διατηρηθούν σε αιώρηση και μοιραία θα καθιζήσουν στις γωνίες του

αντιδραστήρα ή σε άλλες περιοχές με λιγότερη τύρβη και επομένως η απομάκρυνσή τους είναι επιθυμητή και γι΄ αυτόν το λόγο. Η κλασματοποίηση και το πλύσιμο του χώματος είναι δύο μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται για την προεπεξεργασία του ρυπασμένου χώματος.

9.4.1 Κλασματοποίηση χώματος

Στην κλασματοποίηση το χώμα κοσκινίζεται και διαχωρίζεται με βάση το μέγεθος των σωματιδίων. Μεγάλα τεμάχια όπως ξύλα, πλαστικά και άσφαλτος απομακρύνονται ενώ τα χοντρόκοκκα υλικά (χαλίκια και άμμος) διαχωρίζονται από τα λεπτόκοκκα (ιλύς, άργιλος και χούμο). Ο λόγος διαχωρισμού των λεπτών σωματιδίων από τα μεγαλύτερα είναι η συμπύκνωση του αποβλήτου και η ελάττωση της ποσότητας του χώματος που επεξεργάζεται στον αντιδραστήρα ημιστερεής φάσης. Τα πιο λεπτά σωματίδια έχουν μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο και μεγαλύτερη επιφανειακή ενεργότητα, με αποτέλεσμα να προσροφούν περισσότερους ρύπους, σε βάση μάζας ανά μάζα, απ' ό,τι τα μεγαλύτερα σωματίδια. Μια τυπική κατανομή των οργανικών ανά κατηγορία χώματος δίνεται στον Πίνακα 9.1. Τα δεδομένα του Πίνακα 9.1 προέρχονται από μελέτες σε χώμα μιας μονάδας παρασκευής χημικών και αναμένεται να υπάρχουν ουσιαστικές διαφοροποιήσεις ανάλογα με τους ρύπους και τα χαρακτηριστικά του χώματος. Όμως, το γενικό πλάνο κατανομής αναμένεται να είναι ανάλογο με αυτό του Πίνακα 9.1. Με τον όρο πίσσες αναφέρονται ουσιαστικά τα NAPLs (μη υδατικές ενώσεις) και μικρές ποσότητες αυτών των υλικών απαντώνται στο χώμα. Τα NAPLs πρέπει κανονικά να διαχωρίζονται και να διατίθενται χωριστά.

Πίνακας 9.1 Κατανομή του COD στα συστατικά του χώματος

Συστατικό	Μάζα %	COD %
Χοντρόκκοκα	29	2.9
Λεπτόκκοκα	55	88.8
Πίσσες	0.3	8.8
Νερό	15.7	0

9.4.2 Πλύσιμο χώματος

Σκοπός του πλυσίματος του χώματος, όπως και της κλασματοποίησης, είναι ο διαχωρισμός των πολύ ρυπασμένων λεπτόκοκκων σωματιδίων από τα λιγότερο ρυπασμένα μεγάλα σωματίδια. Λόγω του πλυσίματος και του τριψίματος που λαμβάνουν χώρα και της ακολουθούμενης διαλυτοποίησης των ρύπων, τα μεγάλα σωματίδια μπορεί να καθαριστούν σε τέτοιο βαθμό που να μπορούν να διατεθούν με μικρό κόστος. Έτσι, το πλύσιμο του χώματος χρησιμοποιείται μερικές φορές σαν ξεχωριστή μέθοδος φυσικής επεξεργασίας στοχεύοντας στη δραματική μείωση του όγκου του ρυπασμένου χώματος. Το πλύσιμο του χώματος είναι μια υψηλά μηχανοποιημένη διεργασία, με υψηλό κόστος και γενικά αντιοικονομική

εκτός αν περισσότερο από 70 % της αρχικής μάζας μπορεί να ανακτηθεί σαν καθαρό υλικό (Boyle, 1993).

Οι περισσότερες διεργασίες πλυσίματος χώματος αρχίζουν με χοντρόκοκκο κοσκίνισμα για να απομακρυνθούν ογκώδη αντικείμενα όπως πλαστικά και μεγάλες πέτρες. Στη συνέχεια προστίθεται νερό για να σχηματισθεί λάσπη. Το καθάρισμα των μεγαλύτερων σωματιδίων πραγματοποιείται τότε σε ένα κελί τριβής. Περιστρεφόμενα πτερύγια χρησιμοποιούνται για να παράγουν διατμητικές τάσεις και μηχανική πίεση ώστε να σπάσουν τα συσσωματώματα του χώματος ενώ επιτυγχάνεται έντονη ανατάραξη. Εντατικό τρίψιμο της λάσπης οδηγεί σε διαχωρισμό των λεπτών από τα πιο μεγάλα σωματίδια και καθαρισμό των μεγάλων σωματιδίων με επιφανειακή απόξεση. Το πλύσιμο του χώματος μπορεί επίσης να επιτευχθεί με ταυτόχρονη αντιρροή.

Μετά το πλύσιμο ακολουθεί μερική κλασματοποίηση των σωματιδίων κατά μέγεθος χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενα κόσκινα, υδροκυκλώνες ή δονούμενα κόσκινα. Σωματίδια μεγαλύτερα από 200 mesh (74 μm σε διάμετρο) είναι συχνά καθαρά για διάθεση (Griffiths, 1995). Τα στερεά που παραμένουν, αυτά που περνάνε τα κόσκινα, διαχωρίζονται από το νερό πλύσης με καθίζηση των βαρύτερων σωματιδίων ή με επίπλευση με αέρα των ελαφρύτερων. Θρομβωτικά και κροκκιδωτικά χρησιμοποιούνται συνήθως για να επιταχύνουν τις διεργασίες διαχωρισμού. Η λάσπη που προκύπτει υφίσταται βιολογική επεξεργασία. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων πρέπει να παρακολουθούνται στα διάφορα στάδια επεξεργασίας για να αποφευχθούν προβλήματα τοξικότητας. Το νερό πλύσης ανακυκλώνεται και χρησιμοποιείται ξανά ή υφίσταται επεξεργασία πριν διατεθεί σε κάποιο τελικό αποδέκτη.

Μερικές τροποποιήσεις μεταξύ των διεργασιών πλυσίματος χώματος περιλαμβάνουν το ζέσταμα του νερού για να επιτευχθεί μεγαλύτερη διαλυτοποίηση των ρύπων. Επιφανειοδραστικές ή άλλες χημικές ενώσεις μπορεί να προστεθούν για να βοηθήσουν την εκρόφηση και τη διαλυτοποίηση των υδρόφοβων ενώσεων. Οξέα μπορεί να προστεθούν για να καταβυθίσουν τα μέταλλα και σε μερικές προστίθενται βάσεις για να βελτιώσουν την εξαγωγή οργανικού οξέος. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα πρόσθετα μπορεί να απαιτήσουν επιπλέον επεξεργασία τόσο του χώματος όσο και του νερού πλύσης και γι' αυτό πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή.

Από καθαρά οικονομική άποψη, το πλύσιμο του χώματος είναι πιο κατάλληλο για αμμώδη, χοντρόκοκκα χώματα σε σχέση με τα αργιλικά χώματα. Με τα χοντρόκοκκα χώματα, μεγαλύτερη ποσότητα χώματος μπορεί να ανακτηθεί σαν καθαρή, καθώς το μεγαλύτερο κλάσμα της μάζας αποτελείται από μεγάλα σωματίδια. Μελέτες σκοπιμότητας πρέπει να συνταχθούν για να προσδιοριστεί η οικονομική εφικτότητα της πλύσης χώματος. Στην επεξεργασία ημιστερεής φάσης η κλασματοποίηση επιτυγχάνει περίπου παρόμοια αποτελέσματα με την πλύση. Η

κλασματοποίηση εφαρμόζεται καλύτερα όταν επικρατούν χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων και το σύνολο της ρύπανσης βρίσκεται στα λεπτότερα σωματίδια.

9.5 Σχεδιαστικές θεωρήσεις

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η επεξεργασία ημιστερεής φάσης μπορεί να λάβει χώρα σε διεργασίες διαλείποντος ή ημιδιαλείποντος έργου και συνεχούς ροής. Σχετικά λίγες in situ μονάδες λειτουργούν με διεργασία διαλείποντος έργου. Μεγάλοι λάκκοι με ρυπασμένες λάσπες ή χώματα επεξεργάζονται in situ χωρίζοντας το πεδίο σε κελιά με εσωτερικά χωρίσματα. Τα κελιά επεξεργάζονται στη σειρά χρησιμοποιώντας φορητούς αναμείκτες και αεριστήρες εάν δεν υπάρχει χρονικός περιορισμός. Η on-site επεξεργασία με ξεχωριστές δεξαμενές για προσθήκη χημικών και διαχωρισμό στερεών είναι καταλληλότερη για μικρές μονάδες ή όπου υπάρχουν χρονικά περιθώρια. Η επεξεργασία συνεχούς λειτουργίας χρησιμοποιείται πολύ σπάνια λόγω των πολύ μεγάλων χρόνων παραμονής και τη δυσκολία στην απομάκρυνση των στερεών και της λάσπης (Brown et al., 1995).

9.5.1 Εμβόλιο βακτηρίων

Τα ακόλουθα βήματα είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την ανάπτυξη και προσθήκη εμβολίου βακτηριών σε αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης: 1) ανάπτυξη του κατάλληλου βακτηριακού πληθυσμού, 2) παροχή της κατάλληλης συγκέντρωσης μικροοργανισμών και 3) έλεγχος τοξικότητας.

9.5.2 Βακτηριακός πληθυσμός

Κάθε γένος βακτηριδίων ή είδος μέσα στο γένος, έχει περιορισμένες ικανότητες όσο αφορά τις αντιδράσεις που λαμβάνει μέρος. Στις πιο πολλές περιπτώσεις ένα είδος που ξεκινάει την αερόβια αποικοδόμηση ενός συστατικού μπορεί να οξειδώσει τα μόρια του άνθρακα σε CO_2. Ένα κλάσμα από τον ανθρακικό σκελετό σύνθετων ενώσεων μπορεί να γυρίσει στην υγρή φάση γιατί κάποιος συγκεκριμένος δεσμός δεν μπορεί να σπάσει. Σε αυτές τις περιπτώσεις άλλα είδη μπορεί να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας αυτά τα υπολείμματα των οργανικών ενώσεων. Μερικές φορές το μη αποδομήσιμο κλάσμα μπορεί να είναι τοξικό για τα βακτήρια που ξεκίνησαν την αποδόμηση και χωρίς μια δεύτερη καλλιέργεια που να καταναλώνει αυτά τα υπολείμματα των οργανικών ενώσεων, η τοξικότητα θα συσσωρευόταν σε σημείο που θα σταματούσε η διεργασία. Γενικά, ένας μεγάλος αριθμός ειδών συμμετέχει σε κάθε στάδιο αντίδρασης και ο σχετικός αριθμός των βακτηριδίων κάθε είδους είναι συνάρτηση των περιβαλλοντικών συνθηκών (θερμοκρασία, pH, παρουσία συγκεκριμένων μετάλλων κλπ). Οι μεικτές καλλιέργειες ή μεικτοί πληθυσμοί είναι πάντα πιο σταθεροί από τις καθαρές καλλιέργειες όσο αφορά τη λειτουργία της διεργασίας. Τα είδη των βακτηριδίων που υπάρχουν σε μια καλλιέργεια μπορεί να αλλάξουν ριζικά με το

χρόνο λόγω τοπικών ή μεγάλης κλίμακας περιβαλλοντικών αλλαγών. Επειδή όμως ένας αριθμός ειδών μπορεί να πραγματοποιήσει τις αντιδράσεις το αποτέλεσμα στη λειτουργία της διεργασίας είναι ελάχιστο όταν χρησιμοποιούνται μεικτές καλλιέργειες.

9.5.3 Ανάπτυξη εμβολίου

Τα στάδια που εμπλέκονται για την ανάπτυξη μια βακτηριακής καλλιέργειας για χρήση της στην βιοαποκατάσταση φαίνονται στο Σχήμα 9.6 και στον Πίνακα 9.2. Η ανάπτυξη μιας βακτηριακής καλλιέργειας αρχίζει με τη συλλογή δειγμάτων από αρκετές πηγές που είναι γνωστό ότι περιέχουν ένα ευρύ φάσμα βακτηριακών ειδών, όπως από δραστική λάσπη από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και από καλλιεργήσιμα εδάφη. Το ρυπασμένο έδαφος που αποκαθίσταται είναι επίσης μια πιθανή πηγή βακτηριδίων, αλλά εύλογα προκύπτει το ερώτημα: 'εάν η ρυπασμένη περιοχή περιέχει τους κατάλληλους μικροοργανισμούς τότε γιατί εξακολουθεί να υπάρχει η ρύπανση;' Ένα μείγμα υλικών από κάθε μια από τις πηγές μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκκίνηση μιας καλλιέργειας στο εργαστήριο. Αρχικά, πρέπει να ξεκινήσει ένας αριθμός μικρών καλλιεργειών χρησιμοποιώντας: οργανισμούς από κάθε μία από τις πηγές χωριστά, μείγμα οργανισμών και καλλιέργειες ελέγχου. Εάν τα χαρακτηριστικά τοξικότητας του ρυπασμένου υλικού είναι άγνωστα, τότε πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα εύρος συγκεντρώσεων. Τα δείγματα πρέπει να αεριστούν είτε με ανάδευση είτε με διάχυση αέρα. Αν υπάρχει πιθανότητα παραγωγής τοξικών ατμών, τα απαέρια πρέπει να περάσουν μέσα από φίλτρα με ενεργό άνθρακα και πρέπει να καταγραφεί η τελική συγκέντρωση των ρύπων. Η συγκέντρωση των ρύπων μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας μια αντιπροσωπευτική παράμετρο όπως το COD. Σε μερικές περιπτώσεις όμως το COD δεν είναι η καταλληλότερη παράμετρος γιατί ένας συγκεκριμένος ρύπος που βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση πρέπει να απομακρυνθεί ανεξάρτητα από τη συνολική απομάκρυνση οργανικών.

Τα δεδομένα από την πρώτη φάση ανάπτυξης του βακτηριακού πληθυσμού θα δώσουν μια καλλιέργεια κατάλληλων μικροοργανισμών και αρχικές πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις που μπορούν να επεξεργαστούν. Σε πολλές περιπτώσεις μπορούν να αναπτυχθούν καλλιέργειες που μπορούν να επεξεργαστούν συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες απ' ότι παρατηρήθηκαν στο πρώτο σετ πειραμάτων. Ο λόγος μπορεί να είναι η ανάπτυξη δευτερογενών πληθυσμών που αποδομούν τα τοξικά παραπροϊόντα.

Οι κατάλληλες καλλιέργειες πρέπει να εξελιχθούν σε εμπλουτισμένες καλλιέργειες ακολουθώντας μια διεργασία κατά την οποία: προστίθεται ρυπασμένο υλικό, ακολουθεί αερισμός και ανάμειξη μέχρι την αποικοδόμηση των ρύπων, διαχωρίζονται τα στερεά, απομακρύνεται το υπερκείμενο υγρό και προστίθεται νέα ποσότητα ρυπασμένης λάσπης. Απαραίτητη είναι η παρακολούθηση του

πληθυσμού χρησιμοποιώντας μικροβιολογικές τεχνικές (π.χ. μετρήσεις σε τρυβλία). Οι συγκεντρώσεις των μικροοργανισμών στο αντιδραστήρα πρέπει να είναι μεγαλύτερες από 10^8 κύτταρα ανά mL κατά την εκκίνηση.

9.5.4 Επιλογή αντιδραστήρα

Οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου είναι κατάλληλοι όταν ο όγκος του χώματος που επεξεργάζονται είναι σχετικά μικρός και ο χρόνος επεξεργασίας δεν είναι περιορισμένος. Μερικές δεξαμενές μπορεί να είναι απαραίτητες για την παρασκευή του μείγματος των θρεπτικών ή για τη διατήρηση του εμβολίου που θα προστεθεί στη λάσπη. Η διεργασία διαλείποντος έργου είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν η κινητική της αποικοδόμησης είναι πρώτης τάξης, οπότε η αποικοδόμηση γίνεται πιο γρήγορα στην αρχή, όταν η συγκέντρωση του ρύπου είναι μεγαλύτερη. Υπάρχει όμως πάντα μια περίοδος λανθάνουσας φάσης, καθώς το εμβόλιο προέρχεται από μια υγρή καλλιέργεια και οι μικροοργανισμοί αν και είναι γηγενείς, θέλουν κάποιο χρόνο για να εγκλιματιστούν στο καινούριο περιβάλλον του αντιδραστήρα ημιστερεής φάσης.

Στις διεργασίες συνεχούς ροής δεν υπάρχει λανθάνουσα φάση. Ένα ρεύμα ανακύκλωσης από την έξοδο εφοδιάζει τον αντιδραστήρα στην είσοδό του, με υψηλής συγκέντρωσης, ενεργό, εγκλιματισμένη βιομάζα. Αυτό βοηθάει ιδιαίτερα τη διεργασία όταν το ρεύμα τροφοδοσίας περιέχει πτητικά συστατικά. Όταν δεν υπάρχει λανθάνουσα φάση, η αποικοδόμηση των πτητικών συστατικών αρχίζει αμέσως στην είσοδο του αντιδραστήρα και η μάζα των πτητικών ελαττώνεται. Η διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων μικροοργανισμών μέσω της ανακύκλωσης είναι επίσης απαραίτητη όταν ο ρυθμός αποικοδόμησης εξαρτάται από τον αριθμό των ενεργών μικροοργανισμών. Ένα άλλο σημαντικό σημείο στις διεργασίες συνεχούς ροής είναι η ακαριαία αραίωση του ρεύματος τροφοδοσίας. Υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων ή τοξικών όπως τα μέταλλα αραιώνονται αμέσως, ελαττώνοντας έτσι την πιθανότητα παρεμποδιστικών φαινομένων στους μικροοργανισμούς.

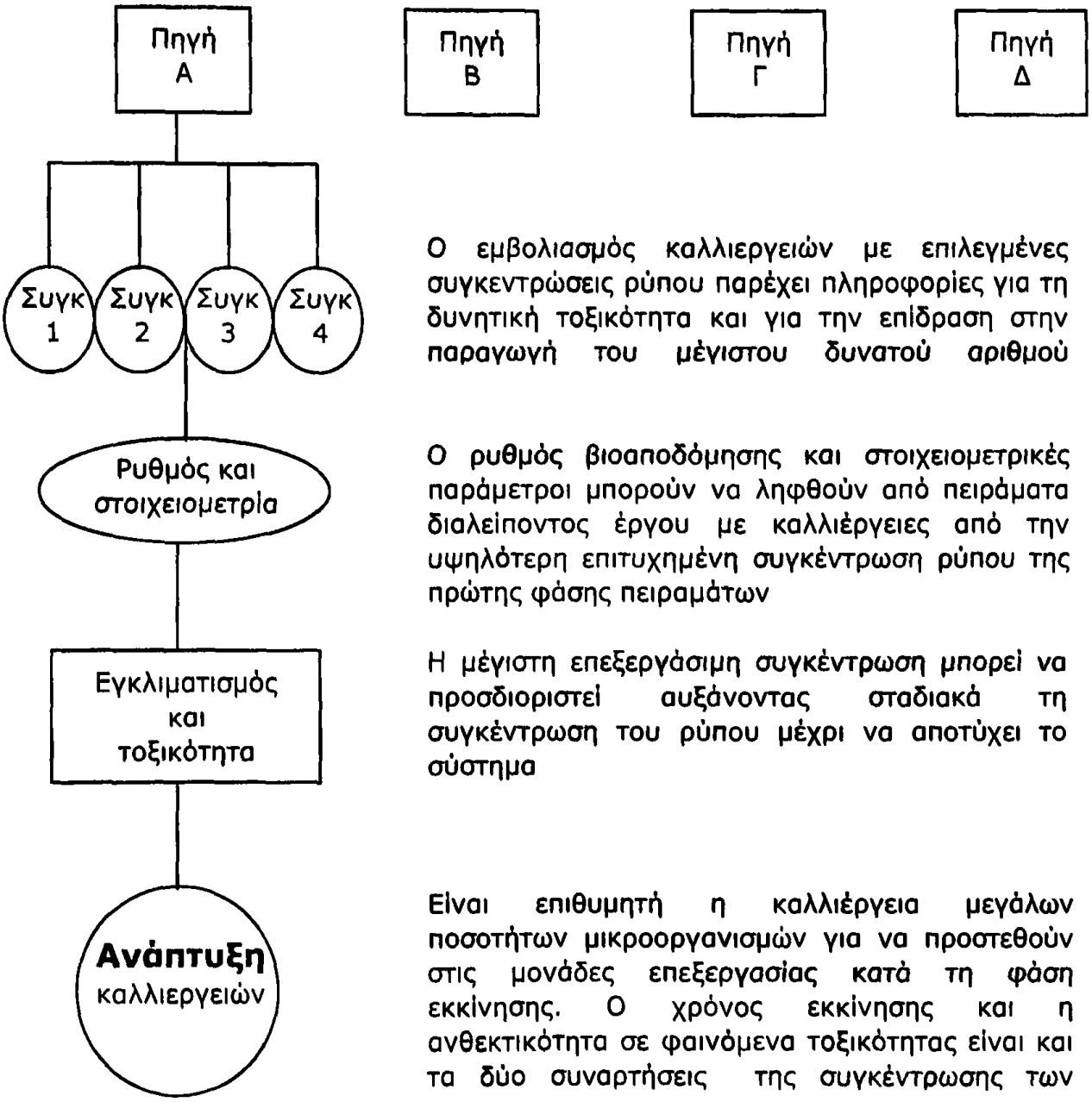
Η συνεχής λειτουργία επιτρέπει την επεξεργασία μιας συγκεκριμένης ποσότητας χώματος σε μικρότερο χρονικό διάστημα, σε σχέση με τη λειτουργία διαλείποντος έργου, καθώς το χώμα τροφοδοτείται συνεχώς στον αντιδραστήρα και δεν υπάρχει η περίοδος αναμονής μεταξύ δύο γεμισμάτων του αντιδραστήρα. Όμως, η συνεχής άντληση που περιλαμβάνεται στις διεργασίες συνεχούς λειτουργίας, αυξάνει σημαντικά το κόστος. Επίσης, πρέπει να λαμβάνει κανείς υπόψη ότι οι διεργασίες ημιστερεής φάσης έχουν χρόνο παραμονής της τάξης των εβδομάδων σε σχέση με τις διεργασίες δραστικής λάσπης που λειτουργούν με την ίδια αρχή αλλά έχουν πολύ μικρότερους χρόνους παραμονής.

Ένας αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου προσφέρει μια ενδιάμεση λύση. Σε σχέση με την διεργασία συνεχούς ροής, η ημιδιαλείπουσα λειτουργία εξοικονομεί

μεγάλα ποσά ενέργειας αφού η άντληση είναι διακοπτόμενη. Σε σχέση με τη διαλείπουσα λειτουργία, η ημιδιαλείπουσα εμφανίζει μικρότερο χρόνο παραμονής καθώς δεν υπάρχει φάση αναμονής μεταξύ των γεμισμάτων. Όταν υπάρχει συστοιχία αντιδραστήρων σε σειρά, η πρώτη μονάδα χρησιμοποιείται για την προετοιμασία της λάσπης, η δεύτερη για αερισμό και ανάμειξη και η τρίτη για καθίζηση και διαχωρισμό στερεών από το υγρό. Ένα ρεύμα ανακύκλωσης από τον τρίτο αντιδραστήρα στον πρώτο μπορεί να παρέχει εγκλιματισμένους, ενεργούς μικροοργανισμούς. Επίσης, καθώς η αποικοδόμηση διεξάγεται και στους τρεις αντιδραστήρες ο αποτελεσματικός χρόνος παραμονής μπορεί να αυξηθεί.

Πίνακας 9.2
Βήματα για την ανάπτυξη βακτηριακών καλλιεργειών σε αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης

Βήμα	Σκοπός	Σχόλιο
Επιλογή πηγών βακτηρίων	Να βρεθούν ομάδες βακτηρίων ή είδη ικανά να αποικοδομούν τους επιθυμητούς ρύπους	Περισσότερες από μία πηγές πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Πρέπει πάντα να περιέχονται χώμα και δραστική λάσπη
Ανάπτυξη καλλιεργειών στο εργαστήριο	Να επιλεγούν οι καλύτερες πηγές μικροοργανισμών για μελλοντική χρήση	Μεικτές πηγές μπορεί να αποτελούν την καλύτερη επιλογή
Προσδιορισμός κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων	Να αναπτυχθούν σχεδιαστικές και κινητικές παράμετροι	Από αυτό το στάδιο εξαρτάται ο σχεδιασμός του συστήματος μεταφοράς οξυγόνου και οι ανάγκες για προσθήκη θρεπτικών
Προσδιορισμός ορίων τοξικότητας	Να προσδιοριστούν τα όρια συγκέντρωσης λειτουργίας	Η τοξικότητα στους μικροοργανισμούς είναι συνηθισμένο πρόβλημα
Ανάπτυξη πυκνών καλλιεργειών	Να παραχθούν μικροοργανισμοί για μονάδες επεξεργασίας	Όσο υψηλότερη η πυκνότητα του πληθυσμού τόσο καλύτερα



Σχήμα 9.6 Ακολουθία βημάτων για την ανάπτυξη καλλιεργειών που θα χρησιμοποιηθούν σε αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης. Τα βήματα που φαίνονται για την πηγή Α πρέπει να ακολουθηθούν και για τις άλλες πηγές. Καλλιέργειες που εμφανίζουν καλή συμπεριφορά μπορούν να αναμειχθούν στο τελικό στάδιο.

Το μέγεθος του αντιδραστήρα (ή αντιδραστήρων) εξαρτάται από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (hydraulic retention time, HRT) που απαιτείται για την επεξεργασία

$$V = Q\,HRT \tag{9.12}$$

όπου V = όγκος αντιδραστήρα και Q = ογκομετρική παροχή λάσπης. Ο χρόνος παραμονής εξαρτάται από τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων, την αρχική συγκέντρωση και το βαθμό της αναμενόμενης επεξεργασίας. Συχνά, η κινητική αποικοδόμησης απλοποιείται σε πρώτης τάξης:

$$C = C_0 e^{-kt} \tag{9.13}$$

όπου C = συγκέντρωση, kg/m^3 σε χρόνο t, days
Co = αρχική συγκέντρωση, kg/m^3
k = σταθερά ρυθμού αποικοδόμησης, ανά day

9.6 Παράμετροι λειτουργίας και έλεγχος διεργασιών

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η αποκατάσταση ημιστερεής φάσης είναι μια ιδιαίτερα μηχανοποιημένη και ενεργοβόρα διεργασία. Αρκετές παράμετροι πρέπει να ελεγχθούν για να λειτουργεί η διεργασία αποτελεσματικά και οικονομικά. Οι πιο σημαντικές είναι η συγκέντρωση των στερεών στη λάσπη και η συγκέντρωση του διαλυτοποιημένου οξυγόνου. Άλλες παράμετροι είναι η θερμοκρασία, το pH και η βακτηριακή βιομάζα. Επίσης, λειτουργικά προβλήματα όπως εκλύσεις πτητικών αερίων, σχηματισμός αφρού και προσρόφηση των ρύπων πρέπει να είναι υπό έλεγχο. Στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη συζήτηση για αυτές τις παραμέτρους.

9.6.1 Συγκέντρωση στερεών

Η προτεινόμενη συγκέντρωση στερεών σε συστήματα ημιστερεής φάσης εξαρτάται κυρίως από το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, τον τύπο του χώματος και τη συγκέντρωση του ρύπου. Για τις *in situ* διεργασίες μια τυπική συγκέντρωση στερεών κυμαίνεται μεταξύ 5 και 20%. Έτσι, αν το στρώμα της λάσπης είναι παχύ και δεν είναι δυνατή η πλήρης αιώρηση των στερεών, τότε είναι απαραίτητο να χωριστεί ο λάκκος σε κελιά προκειμένου να ελεγχθεί η φόρτιση στερεών στη μονάδα επεξεργασίας. Στις on-site διεργασίες είναι γενικά πιο εύκολο να ελεγχθούν οι λάσπες με υψηλότερες συγκεντρώσεις στερεών. Για παράδειγμα, ένας ανοξείδωτος αντιδραστήρας, εξοπλισμένος με αεριστήρες και πανίσχυρους αναδευτήρες μπορεί να χειριστεί λάσπες με συγκέντρωση στερεών έως και 50%. Καλός σχεδιασμός σημαίνει ότι τα στερεά βρίσκονται σε αιώρηση και δεν μπορούν να καθιζήσουν. Υψηλή συγκέντρωση στερεών σημαίνει μικρότερη περίοδο επεξεργασίας, ή εναλλακτικά μικρότερο μέγεθος αντιδραστήρα, που είναι και το ζητούμενο. Υψηλή συγκέντρωση όμως των ρύπων μπορεί να είναι τοξική, οπότε ίσως είναι απαραίτητη χαμηλότερη συγκέντρωση στερεών για να δημιουργηθεί ένα πιο αραιό απόβλητο.

Ένα άλλο πρόβλημα που σχετίζεται με τις υψηλές συγκεντρώσεις στερεών είναι ο μειωμένος ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου. Η σημασία αυτής της παραμέτρου έγκειται στο γεγονός ότι το οξυγόνο πρέπει να μεταφερθεί στο υγρό και να διαλυτοποιηθεί πριν γίνει διαθέσιμο για τους μικροοργανισμούς. Δύο παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα τη μεταφορά οξυγόνου είναι η συγκέντρωση των στερεών και η ταχύτητα ροής του αέρα.

Πειραματικά αποτελέσματα (Andrew, 1990), έδειξαν ότι ανά μονάδα μάζας της λάσπης, ο μέγιστος ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου αυξάνει με αύξηση της ταχύτητας ροής του αέρα αλλά μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών. Για περιεχόμενο στερεών πάνω από 40% ο ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου γίνεται πολύ μικρός και σχεδόν ανεξάρτητος από την ταχύτητα του αέρα. Ο μέγιστος ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου μετριέται ως εξής:

$$r_{O_2\,\max} = \frac{K_L a\, C(1-\omega)}{\rho} \tag{9.14}$$

όπου K_L = συντελεστής μεταφοράς μάζας, m/s
a = ειδική επιφάνεια, m^2/m^3
C = συγκέντρωση οξυγόνου, g/m3
ω = κλασματικό περιεχόμενο στερεών, kg στερεών/kg νερού
ρ = πυκνότητα υγρού, g/m^3

Με βάση οπτικές παρατηρήσεις, ο λόγος για το σχηματισμό της Εξίσωσης (9.14) είναι η αυξημένη συνένωση (coalescence) των φυσαλίδων που σχετίζεται με την αυξημένη συγκέντρωση στερεών (Andrews, 1990; Joosten et al., 1977). Ο Andrews παρατήρησε ότι για νερό χωρίς στερεά, μια αύξηση στην ταχύτητα ροής του αέρα αυξάνει τον αριθμό των φυσαλίδων, αλλά δεν παρατηρείται καμιά αλλαγή στο μέγεθος των φυσαλίδων. Το αποτέλεσμα είναι μια αύξηση στη διεπιφάνεια (a) μεταξύ υγρού και αέρα, αυξάνοντας έτσι το ρυθμό μεταφοράς. Για ένα υγρό με υψηλή συγκέντρωση στερεών, αύξηση της ταχύτητας ροής του αέρα φαίνεται να οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των φυσαλίδων αλλά όχι και του αριθμού των φυσαλίδων, δηλαδή παρατηρείται συνένωση των φυσαλίδων. Αύξηση του μεγέθους των φυσαλίδων, για τον ίδιο αριθμό φυσαλίδων, οδηγεί σε ελάχιστη αύξηση της διεπιφάνειας και επομένως σε ελάχιστη μεταβολή του ρυθμού μεταφοράς μάζας.

Σαν γενικός κανόνας, η βιοαποκατάσταση ημιστερεής φάσης διεξάγεται πιο εύκολα σε σχετικά μικρούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου λόγω δυσκολιών στην ανάμειξη και τον αερισμό. Για τις περισσότερες μονάδες, το περιεχόμενο σε στερεά τυπικά κυμαίνεται μεταξύ 10 και 40% (Ross, 1990). Τιμές συγκέντρωσης στερεών χαμηλές έως και 5% και υψηλές έως 50% έχουν επίσης αναφερθεί (LaGrega et al., 1994).

9.6.2 Αερισμός και απαίτηση οξυγόνου

Η βιοαποκατάσταση ημιστερεής φάσης είναι αερόβια διεργασία και η πιο σημαντική λειτουργική παράμετρος είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (dissolved oxygen, DO). Για να εξασφαλιστούν αερόβιες συνθήκες μέσα στα σωματίδια του χώματος, είναι επιθυμητή μια ελάχιστη συγκέντρωση DO 2 mg/L στην υγρή φάση. Σε αντίθεση με τις συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων η ενεργειακή απαίτηση για ανάμειξη είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι για τον αερισμό στους αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης. Η χρήση σχεδιαστικών παραμέτρων από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων κατά κανόνα δεν είναι σωστή. Για παχιές λάσπες, όπου χρησιμοποιούνται αναδευτήρες τύπου προπέλας, είναι απαραίτητος ο ξεχωριστός σχεδιασμός συστήματος αερισμού και ανάδευσης. Η ανάδευση βοηθά στην διαλυτοποίηση και κατανομή του οξυγόνου, όπως και στην αύξηση της διεπιφάνειας μεταξύ των τριών φάσεων (στερεής, υγρής και αέριας). Συχνά τα πυκνά αιωρήματα απαιτούν αξονική και ακτινική ανάδευση, για να επιτευχθεί αιώρηση των στερεών.

9.6.3 Θερμοκρασία και pH

Επειδή το νερό δεν είναι καλός αγωγός της θερμότητας, μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν θα προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στη θερμοκρασία της λάσπης. Επειδή όμως απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής για την βιοαποκατάσταση ημιστερεής φάσης αναμένονται σημαντικές θερμοκρασιακές αλλαγές σε εποχιακή βάση. Έτσι έχουν παρατηρηθεί αυξημένες αποδόσεις σε μονάδες ημιστερεής φάσης σε ζεστές περιόδους σε σχέση με κρύες περιόδους. Οι θερμοκρασίες των αντιδραστήρων κυμαίνονται από 25 με 40°C, την άνοιξη και το καλοκαίρι και πέφτουν στους 15 με 21°C το χειμώνα. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να είναι απαραίτητος αν τα συστήματα πρόκειται επαναλειτουργήσουν κάτω από ακραίες καιρικές συνθήκες όπου η θερμοκρασία μπορεί να γίνει ο περιοριστικός παράγοντας στη βακτηριακή δραστηριότητα.

9.6.4 Επιφανειοδραστικές ενώσεις και άλλα πρόσθετα

Οι επιφανειοδραστικές ενώσεις χρησιμοποιούνται μερικές φορές για να βοηθήσουν στην εκρόφηση και διαλυτοποίηση των ρύπων προκειμένου να ενισχυθεί η βιοαποδόμηση. Η χρησιμότητα των επιφανειοδραστικών ενώσεων στην βιοαποκατάσταση δεν είναι καλά τεκμηριωμένη. Σε μια πιλοτική μελέτη εδάφους ρυπασμένου με PAHs, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη της επιφανειοδραστικής ένωσης Tween 80 δεν επέφερε κανένα σημαντικό αποτέλεσμα στην αποδόμηση (Lewis, 1992). Σε άλλη περίπτωση που η επιφανειοδραστική ένωση δεν είχε πάλι αποτέλεσμα, το γεγονός αποδόθηκε στο ότι η συγκέντρωση της ένωσης ήταν κάτω από την κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού κολλοειδών σωματιδίων. Όμως, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις η μη ιοντική επιφανειοδραστική ουσία μπορεί να παρεμπόδιζε την βιοαποδόμηση (Melcer et al., 1995). Άλλοι ερευνητές πιστεύουν ότι οι βιολογικές

επιφανειοδραστικές ενώσεις ενισχύουν καλύτερα τη βιοαποδόμηση σε σχέση με τις συνθετικές επιφανειοδραστικές ενώσεις. Έτσι, η διατήρηση υψηλής βιομάζας βοηθά σε υψηλότερη παραγωγή βακτηριακών επιφανειοδραστικών ενώσεων. Αυτές οι βιολογικές ενώσεις δρουν σαν γαλακτωματοποιητές που βοηθούν την εκρόφηση μερικών από τους πιο υδρόφοβους ρύπους και τους μεταφέρουν στην υδατική φάση.

Σε μερικές περιπτώσεις προστίθενται στη δεξαμενή οξειδωτικά μέσα προκειμένου να βοηθήσουν στην οξείδωση πολύ σταθερών μορίων ρύπων και να τα κάνουν πιο βιοαποδομήσιμα. Ένα παράδειγμα αποτελεί το αντιδραστήριο Fenton, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την αποικοδόμηση PAHs μεγάλου μοριακού βάρους (Brown et al., 1995). Το αντιδραστήριο Fenton, ένα διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση ενός χημικού οξειδωτικού σταδίου που οδηγεί στην υδροξυλίωση των μεγάλων μορίων των PAHs. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η υδροξυλίωση του δακτυλίου είναι το πρώτο βήμα στην αποικοδόμηση των PAHs. Ειδικά για τις ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος, η υδροξυλίωση είναι το ρυθμοπεριοριστικό βήμα.

9.6.5 Εκλύσεις VOCs

Λόγω της συνεχούς ανάδευσης, η έκλυση πτητικών οργανικών ενώσεων αποτελεί συνήθως πρόβλημα στις μονάδες επεξεργασίας ημιστερεής φάσης. Οι φορητοί αντιδραστήρες μπορεί να καλυφθούν με ειδικό κάλυμμα για τη συλλογή και την επεξεργασία των αέριων εκλύσεων. Η κάλυψη των in-situ αντιδραστήρων είναι γενικά πολύ πιο δύσκολη υπόθεση λόγω του μεγάλου μεγέθους τους. Οι περισσότερες εκλύσεις πραγματοποιούνται τις πρώτες ημέρες της λειτουργίας και ιδιαίτερα κατά την φόρτωση και την εκκίνηση. Η μάζα των οργανικών που εξατμίζεται εξαρτάται από τις ιδιότητες των συστατικών και από τη συγκέντρωσή τους. Η αποτελεσματικότητα του κόστους κάλυψης των αντιδραστήρων είναι αμφίβολη ιδιαίτερα όταν οι ενώσεις είναι ημιπτητικές.

9.6.6 Παραγωγή αφρού

Ένα άλλο πρόβλημα που συχνά απαντάται στα συστήματα επεξεργασίας ημιστερεής φάσης είναι η παραγωγή αφρού. Η παρουσία γηγενών οργανικών σε ένα έδαφος φαίνεται ότι προκαλεί το σχηματισμό σταθερού αφρού που δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα (Glasser et al., 1994). Προκαταρκτικές μελέτες πρέπει να διεξάγονται για να εκτιμάται η πιθανότητα δημιουργίας αφρού. Τα προβλήματα αφρισμού τείνουν να αυξάνονται όταν χρησιμοποιούνται υψηλές πυκνότητες λάσπης. Η ελάττωση της ταχύτητας ανάδευσης ή η προσθήκη αντιδραστηρίων κατά του αφρού βοηθούν σημαντικά στον έλεγχο της παραγωγής αφρού.

9.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Η επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων σε αντιδραστήρες ημιστερεής φάσης είναι γενικά γρηγορότερη και απαιτεί μικρότερες εκτάσεις απ' ό,τι τα συστήματα επεξεργασίας γης. Συγκριτικές μελέτες ρυθμού έδειξαν ότι οι χρόνοι αποκατάστασης μπορεί να είναι μιας τάξης μικρότεροι στις περισσότερες περιπτώσεις (Mueller et al., 1991). Η ικανότητα ελέγχου των συστημάτων ημιστερεής φάσης είναι επίσης πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι σε άλλες μεθόδους επεξεργασίας εδάφους και επομένως η επεξεργασία ημιστερεής φάσης καθίσταται η πιο αποτελεσματική τεχνολογία βιοαποκατάστασης που είναι σήμερα διαθέσιμη. Λόγω όμως των μεγάλων εκλύσεων αερίων που προκαλεί η έντονη ανάδευση και ο εξαναγκασμένος αερισμός η μέθοδος αυτή μπορεί να μην είναι καλή επιλογή για εδάφη ρυπασμένα με πτητικές οργανικές ενώσεις.

Η επεξεργασία ημιστερεής φάσης συνδυάζει προεπεξεργασία, έντονη ανάδευση και εξαναγκασμένο αερισμό γεγονός που την καθιστά έντονα μηχανοποιημένη διεργασία. Έτσι, το πιο προφανές μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος, καθώς και το κόστος συντήρησης. Το κόστος μπορεί να μειωθεί αν χρησιμοποιηθεί η επεξεργασία ημιστερεής φάσης σαν αρχικό στάδιο επεξεργασίας πριν τη διάθεση στη γη ή την ημισυνεχή λειτουργία.

9.8 Ασκήσεις

Άσκηση 1

Σε ένα πείραμα για την επεξεργασία ρυπασμένου εδάφους χρησιμοποιείται σύστημα συνεχής ροής ημιστερεής φάσης. Ο πρώτος αντιδραστήρας, όπου λαμβάνει χώρα η αρχική ανάμιξη, έχει όγκο 50L. Αντιδραστήριο του Fenton προστίθεται με ένα ρυθμό 1ml/min στο δεύτερο αντιδραστήρα όπου έχει όγκο 10L. Στη συνέχεια η λάσπη μεταφέρεται στο τρίτο αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα και ο τελικός καθαρισμός. Εάν η λάσπη αφήνει τον αντιδραστήρα 1 με ρυθμό 6 L/day και ο συνολικός χρόνος παραμονής δεν πέφτει κάτω από 14 ημέρες, υπολογίστε τον ελάχιστο όγκο του αντιδραστήρα 3.

Άσκηση 2

Ποιος είναι ο συνολικός όγκος δεξαμενής που χρειάζεται για την επεξεργασία χώματος σε ένα σύστημα ημιστερεής φάσης με μέσο ρυθμό 8 tons/h, συγκέντρωση στερεών 20% κ.β και υδραυλικό χρόνος παραμονής 21 ημέρες; Υποθέτουμε πως η πυκνότητα των σωματιδίων χώματος είναι 2.65 g/cm^3, περιεχόμενη υγρασία 0.1 g/g soil. Σχολιάστε την απάντησή σας.

Άσκηση 3

Ένα χώμα ημιστερεής φάσης που περιέχει 350.000 kg χώμα και έχει στερεά με κλάσμα βάρους ω=0.1 μολύνεται με μια μη πτητική βιοαποδομήσιμη ουσία με K_{SD} =0.2 m3/kg. Η ξηρή πυκνότητα του χώματος είναι 2700 kg/m^3. Εργαστηριακές μελέτες πάνω στην βιοαποδόμιση του υλικού έδειξαν ότι η κινητική της βιοαποδόμισης είναι μηδενικής τάξης με κ=10mg/L·day. Εάν η αρχική συγκέντρωση της ουσίας είναι C_L = 50 mg/L υπολόγισε το χρόνο που απαιτείται σε μια διεργασία διαλείποντος έργου για να μειωθεί η συγκέντρωση σε 1 mg/L.

9.9 Βιβλιογραφία

Andrews G. (1990) Large scale bioprocessing of solids. *Biotechnology Progress*, vol. 6, pp. 225-230.

Boyle C. (1993) Soils Washing, in *Remedial Processes for Contaminated Land*, edited by Pratt M., Institution of Chemical Engineers, Warwickshire, UK.

Brown K.L., Davilla B. and Sanseverino J. (1995) Combined chemical and biological oxidation of slurry-phase polycyclic aromatic hydrocarbons, presented at the 88th Annual Meeting and Exhibition of Air and Waste Management Association. San Antonio, TX, paper 95-RA127.06.

Glasser J.A., Platt J.S., Dosani M.A., McCauley P.T. and Krishnan E.R. (1994) Evaluation of bench-scale slurry-phase bioreactors for treatment of contaminated soils, *Proceedings of the 87th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association*, Ohio.

Griffiths R.A. (1985) Soil-washing technology and practice. *Journal of Hazardous Material*, vol. 40, pp. 175-189.

Joosten G.E., Schilder J.G. and Janssen J.J. (1977) The influence of suspended solid material on the gas-liquid mass transfer in stirred gas-liquid contactors. *Chemical Engineering Science*, vol. 32, pp. 563-566.

King R.B., Long G.M., and Sheldon J.K. (1992) *Practical Environmental Bioremediation*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

LaGrega M.D., Buckingham P. L., and Evans J. C. (1994) *Hazardous waste management*, McGraw-Hill, New York.

League J. (1991) Liquid solids contact (LSC) or how to bug hazardous waste to death, in *Biological Processes, Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series*, vol. 3, edited by Freeman H.M. and Sferra P.R., Technomic, Lancaster, PA.

Lewis R.F. (1992) SITE demonstration of slurry-phase biodegradation of PAH contaminated soil, *Proceedings of the 85th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association*, Missouri.

Melcer H., Aziz C.E. and Anderson J. (1995) Slurry bioremediation of coal tar contaminated soil, presented at the 88th Annual Meeting and Exhibition of

Air and Waste Management Association, San Antonio, TX, paper 95-FA163.01.

Metcalf and Endy, Inc. (1991) *Wastewater Engineering*, 3d ed., McGraw-Hill, New York.

Mueller J.G., Lantz S.E., Blattmann B.O. and Chapman P.J. (1991) Bench-scale evaluation of alternative biological treatment processes for the remediation of pentachlorophenol- and creosote-contaminated materials: slurry phase bioremediation. *Environmental Science and Technology*, vol. 25, pp. 1055-1061.

Ross D. (1990) Slurry-phase bioremediation: case studies and cost comparisons. Remediation, vol. 1, pp. 61-74.

Tchobanoglous, G., and E.D. Schroeder (1985*): Water Quality Characteristics, Modeling, Modification*, Addison-Wesley, Reading, MA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. Βιολογική επεξεργασία φάσης ατμών

10.1 Εισαγωγή

Οι ρύποι στη φάση ατμών απαντώνται στα απαέρια διεργασιών αποκατάστασης του εδάφους και των υπόγειων νερών, βιομηχανικών διεργασιών και συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ενώσεις που συνήθως απαντώνται στον αέρα και υπόκεινται σε βιολογική επεξεργασία είναι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, αλογονωμένοι και μη αλογονωμένοι διαλύτες, σουλφίδια (π.χ. H_2S) και αμμωνία. Οι ρύποι πρέπει να μεταφέρονται στην υγρή φάση για να είναι διαθέσιμοι για τον βακτηριακό μεταβολισμό. Γι' αυτό η βιολογική επεξεργασία φάσης ατμών περιλαμβάνει τρία στάδια: μεταφορά από την αέρια στην υγρή φάση, μεταφορά από την υγρή φάση στους μικροοργανισμούς και βακτηριακό μετασχηματισμό των ρύπων. Υπάρχουν δύο γενικές διατάξεις διεργασιών: ανάπτυξη σε αιώρημα / διαχεόμενος αερισμός (suspended growth/diffused aeration) και πληρωμένες κλίνες. Τα πρώτα συστήματα πληρωμένων κλινών που κατασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο των οσμών σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Pomeroy, 1957, 1982; Carlson and Leiser, 1966). Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στις πρώτες κλίνες ήταν χώμα και οι ογκομετρικές ροές αερίων (m^3/m^2 s) ήταν σχετικά χαμηλές. Τα συστήματα αυτά ονομάστηκαν φίλτρα χώματος και όταν άρχισαν να χρησιμοποιούνται διαφορετικά πληρωτικά μέσα χρησιμοποιήθηκε ο όρος βιόφιλτρα. Συνεπώς, τα βιόφιλτρα μοιάζουν πολύ με τα συστήματα πληρωμένων κλινών που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Οι βασικές διαφορές τους είναι η παρουσία των ρύπων στην αέρια φάση αντί για την υγρή φάση και η έλλειψη κινούμενης υγρής φάσης. Η τελευταία διαφορά έχει τροποποιηθεί με την εισαγωγή των χαλικοδιυλιστηρίων, συστημάτων φάσης ατμών όπου τα θρεπτικά τροφοδοτούνται με ένα συνεχώς ανακυκλούμενο υγρό ρεύμα που προστίθεται με τη μορφή σπρέι στην κορυφή της κλίνης (Diks and Ottengraf, 1991; Sorial et al., 1995). Μια τροποποίηση της βασικής τεχνολογίας των βιόφιλτρων είναι ο βιοαπογυμνωτής (bioscrubber), μια διεργασία στην οποία αιωρούμενη καλλιέργεια ψεκάζεται πάνω από το πληρωτικό υλικό, συλλέγεται στο κάτω μέρος του φίλτρου και ανακυκλώνεται σε ένα αντιδραστήρα αιωρούμενης βιομάζας (ομογενούς φάσης) (Hammervold et al., 1995).

Στα σημαντικά πλεονεκτήματα των βιόφιλτρων σε σχέση με εναλλακτικές μεθόδους ελέγχου της αέριας ρύπανσης συγκαταλέγονται το χαμηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος, οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και η απουσία υπολειμμάτων και παραπροϊόντων που να απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση. Αν και ο στόχος των συμβατικών συστημάτων για απομάκρυνση των VOCs από τα αέρια ρεύματα των αποβλήτων είναι ο έλεγχος της ρύπανσης στην αέρια φάση, κάθε ένα από αυτά παράγει ένα ρεύμα αποβλήτων που απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση. Περίληψη των τεχνολογιών ελέγχου των

VOCs, των υπολειμμάτων και παραπροϊόντων που παράγουν, των ενεργειακών απαιτήσεων και περιορισμών των διεργασιών δίνεται στον Πίνακα 10.1.

10.2 Βιόφιλτρα

Τα βιόφιλτρα είναι κλειστοί πληρωμένοι αντιδραστήρες μέσα από τους οποίους ο ρυπασμένος αέρας διαβιβάζεται η ελκύεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.1. Οι βακτηριακές κοινότητες αναπτύσσονται σαν βιοφίλμς πάνω στο πληρωτικό υλικό. Τα βιοφίλμς αποτελούνται από βακτηριακά κύτταρα, εξωκυτταρικούς πολυσακχαρίτες και εγκλωβισμένο νερό. Ένα υγρό φιλμ πρέπει να υπάρχει γύρω από τους μικροοργανισμούς γιατί αντλούν όλα τα θρεπτικά τους από την υγρή φάση. Τα υγρά φιλμς είναι πολύ λεπτά στα συμβατικά βιόφιλτρα που λειτουργούν με 50 έως 60 % υγρασία κατά βάρος. Με βάση τις τυπικές ειδικές επιφάνειες των κόμποστ που κυμαίνονται από 6 έως 10 m^2/g, τα υγρά φιλμς πρέπει να έχουν πάχος από 0.5 έως 5 μm.

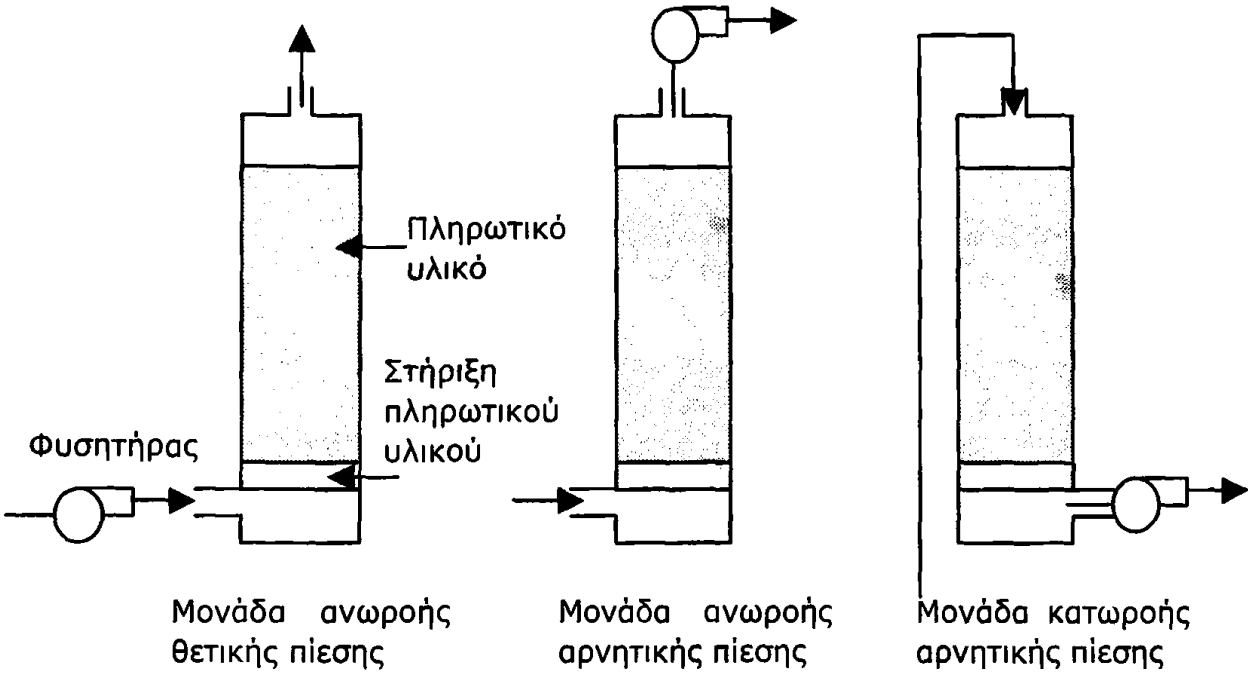
Η διοχέτευση αέρα μέσα από το πληρωτικό υλικό γενικά θεωρείται ότι παρέχει καλύτερη κατανομή της ροής του αέρα. Η πτώση πίεσης είναι γενικά χαμηλή, κάτω από 10 mm H_2O ανά m πληρωτικού υλικού και η πτώση πίεσης μέσα στην κλίνη δεν αποτελεί από μόνη της πρόβλημα εκτός αν βιολογική συσσώρευση σαν αποτέλεσμα υψηλής οργανικής φόρτισης μπλοκάρει τα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού. Η χαμηλή πτώση πίεσης μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα κατανομής του αέρα. Η απώλεια πίεσης σε μονάδες επεξεργασίας ανωροής και κατωροής μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές διαφορές πίεσης και μονάδες αρνητικής πίεσης έχουν καταρρεύσει λόγω των μεγάλων κενών. Η ροή του αέρα εξαρτάται από τους ρύπους που απομακρύνονται αλλά γενικά κυμαίνονται μεταξύ 1 και 2 m^3/m^2 min με βάση τη συνολική επιφάνεια διατομής. Οι περισσότερες μονάδες βιομηχανικής κλίμακας έχουν κατασκευαστεί για έλεγχο των οσμών αλλά ένας συνεχώς αυξανόμενος αριθμός φίλτρων χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση VOCs.

Οι συγκεντρώσεις των σουλφιδίων που υφίστανται επεξεργασία κυμαίνονται από λιγότερο από ένα ppm μέχρι μερικές εκατοντάδες ppm. Παρόμοιες συγκεντρώσεις VOCs έχουν επεξεργαστεί με επιτυχία με βιόφιλτρα. Μπορούν να επιτευχθούν οργανικές φορτίσεις μέχρι 4 g άνθρακα/m^2 min (περίπου 10 φορές ο ρυθμός φόρτισης που εφαρμόζεται στα ταχυ-χαλικοδιυλιστήρια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων).

Ένα σύστημα βιόφιλτρου αποτελείται τυπικά από έναν φυσητήρα, ένα σύστημα υγροποίησης (humidification system), τη μονάδα του βιόφιλτρου και σε μερικές περιπτώσεις μια μονάδα κοκκώδους ενεργού άνθρακα (granular activated carbon, GAC), όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.2. Επιπλέον της μονάδας υγροποίησης, συνήθως περιλαμβάνεται και μια μονάδα προσθήκης νερού με σπρέι κατευθείαν πάνω στο πληρωτικό υλικό που ελέγχεται χειροκίνητα.

Πίνακας 10.1
Σύγκριση των τεχνολογιών ελέγχου των ρύπων στη φάση ατμών

Τεχνολογία επεξεργασίας	Υπολείμματα/ παραπροϊόντα	Ενεργειακό Κόστος	Σχόλια
Προσρόφηση	Εξαντλημένος ενεργός άνθρακας	Μέτριο έως υψηλό	Περιορισμός σε χαμηλές έως ενδιάμεσες συγκεντρώσεις εκλύσεων και μοριακά βάρη περίπου από 45 έως 130
Απορρόφηση	Υγρά απόβλητα, χημικές λάσπες	Μέτριο	Περιορισμός σε διαλυτά συστατικά (H_2S, ακετόνη, μεθανόλη)
Θερμική οξείδωση (αποτέφρωση)	NOx, CO, HCl, δυνητικά τοξικά οργανικά συστατικά	Υψηλό	Σταθερή λειτουργία για μεγάλα διαστήματα, θερμοκρασία και τύρβη
Καταλυτική οξείδωση (καταλυτική αποτέφρωση)	NOx, CO, HCl, δυνητικά τοξικά οργανικά συστατικά	Μέτριο έως υψηλό	H_2S, HCl ή σωματίδια μπορούν να καταστρέψουν τον καταλύτη
Συμπύκνωση	Τα συστατικά δεν καταστρέφονται. Δυνητική ανάκτηση προϊόντος	Υψηλό	Μικρό εύρος συστατικών σε υψηλές συγκεντρώσεις.
Βιόφιλτρα	Υλικά κόμποστ που αλλάζουν κάθε 2-5 χρόνια	Χαμηλό	Χαμηλές έως ενδιάμεσες συγκεντρώσεις βιοπαοικοδομήσιμων εκλύσεων
Βιολογικά χαλικοδιυλιστήρια	Συνθετικά μέσα, χαμηλής ροής ρεύμα αποβλήτων	Χαμηλό έως ενδιάμεσο	Ενδιάμεσες έως υψηλές συγκεντρώσεις βιοαποικοδομήσιμων εκλύσεων



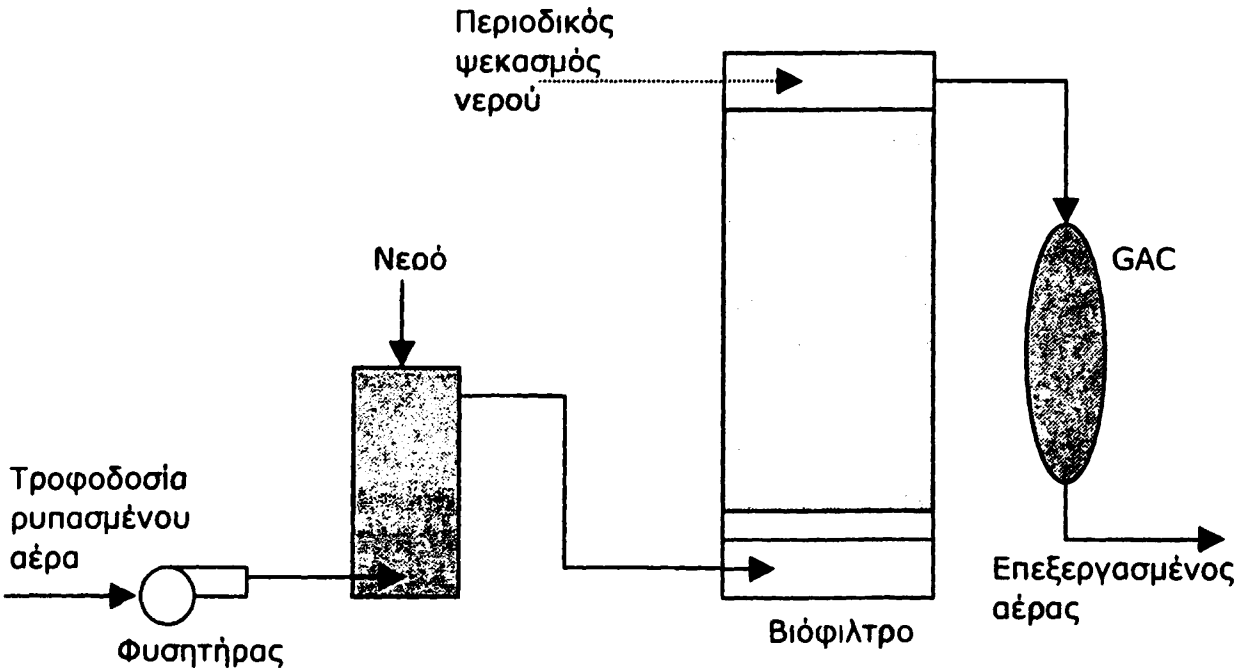
Σχήμα 10.1 Τυπικές διατάξεις βιόφιλτρων.

Τα βιόφιλτρα χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των οσμών σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, μονάδες κομποστοποίησης και βιομηχανικές διεργασίες από τα μέσα της δεκαετίας του 1950 (Carlson and Leiser, 1966). Η εφαρμογή των συστημάτων βιοφίλτρων για τον έλεγχο των VOCs είναι μια σχετικά καινούργια τεχνολογία και έχει αρχίσει να εφαρμόζεται την τελευταία δεκαετία. Ρεύματα αέριων ρύπων με χαμηλές συγκεντρώσεις βιοαποδομήσιμων και σχετικά διαλυτών VOCs υφίστανται πολύ καλή επεξεργασία με τη χρήση βιόφιλτρων. Τα βιόφιλτρα μπορούν να συνδυαστούν με τη εξαγωγή ατμών από το έδαφος και την απαερίωση (soil vapor extraction and air stripping) των υπόγειων νερών για την αποκατάσταση μιας ρυπασμένης περιοχής. Άλλες δυνητικές εφαρμογές των βιόφιλτρων είναι μονάδες: χημικών, φαρμακευτικών, χαρτιού, υφασμάτων, πολυμερών, πλαστικών, τυπογραφείων, διεργασιών επιφανειακής κάλυψης και διυλιστήριων πετρελαίου.

10.2.1 Χαρακτηριστικά ρύπων

Οι ρύποι μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: ανόργανοι, υδρόφιλοι οργανικοί και υδρόφοβοι οργανικοί. Ο κυριότερος ανόργανος ρύπος είναι το H_2S, ένας ρύπος αρκετά διαλυτός στο νερό και εύκολα απορροφήσιμος στην υγρή φάση. Το βασικό προϊόν του H_2S είναι το $H_2SO_4^-$ Ιδιαίτερα χαμηλές τιμές pH αναπτύσσονται στις ζώνες αντίδρασης στα βιόφιλτρα που επεξεργάζονται H_2S (οι τιμές του pH φτάνουν συχνά στο 1) και αναπτύσσονται σοβαρά προβλήματα

διάβρωσης. Τα βακτήρια που οξειδώνουν το θείο λειτουργούν καλά σε χαμηλές τιμές pH αλλά μακρόχρονη συσσώρευση οξέος τελικά περιορίζει τη λειτουργία της διεργασίας. Για τον έλεγχο του pH μπορούν να χρησιμοποιηθούν χαλικοδιυλιστήρια και βιοαπογυμνωτές όπου τα οξέα απομακρύνονται από τη μονάδα με ένα υγρό ρεύμα.



Σχήμα 10.2 Σύστημα βιόφιλτρου με φυσητήρα, θάλαμο υγροποίησης, βιόφιλτρο, και κλίνη GAC.

Η αμμωνία, το NO και το N_2O μπορούν επίσης να απομακρυνθούν με βιόφιλτρα. Όπως και στην περίπτωση του H_2S, η οξείδωση της αμμωνίας οδηγεί στο σχηματισμό ενός οξέος. Όμως τα νιτροποιητικά βακτήρια δεν λειτουργούν καλά για pH μικρότερο του 6.5. Επομένως, ο έλεγχος του pH είναι απαραίτητος σε συστήματα που επεξεργάζονται αμμωνία. Οξείδωση των NO_x έχει παρατηρηθεί στο εργαστήριο αλλά οι ρυθμοί απομάκρυνσης ήταν αρκετά μικροί (Davidova et al., 1997). Η πιο πολλά υποσχόμενη μέθοδος για απομάκρυνση των NO_x (NO και N_2O) από τα αέρια ρεύματα είναι η απονιτροποίηση (du Plessis et al., 1996; Apel et al., 1995; Barnes et al., 1995). Η αναγωγή των NO_x απαιτεί τοπικά αναερόβιες συνθήκες, μια πηγή άνθρακα και μια πηγή ενέργειας. Κατά την απονιτροποίηση παράγεται αλκαλικότητα και το pH αυξάνεται.

Οι υδρόφιλες οργανικές ενώσεις συνήθως έχουν υψηλές διαλυτότητες και συσσωρεύονται στην υγρή φάση του πληρωτικού υλικού του φίλτρου. Επομένως, σημαντικές ποσότητες των υδρόφιλων οργανικών απομακρύνονται λόγω

απορρόφησης παρά λόγω βιοαποδόμησης. Αν σημαντικό μέρος του υγρού πηγαίνει στην αποχέτευση, όπως στην περίπτωση των χαλικοδιυλιστηρίων, τότε το υγρό της εξόδου μπορεί να περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Υδρόφοβες ενώσεις, όπως τα BTEX, δε συσσωρεύονται σε σημαντικές ποσότητες στο πληρωτικό υλικό και ο ρυθμός βιοαποδόμησης είναι περίπου ο ίδιος σαν το ρυθμό μεταφοράς από την αέρια στην υγρή φάση.

10.2.2 Πληρωτικά υλικά

Το πληρωτικό υλικό πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή διαπερατότητα και πρέπει να παρέχει μια καλή πηγή θρεπτικών για βακτηριακή ανάπτυξη. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν χώμα, κόμποστ, τύρφη, πριονίδια και συνθετικά υλικά όπως κεραμικά, δακτυλίους πολυαιθυλαινίου και γη διατόμων. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν χαλίκια και πέτρες αλλά ο λόγος επιφάνεια/όγκος είναι μικρός, γεγονός που οδηγεί σε μικρούς ογκομετρικούς ρυθμούς αντίδρασης.

10.2.3 Κόμποστ

Το κόμποστ έχει γίνει το πιο δημοφιλές φυσικό πληρωτικό υλικό. Ένας μεγάλος αριθμός τύπων κόμποστ έχει χρησιμοποιηθεί (απόβλητα αυλή, βιοστερεά από μονάδες βιολογικού καθαρισμού, κοπριές). Αν και τα κόμποστ έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πολλά συστήματα βιοφίλτρανσης, οι ιδιότητές τους ποικίλουν πολύ. Αυτή η ποικιλομορφία μπορεί να αποτελέσει πηγή ανεπιθύμητων προβλημάτων. Για παράδειγμα, μερικά κόμποστ μπορεί να έχουν χαμηλή στάθμη διαθέσιμων θρεπτικών και/ή χαμηλές πυκνότητες βακτηριακών πληθυσμών. Οι βακτηριακοί πληθυσμοί στα κόμποστ είναι συνήθως πάρα πολλοί και δεν απαιτείται προσθήκη μικροοργανισμών. Όμως κατά τη φάση εκκίνησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο εμβόλιο για την επιτάχυνση της διεργασίας. Τα ενεργά κόμποστ έχουν μεγαλύτερες ποσότητες αζώτου απ' ό,τι τα τελειωμένα κόμποστ αλλά η θερμοκρασία στα ενεργά κόμποστ μπορεί να ξεπεράσει τους 60°C.

Το ποσοστό υγρασίας στο κόμποστ σαν πληρωτικό υλικό πρέπει να είναι μεταξύ 50 και 60 % σε υγρή βάση. Υψηλά ποσοστά υγρασίας ελαττώνουν το αποτελεσματικό πορώδες και την κυκλοφορία αέρα και μπορεί να οδηγήσουν σε τοπικές αναερόβιες συνθήκες. Χαμηλά ποσοστά υγρασίας οδηγούν σε περιορισμένη βακτηριακή δραστηριότητα και στο σχηματισμό καναλιών μέσα στο κόμποστ. Το βρεγμένο κόμποστ συμπιέζεται με το χρόνο και γι' αυτό πρέπει να προστίθενται διογκωτικές ύλες για να διατηρούν το πορώδες και τη δομή του πληρωτικού υλικού και να ελαττώνουν την πτώση πίεσης. Τα διογκωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι πορώδη κεραμικά, περλίτης, κομματάκια ξύλου, και κομματάκια πολυστυρενίου. Το κόμποστ και οι διογκωτικές ύλες αναμειγνύονται περίπου σε ίσους όγκους. Για να παρεμποδιστεί η ξήρανση του κόμποστ κατά τη λειτουργία, ο ρυπασμένος αέρας που τροφοδοτείται στα βιόφιλτρα πρέπει να είναι

κορεσμένος σε νερό. Σε πολλές περιπτώσεις ο ρυπασμένος αέρας πρέπει να υγρανθεί.

Η θερμότητα που παράγεται κατά τη βιοαποδόμηση ή λόγω της έκθεσης στον ήλιο, μπορεί να οδηγήσει στο στέγνωμα του πληρωτικού υλικού και γι' αυτό είναι απαραίτητη μια μέθοδος προσθήκης νερού ή ελέγχου της υγρασίας. Η παρακολούθηση της υγρασίας είναι δύσκολη. Οι διαθέσιμοι αισθητήρες υγρασίας δεν έχουν αποδειχθεί επιτυχημένοι στην παρακολούθηση της υγρασίας. Η περιοδική δειγματοληψία του πληρωτικού υλικού είναι μια λύση, αλλά απαιτούνται πόρτες δειγματοληψίας σε πολλά σημεία στο φίλτρο. Επίσης, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στη δειγματοληψία ώστε να εξασφαλιστεί ότι δεν θα δημιουργηθούν περιοχές χαμηλής πυκνότητας που οδηγούν στο σχηματισμό καναλιών της ροής.

Τα θρεπτικά και τα διαλύματα ρύθμισης του pH μπορούν να προστίθενται με το νερό κατά το αρχικό ξεκίνημα του φίλτρου. Η προσθήκη νερού και θρεπτικών κατά τη λειτουργία μπορεί να γίνεται σε συνδυασμό με την περιοδική προσθήκη νερού.

10.2.4 Συνθετικά πληρωτικά υλικά

Τα συνθετικά πληρωτικά υλικά περιλαμβάνουν πλαστικούς δακτυλίους, κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC) και γη διατόμων. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας αποτελεί το πιο συνηθισμένο συνθετικό πληρωτικό υλικό. Η λειτουργία συστημάτων με συνθετικά πληρωτικά υλικά δεν διαχωρίζεται ουσιαστικά από τη λειτουργία συστημάτων με φυσικά πληρωτικά υλικά. Τα ουσιαστικά πλεονεκτήματα των συνθετικών πληρωτικών υλικών είναι η μικρότερη πτώση πίεσης, μικρότερο κλείσιμο των πόρων λόγω βιολογικής ανάπτυξης, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και στην περίπτωση του GAC προσρόφηση των ρύπων στη στερεή φάση. Όμως, η πτώση πίεσης στα συστήματα κόμποστ που λειτουργούν για χρόνια παραμένει στην περιοχή των 1 με 3 cm και από τα συνηθισμένα συνθετικά πληρωτικά υλικά μόνο ο GAC έχει ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη από του κόμποστ. Επειδή οι πόροι του GAC είναι μικρότεροι από τα βακτηριακά κύτταρα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια δεν παρέχει αυξημένους ρυθμούς αντίδρασης. Επιπλέον, για συστήματα συνεχούς ροής ο GAC έρχεται πολύ σύντομα σε ισορροπία με τη φάση ατμών. Αν οι ρύποι είναι βιοαποδομήσιμοι τότε ο GAC μπορεί να παίξει το ρόλο αποθήκης ρύπων σε μεταβατικές φορτίσεις, αλλά δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία για να επιβεβαιώσουν αυτή την υπόθεση.

Όπως και στην περίπτωση των βιόφιλτρων με κόμποστ έτσι και στα φίλτρα με συνθετικά πληρωτικά υλικά ο αέρας πρέπει να υγραίνεται. Τα θρεπτικά μπορούν να προστίθενται με το σύστημα ύγρανσης ή το πληρωτικό υλικό μπορεί να πλημμυρίζεται περιοδικά με διάλυμα θρεπτικών (Ergas et al., 1994).

10.2.5 Κατανομή αερίων

Τα βιολογικά φίλτρα μπορούν να λειτουργούν σε ανωροή ή κατωροή. Αν και συνήθως λειτουργούν σε ανωροή, η λειτουργία σε κατωροή ελαχιστοποιεί το πρόβλημα της κατακράτησης υγρού κατά τον ψεκασμό για ύγρανση του πληρωτικού υλικού. Γενικά υπάρχουν τέσσερις τύποι συστημάτων κατανομής αερίων που χρησιμοποιούνται στα βιολογικά φίλτρα:1)διάτρητοι σωλήνες, 2)συστήματα με θαλάμους πίεσης (pressure-chamber systems), 3)συστήματα πορωδών πλίνθων (sinter-block systems) και 4)συστήματα αυξημένης πίεσης (plenums). Στα συστήματα με διάτρητους σωλήνες, η κλίνη στρώνεται με ένα δίκτυο διάτρητων σωλήνων σε μια κλίνη χαλικιών. Στα συστήματα με πορώδεις πλίνθους, η διάθεση και κατανομή του αέρα γίνεται χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο θάλαμο πίεσης στην κορυφή ή στο κάτω μέρος της κλίνης. Αυτά τα συστήματα περιορίζονται σε μικρές κλίνες λόγω της αστάθειας των μεγάλων θαλάμων πίεσης και του βάρους του πληρωτικού υλικού στα μεγάλα φίλτρα (Hartenstein and Allen, 1986). Στα συστήματα συμπύκνωσης, η κατανομή του αέρα πραγματοποιείται διαμέσου προκατασκευασμένων τεμαχίων σκυροδέματος με σχισμές, τα οποία παρέχουν αερισμό και αποχετευτικό σύστημα. Τα συστήματα πορωδών πλίνθων χρησιμοποιούνται στα μικρά φίλτρα όπου το πληρωτικό υλικό στηρίζεται σε μεταλλικές ράβδους. Τυπικά ύψη των συστημάτων αυτών κυμαίνεται από 150 έως 300mm.

10.2.6 Ύγρανση

Το περιεχόμενο υγρασίας των πληρωτικών υλικών των φίλτρων είναι καθοριστικό για την επιτυχημένη λειτουργία τους. Χαμηλή υγρασία οδηγεί σε στεγνές ζώνες, απώλεια της βακτηριακής δραστηριότητας και διάσπαση της κλίνης. Αντίθετα, υπερβολική υγρασία παρεμποδίζει τη μεταφορά αερίων και οδηγεί στη δημιουργία αναερόβιων ζωνών. Γενικά, το περιεχόμενο υγρασίας στο πληρωτικό υλικό πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 50 και 65% κατά βάρος:

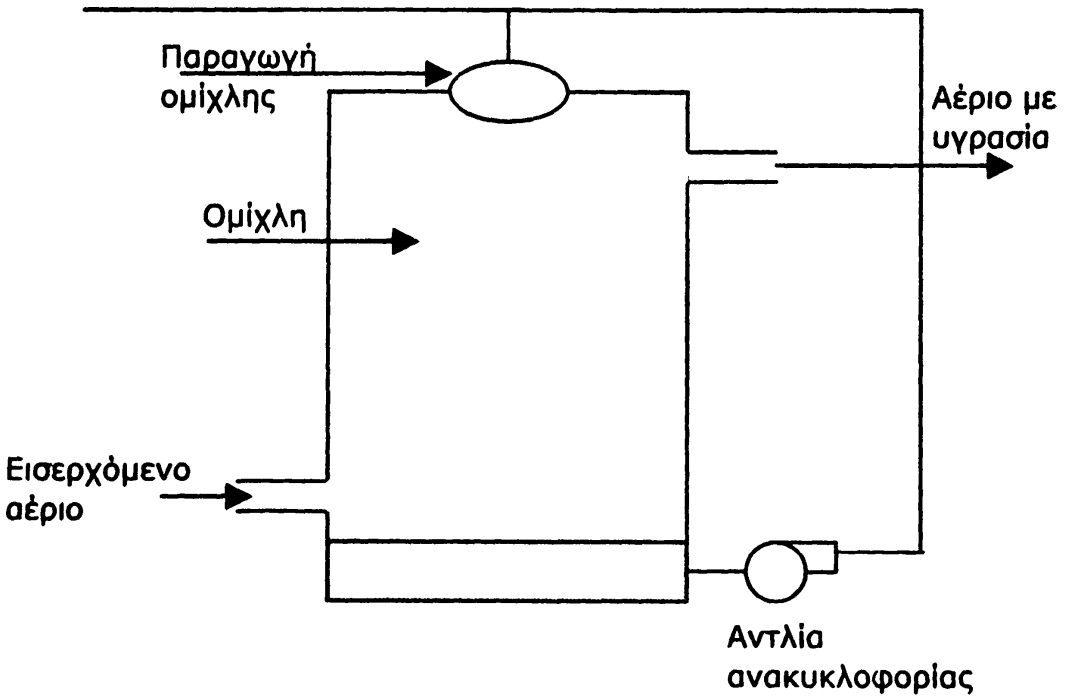
$$\textit{Περιεχόμενο υγρασίας} = \frac{\textit{μάζα νερού}}{\textit{μάζα νερού} + \textit{μάζα ξηρής ύλης}} \qquad (10.1)$$

Η υγρασία συνήθως παρέχεται στην κλίνη με ψεκασμό νερού πάνω στην επιφάνεια της κλίνης και με ύγρανση των εισερχόμενων αερίων. Η ύγρανση των εισερχόμενων αερίων είναι ουσιαστική εκτός από τις περιπτώσεις που το αέριο ρεύμα έχει ήδη υγρασία, όπως στον έλεγχο των εκλύσεων από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η σχετική υγρασία του αέρα που εισέρχεται στο φίλτρο πρέπει να είναι περίπου 100% στη θερμοκρασία της κλίνης. Η σχετική υγρασία ορίζεται σαν το λόγο της μερικής πίεσης του ατμού που βρίσκεται στο αέριο προς την πίεση ατμών καθαρού υγρού νερού στη θερμοκρασία του αερίου:

$$H_r = 100\frac{P_{H_2O}}{P_{vH_2O}} \qquad (10.2)$$

όπου H_r = σχετική υγρασία, %
P_{H2O} = μερική πίεση του ατμού στην αέρια φάση, atm
P_{vH2O} = πίεση ατμών υγρού νερού, atm

Ένας τυπικός θάλαμος ύγρανσης φαίνεται στο Σχήμα 10.3. Ο θάλαμος έχει μια γεννήτρια ομίχλης στην κορυφή και ο αέρας που διαπερνάει μέσα από αυτόν υγραίνεται. Τυπικός χρόνος παραμονής του αερίου μέσα στο θάλαμο είναι λιγότερο από 2 sec. Η υγροποίηση τυπικά ελαττώνει τη θερμοκρασία του αερίου λόγω της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης και προσθήκη θερμότητας μπορεί να είναι απαραίτητη.



Σχήμα 10.3 Διάγραμμα θαλάμου παραγωγής υγρασίας σε σύστημα βιόφιλτρου.

10.2.7 Έλεγχος pH

Ο βιολογικός μεταβολισμός αναγόμενων προϊόντων του θείου και χλωριωμένων οργανικών ενώσεων παράγει όξινα παραπροϊόντα με μια αντίστοιχη ελάττωση της τιμής του pH στο πληρωτικό υλικό του φίλτρου. Υψηλά όξινες συνθήκες γενικά παρεμποδίζουν την βακτηριακή δραστηριότητα καθώς τα περισσότερα βακτήρια αναπτύσσονται σε ουδέτερες συνθήκες. Ένα υποχρεωτικά αερόβιο χημειοαυτότροφο γένος, παράγει θειικό οξύ από την οξείδωση του υδρόθειου και λειτουργεί καλά για τιμές pH έως και 1. Γενικά, για την απομάκρυνση των VOCs το pH στο πληρωτικό υλικό πρέπει να διατηρείται μεταξύ 7 και 8.5.

Διάφορα αγροτικά μέσα που περιέχουν ασβέστη μπορούν να προστεθούν στο φίλτρο για να ελέγχουν τη μείωση του pH. Υλικά που παραδοσιακά χρησιμοποιούνται για την ασβεστοποίηση (liming) εδαφών είναι οξείδια, υδροξείδια, ανθρακικά και πυριτικά άλατα του ασβεστίου ή του ασβεστίου και του μαγνησίου. Η αντίδραση όλων των ασβεστούχων υλικών περιλαμβάνει την εξουδετέρωση των ιόντων H^+ σε διάλυμα OH^- ή $SiO^2(OH)_2^{2-}$ που παρέχονται από το ρυθμιστικό διάλυμα, όπως στην αντίδραση του ανθρακικού ασβεστίου:

$$CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+}HCO_3^- + OH^- \quad (10.3)$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad (10.4)$$

Τα αγροτικά ασβεστούχα υλικά περιλαμβάνουν ένυδρο ασβέστη [$Ca(OH)_2$], άνυδρο ασβέστη (CaO), ασβεστόλιθο ($CaCO_3$), σπασμένα κελύφη οστράκων ($CaCO_3$), δολομίτη [$CaMg(CO_3)_2$] και σκωρίες ($CaSiO_3$). Διαφορές στην ικανότητα εξουδετέρωσης και στην ταχύτητα αντίδρασης αυτών των υλικών εξαρτώνται από τη μοριακή τους σύσταση, την καθαρότητα του υλικού και το μέγεθος των σωματιδίων.

10.2.8 Έλεγχος θερμοκρασίας

Ο ρυθμός των βιοχημικών αντιδράσεων ελέγχεται από τη θερμοκρασία όπως και από άλλους παράγοντες. Γενικά αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης μέχρι μια βέλτιστη θερμοκρασία πάνω από την οποία ο ρυθμός αρχίζει να πέφτει. Ο κάθε ένας μικροοργανισμός έχει μια βέλτιστη θερμοκρασιακή περιοχή ανάπτυξης. Οι μικροοργανισμοί που απαντώνται στα βιόφιλτρα είναι γενικά μεσόφιλοι που σημαίνει ότι μπορούν να αναπτύσσονται μεταξύ 15 και 45°C με βέλτιστη περιοχή τους 25 με 35°C. Τα βιολογικά φίλτρα έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε ψυχρά κλίματα όπως στις ΗΠΑ (Kambell et al., 1987) και στη Φιλανδία (Lehtomaki et al., 1992). Πάντως, σε πολύ ψυχρά κλίματα τα φίλτρα χρειάζονται μόνωση και θέρμανση των εισερχόμενων αερίων. Γενικά όμως, εισερχόμενα αέρια που προέρχονται από ρεύματα θερμής επεξεργασίας μπορεί να χρειάζεται να ψυχθούν πριν εισέλθουν στο φίλτρο. Η λειτουργία των φίλτρων σε θερμόφιλη περιοχή, 50 με 65 °C, είναι πρακτικά δυνατή εάν είναι διαθέσιμο ένα ζεστό ρεύμα αέρα.

10.2.9 Εγκλιματισμός και μεταβατικές συνθήκες

Μια περίοδος εγκλιματισμού ή περίοδος λανθάνουσας φάσης πάντοτε παρατηρείται κατά την εκκίνηση ενός βιολογικού φίλτρου. Η παρατήρηση της λανθάνουσας φάσης είναι το αποτέλεσμα του εγκλιματισμού του βακτηριακού πληθυσμού στη χρήση των ρύπων σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας και/ή ανάπτυξη ουσιαστικών βακτηριακών κοινοτήτων από έναν μικρό αρχικό αριθμό οργανισμών. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφοροι χρόνοι εγκλιματισμού που κυμαίνονται από 7 με 10 ημέρες (Ottengraf and Van Den Oever, 1983; Peters et al., 1993), μέχρι ένα περίπου χρόνο (Eweis et al., 1997). Επίσης περίοδος

εγκλιματισμού εμφανίζεται και μετά από διακοπή λειτουργίας του φίλτρου λόγω αύξησης των συγκεντρώσεων ή λόγω υπερβολικής φόρτωσης.

Ο εγκλιματισμός παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη λειτουργία των βιολογικών φίλτρων γιατί μπορεί να παρατηρηθεί μειωμένη απόδοση στην εκκίνηση, μετά από διακοπή της λειτουργίας ή λόγω μεταβολών της συγκέντρωσης τροφοδοσίας. Η περίοδος εγκλιματισμού μπορεί να οφείλεται στο ότι: α) τα ένζυμα που παράγουν οι μικροοργανισμοί ενεργοποιούνται μόνο μετά την έκθεσή τους σε χημικά ή β) απαιτείται κάποιος χρόνος μέχρις ότου ο αρχικός μικρός βακτηριακός πληθυσμός, που είναι ικανός να αποδομεί τον ρύπο, αναπτυχθεί αρκετά και καλύψει σημαντική επιφάνεια ώστε να μπορεί να πραγματοποιήσει ικανοποιητική αποδόμηση.

10.3 Χαλικοδιυλιστήρια

Τα χαλικοδιυλιστήρια είναι ταυτόσημες διεργασίες με τα βιολογικά φίλτρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.4. Η μόνη φυσική διαφορά είναι ότι η υγρασία παρέχεται με συνεχή ψεκασμό νερού πάνω από την κορυφή του πληρωτικού υλικού αντί για παροχή αέρα κορεσμένου με νερό μέσω ύγρανσης του αέρα. Η χρήση του ψεκασμού του υγρού όμως, οδηγεί σε μερικές σημαντικές διαφορές μεταξύ των βιόφιλτρων και των χαλικοδιυλιστηρίων:

- Ο ψεκασμός του υγρού έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κινούμενου λεπτού υγρού φιλμ που ρέει μέσα στο πληρωτικό υλικό. Η μεταφορά των ρύπων από την αέρια στην υγρή φάση παραμένει το βήμα κλειδί στη διεργασία αλλά το υγρό φιλμ είναι παχύτερο σε σχέση με τα βιολογικά φίλτρα και η μεταφορά μέσα από το υγρό στρώμα πιο αργή.
- Το κόμποστ δεν είναι κατάλληλο πληρωτικό υλικό για τα χαλικοδιυλιστήρια γιατί το νερό θα συσσωρεύεται μέσα στο κόμποστ, το ενεργό πορώδες θα ελαττώνεται, αναερόβιες συνθήκες θα αναπτυχθούν και θα αυξηθεί η πτώση πίεσης.
- Το μέγεθος των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού πρέπει να αυξηθεί για να επιτρέπεται η συνδυασμένη ροή νερού και αέρα.
- Τόσο το νερό πλήρωσης όσο και το ρεύμα αποβολής πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στο σχεδιασμό της διεργασίας. Το νερό που χάνεται με το ρεύμα εξόδου του αερίου πρέπει να αναπληρώνεται. Επίσης, επειδή παρατηρείται συσσώρευση αλάτων στο ρεύμα ανακύκλωσης απαιτείται ένα ρεύμα αποβολής στην αποχέτευση.

Ο ρυθμός ψεκασμού του νερού είναι περίπου $1 m^3/m^2$ day (Sorial et al., 1995), μια τιμή τυπική για χαλικοδιυλιστήρια χαμηλής φόρτισης, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Όπως και στα χαλικοδιυλιστήρια χαμηλής φόρτισης το βιοφίλμ δεν αποκολλάται από το πληρωτικό υλικό λόγω υδραυλικών διατμητικών τάσεων αλλά συσσωρεύεται μέχρι που να αυξηθεί σημαντικά η πτώση πίεσης και

να δημιουργηθούν κανάλια ροής. Σοβαρό φράξιμο πόρων έχει αναφερθεί σε χαλικοδιυλιστήρια με οργανικές φορτίσεις τόσο χαμηλές όσο 1.2 kg οργανικού άνθρακα/m^3 day (Sorial et al., 1995; Smith et al., 1995). Παρόμοια προβλήματα σπάνια παρατηρούνται σε βιόφιλτρα με κόμποστ ακόμη και για οργανικές φορτίσεις τόσο υψηλές όσο 9 kg οργανικού άνθρακα/m^3 day (Morgenroth, 1994).

Η λύση για την επίλυση του προβλήματος στα χαλικοδιυλιστήρια περιλαμβάνει:

- Αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού για τη δημιουργία μεγαλύτερων διάκενων. Αυτός ο τρόπος έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερες ειδικές επιφάνειες και χαμηλότερους ρυθμούς απομάκρυνσης.
- Περιοδική αντίστροφη πλύση του πληρωτικού υλικού.
- Ψεκασμός με τη μορφή αεροζόλ για την παροχή υγρασίας ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη ογκομετρική φόρτιση (Kinney, 1996).
- Περιορισμός θρεπτικών για τον έλεγχο παραγωγής κυττάρων (Holubar et al., 1995).

10.3.1 Σχεδιασμός και λειτουργικές παράμετροι

Ο σχεδιασμός και η λειτουργία των βιολογικών φίλτρων και των χαλικοδιυλιστηρίων βασίζεται σε τέσσερις παραμέτρους ρυθμού φόρτισης: το χρόνο παραμονής κενής κλίνης, την παροχή αερίου, το ρυθμό φόρτισης μάζας ρύπου και την ικανότητα εξάλειψης του ρύπου.

Ο χρόνος παραμονής κενής κλίνης t_r παριστά τον θεωρητικό μέσο χρόνο που ένα μόριο αερίου περνάει μέσα στην άδεια κλίνη.

$$t_r = \frac{V}{Q} \tag{10.5}$$

όπου V = όγκος άδειας κλίνης, m^3
Q = ογκομετρική παροχή αερίου, m^3/s

Οι χρόνοι κενής κλίνης που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των VOCs κυμαίνονται μεταξύ 0.3 και 12 min με τους υψηλότερους χρόνους παραμονής για τις λιγότερο αποδομήσιμες και τις λιγότερο διαλυτές ενώσεις. Ενώσεις όπως το εξάνιο, το βενζόλιο, το τολουόλιο και το ξυλένιο έχουν σχετικά χαμηλές διαλυτότητες (11 με 1.780 mg/L) αλλά ο απαιτούμενος χρόνος συγκράτησης είναι μικρότερος από 1 min για πλήρη απομάκρυνση. Προφανώς ο ρυθμός μεταφοράς μάζας δεν είναι περιοριστικός στα βιολογικά φίλτρα.

Η ροή αερίου ή ταχύτητα ροής v (m/s) είναι ένα μέτρο της μέσης ταχύτητας του ρευστού σε κενή κλίνη:

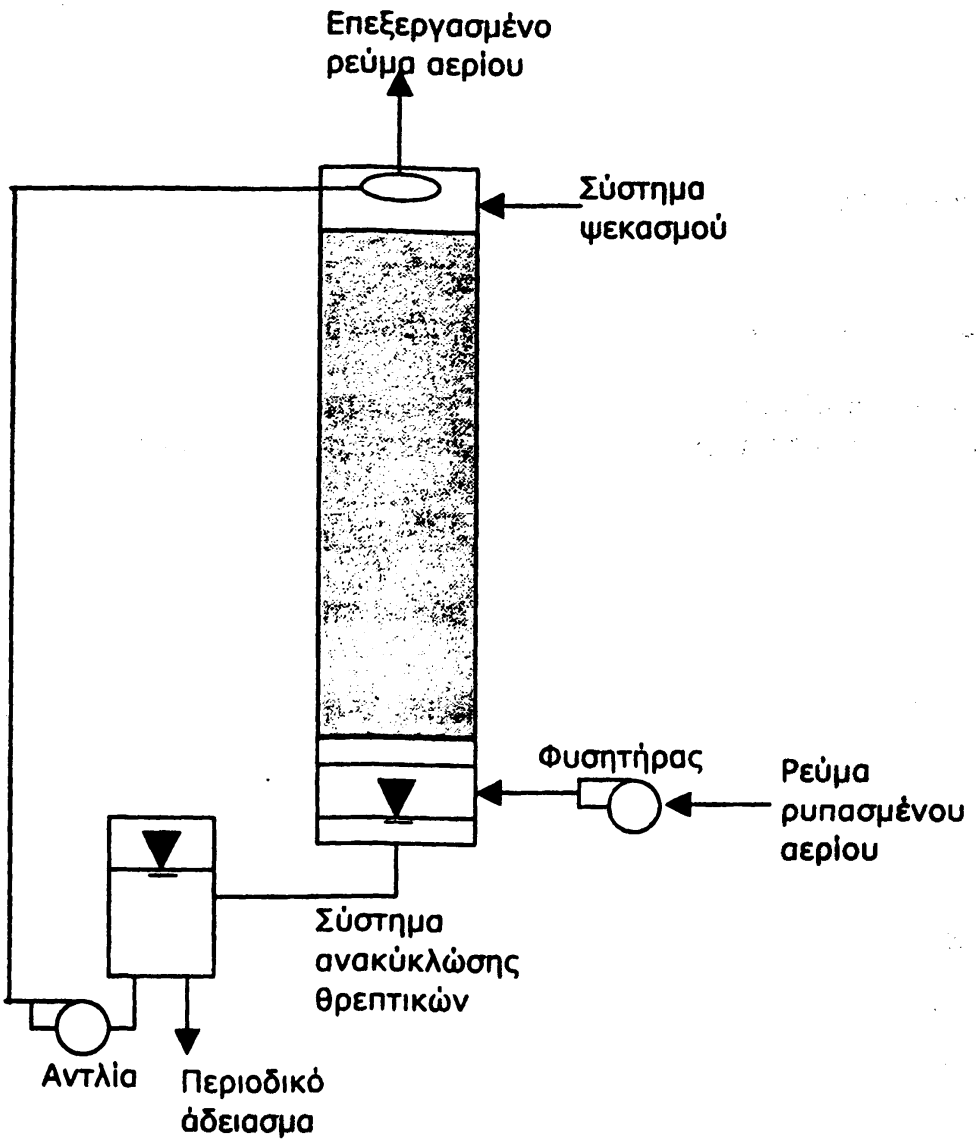
$$v = \frac{Q}{A} \tag{10.6}$$

όπου A =επιφάνεια διατομής της κλίνης, m^2

Ο χρόνος παραμονής και η ροή αερίου σε κενή κλίνη συνδέονται με την ακόλουθη σχέση:

$$v = \frac{h}{t_r} \tag{10.7}$$

όπου h =ύψος της κλίνης, m



Σχήμα 10.4 Σχηματικό διάγραμμα συστήματος χαλικοδιυλιστηρίου.

Το ύψος των βιολογικών φίλτρων είναι περίπου 1m, αν και έχουν αναφερθεί βιολογικοί πύργοι με ύψος 1.5 m (Hartenstein and Allen, 1986). Τα προφίλ συγκέντρωσης κατά μήκος της κλίνης είναι συνήθως πολύ απότομα και το

μεγαλύτερο μέρος της απομάκρυνσης λαμβάνει χώρα στα πρώτα 250mm. Κλίνες με μεγαλύτερο βάθος θα ήταν απαραίτητες μόνο αν ο ρυθμός αντίδρασης ή μεταφοράς μάζας ήταν μικρός ή όταν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των αντιδράσεων. Η χρήση κλινών μεγάλου βάθους για την επεξεργασία ρύπων υψηλών συγκεντρώσεων θα έχει σαν αποτέλεσμα αυξημένη βακτηριακή ανάπτυξη στην είσοδο και αυξημένα προβλήματα φραξίματος. Έτσι η κατασκευή βαθιών κλινών μπορεί να είναι αντιπαραγωγική.

Η θεωρητική ταχύτητα του αερίου μέσα στους πόρους του πληρωτικού υλικού του φίλτρου (v_{pore}) ή η ταχύτητα Darcy υπολογίζεται διαιρώντας την ροή αερίου με το κλάσμα κενού όγκου f (αδιάστατο).

$$v_{pore} = \frac{v}{f} \tag{10.8}$$

Ο ρυθμός φόρτισης μάζας ρύπου , R_m (g/m^3 s) ορίζεται ως εξής:

$$R_m = \frac{QC_i}{V} \tag{10.9}$$

όπου C_i = συγκέντρωση εισόδου αέριου ρύπου, g/m^3

Η ικανότητα εξάλειψης του ρύπου EC (elimination capacity, g/m^3 s) μιας κλίνης είναι ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου και υπολογίζεται ως εξής:

$$EC = \frac{Q(C_i - C_o)}{V} \tag{10.10}$$

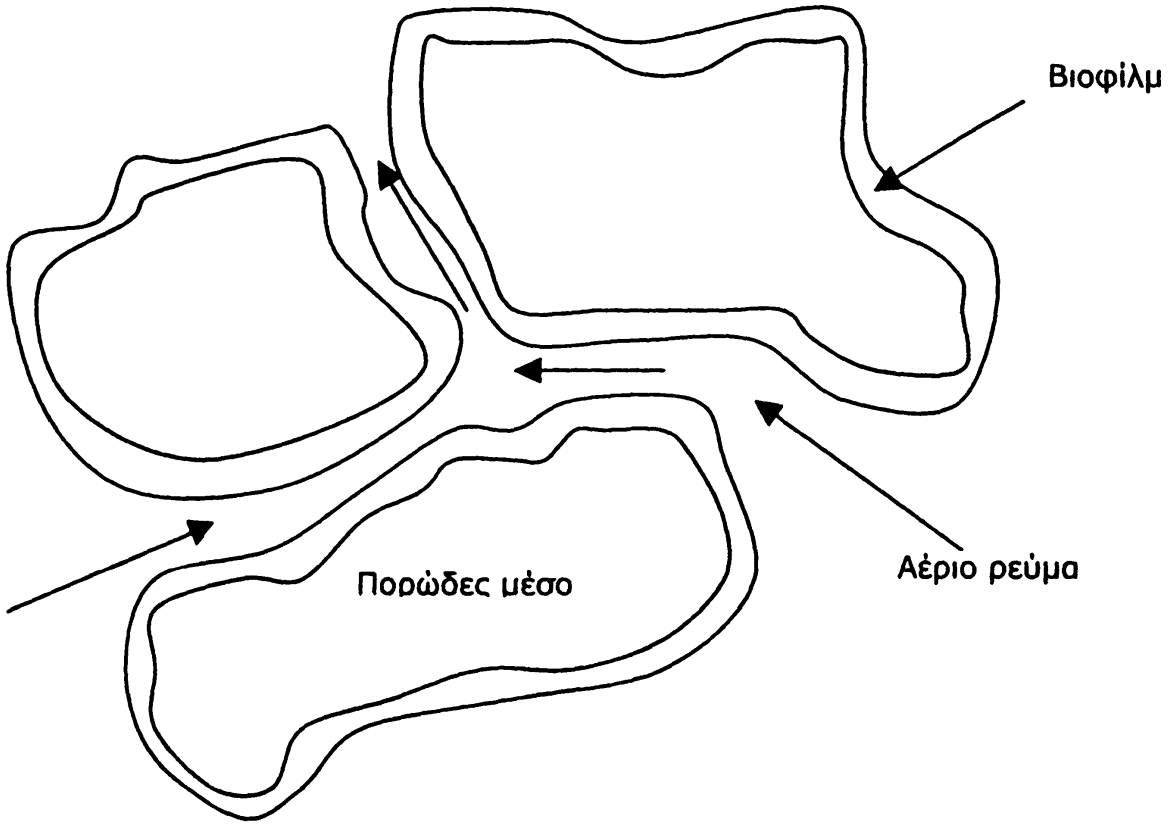
όπου C_o = συγκέντρωση αέριου ρύπου στη έξοδο, g/m^3

Σε χαμηλούς ρυθμούς φόρτισης (χαμηλή συγκέντρωση τροφοδοσίας ή χαμηλή παροχή αερίου) η ικανότητα εξάλειψης της κλίνης αυξάνει καθώς αυξάνει ο ρυθμός φόρτισης. Σε μεγάλους ρυθμούς φόρτισης, η ικανότητα εξάλειψης της κλίνης παραμένει σταθερή με αύξηση της φόρτισης.

10.4 Διεργασίες μικροκλίμακας

Μια αναπαράσταση μικροσκοπικής τομής πληρωτικού υλικού βιόφιλτρου φαίνεται στο Σχήμα 10.5. Ο αέρας που περιέχει τους ρύπους ακολουθεί ένα δαιδαλώδες μονοπάτι ανάμεσα στα σωματίδια του πληρωτικού υλικού τα οποία περιβάλλονται από ένα υγρό φιλμ που περιέχει τους μικροοργανισμούς. Τα διαλυτά συστατικά που βρίσκονται στην αέρια φάση μεταφέρονται στο βιολογικά ενεργό φιλμ, ή βιοφίλμ, όπου είναι διαθέσιμα για βιοαποδόμηση. Κάθε υπόστρωμα (δότες και δέκτες ηλεκτρονίων) και κάθε θρεπτικό που απαιτείται για το βακτηριακό μεταβολισμό πρέπει να μεταφερθεί είτε από την αέρια φάση είτε από τη στερεή φάση στο βιοφίλμ όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Όλα τα προϊόντα (π.χ. CO_2, μεταβολικά προϊόντα κλπ.) εκτός από τη βιομάζα, πρέπει να μεταφερθούν

έξω από το βιοφίλμ. Τα φαινόμενα που εμπλέκονται είναι συναγωγή αέριας μάζας, διάχυση του αερίου στο φιλμ, διάχυση του υγρού στο φιλμ, διάχυση μέσα στο βιοφίλμ, προσρόφηση και βιοαποδόμηση.



Σχήμα 10.5 Μικροσκοπική τομή μέσα στο πορώδες μέσο

10.5 Θεωρητική μοντελοποίηση λειτουργίας βιόφιλτρου

Τα θεωρητικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για να βοηθήσουν στην κατανόηση της μεταφοράς μάζας και της βιοαποδόμησης των ρύπων στα βιόφιλτρα. Τα περισσότερα μοντέλα που χρησιμοποιούνται βασίζονται σε προσεγγίσεις που χρησιμοποιήθηκαν σε παλιότερα μοντέλα μεταφοράς και βιοαποδόμησης σε βιοφίλμς (Jennings et al., 1976; Harremoes, 1978; Rittman and McCarty, 1980). Η προσέγγιση των μοντέλων των βιοφίλμς και των βιόφιλτρων είναι να λύσουν το μονοδιάστατο πρόβλημα ισοζυγίων μάζας πάνω σε μια μικροσκοπική τομή ενός βιοφίλμ υποθέτοντας απλοποιημένη κινητική αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας απλοποιημένη κινητική, προκύπτουν τρεις διαφορετικές λύσεις: 1) κινητική μηδενικής τάξης/ περιορισμός από αντίδραση, 2) κινητική μηδενικής τάξης/ περιορισμός από διάχυση και 3) κινητική πρώτης τάξης. Ολοκληρώνοντας τις εξισώσεις του βιοφίλμ για όλο το πληρωτικό υλικό του φίλτρου καταλήγουμε σε μακροσκοπικές εξισώσεις ισοζυγίων μάζας στην αέρια φάση για ένα δεδομένο

VOC. Στη συνέχεια αναπτύσσονται και συγκρίνονται οι λύσεις για τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις.

Το θεμελιώδες μοντέλο των τριών φάσεων μέσα στο βιόφιλτρο φαίνεται στο Σχήμα 10.6. Στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου, η συγκέντρωση του υγρού στρώματος θεωρείται ότι βρίσκεται σε ισορροπία με την συγκέντρωση του αερίου στην υγρή φάση. Το συστατικό διαχέεται μέσω του υγρού στρώματος όπου και βιοαποδομείται. Η διαφορική εξίσωση που περιγράφει το ισοζύγιο μάζας για ένα συστατικό C_L στο υγρό στρώμα του βιόφιλτρου είναι

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial N_L}{\partial x} + r_L = 0 \qquad (10.11)$$

όπου C_L = συγκέντρωση συστατικού στην υγρή φάση, g/m^3
N_L = ροή ρευστού στην υγρή φάση, $g/m^2\ s$
r_L = ρυθμός αντίδρασης λόγω βιοαποικοδόμησης, $g/m^3\ s$

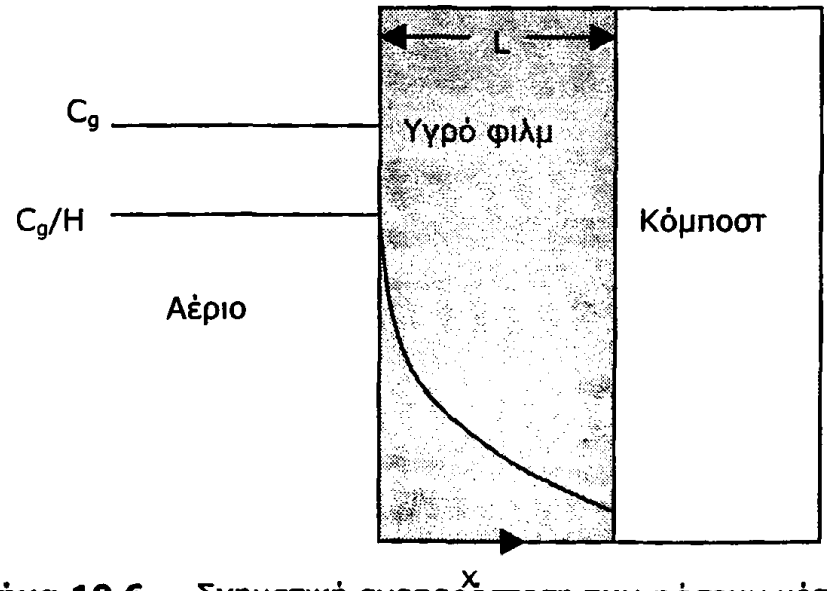
Ο ρυθμός ροής στην υγρή φάση N_L περιγράφεται από τον πρώτο νόμο διάχυσης του Fick:

$$N_L = -D\frac{\partial C_L}{\partial x} \qquad (10.12)$$

όπου D = συντελεστής διάχυσης υγρής φάσης, m^2/s

Έτσι η διαφορική Εξίσωση (10.11) μετασχηματίζεται στην ακόλουθη μορφή:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} - D\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + r_L = 0 \qquad (10.13)$$



Σχήμα 10.6 Σχηματική αναπαράσταση των φάσεων μέσα σε ένα βιόφιλτρο.

Ο ρυθμός βιοαποδόμησης συνήθως περιγράφεται από κινητική κατανάλωσης υποστρώματος τύπου Monod:

$$r_L = -k\rho_b \frac{C_L}{K_S + C_L} \tag{10.14}$$

όπου k = μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του ρύπου, s^{-1}
K_S = σταθερά κορεσμού υποστρώματος, g/m^3
ρ_b = πυκνότητα βιομάζας, g/m^3

Ο καθαρός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας μπορεί να προσεγγιστεί με την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\partial \rho_b}{\partial t} = Yr_L - k_d\rho_b \tag{10.15}$$

όπου Y = απόδοση βιομάζας ανά μονάδα υποστρώματος που καταναλώνεται, g/g
k_d = συντελεστής αποσύνθεσης βιομάζας, s^{-1}

Η συνήθης υπόθεση που γίνεται είναι αυτή της ψευδομόνιμης κατάστασης όπου το συνολικό ποσό της βιομάζας είναι ίσο με αυτό που μπορεί να συντηρηθεί από τη ροή υποστρώματος (Rittman and McCarty, 1980). Δηλαδή ο ρυθμός ανάπτυξης των κυττάρων είναι ίσος με το ρυθμό κατανάλωσης ενέργειας για τη διατήρηση των κυττάρων:

$$Yr_L = k_d\rho_b \tag{10.16}$$

και ο καθαρός ρυθμός ανάπτυξης $\frac{\partial \rho_b}{\partial t} = 0$. Μια δεύτερη αιτιολόγηση για την υπόθεση της μόνιμης κατάστασης ακόμη και για περιόδους ανάπτυξης του βιοφίλμ είναι ότι οι βιολογικές διεργασίες ανάπτυξης είναι αργές σε σχέση με τους χρόνους παραμονής του συστήματος. Με την υπόθεση της μόνιμης κατάστασης και υποθέτοντας ότι δε συσσωρεύεται μάζα στο σύστημα μετά από την αρχική περίοδο, η Εξίσωση (10.13) απλοποιείται στην ακόλουθη διαφορική εξίσωση μόνιμης κατάστασης:

$$D\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = k\rho_b \frac{C_L}{K_S + C_L} \tag{10.17}$$

Αναλυτικές εκφράσεις της Εξίσωσης (10.17) χρησιμοποιώντας μηδενικής και πρώτης τάξης απλοποιήσεις της κινητικής Monod, παρουσιάζονται στις επόμενες ενότητες.

10.5.1 Κινητική μηδενικής τάξης

Στην υγρή φάση για συγκεντρώσεις υποστρώματος πολύ μεγαλύτερες από τη σταθερά κορεσμού $C_L >> K_S$ η Εξίσωση (10.17) απλοποιείται σε μια έκφραση μηδενικής τάξης

$$D\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = K \qquad (10.18)$$

όπου K = ρυθμός κινητικής μηδενικής τάξης, g/m^3 s και είναι ίσος με το kp_b. Η κινητική μηδενικής τάξης χρησιμοποιείται όταν το υπόστρωμα δεν είναι ρυθμοπεριοριστικό είτε λόγω μεγάλης συγκέντρωσης τροφοδοσίας είτε γιατί κάποιο άλλο υπόστρωμα χρησιμοποιείται σαν κύριο υπόστρωμα.
Δύο παραδείγματα κινητικής μηδενικής τάξης περιγράφονται συνήθως. Στο πρώτο, το υπόστρωμα διεισδύει σε όλο το πάχος του βιοφίλμ L. Αυτή είναι γνωστή σαν περίπτωση περιορισμού λόγω αντίδρασης. Στο δεύτερο παράδειγμα, η συγκέντρωση του υποστρώματος στην αέρια φάση είναι μικρότερη και το υπόστρωμα διεισδύει στο βιοφίλμ σε μια απόσταση λ που είναι μικρότερη από L, ενώ το υπόλοιπο βιοφίλμ θεωρείται ανενεργό. Αυτή η περίπτωση είναι γνωστή σαν περιορισμός λόγω διάχυσης. Οι λύσεις για τις δύο αυτές περιπτώσεις δίνονται στη συνέχεια.

Για την περίπτωση όπου το υπόστρωμα διεισδύει πλήρως στο βιοφίλμ, η περίπτωση περιορισμού λόγω αντίδρασης, η Εξίσωση (10.18) μπορεί να επιλυθεί με την ακόλουθη οριακή συνθήκη στο δεξί άκρο του βιοφίλμ:

Για x=L $$\frac{\partial C_L}{\partial x} = 0 \qquad (10.19)$$

η οποία υποθέτει ότι η ροή στη στερεή φάση είναι μηδενική. Αυτή η παραδοχή ουσιαστικά σημαίνει ότι η ροή στη στερεή φάση λόγω προσρόφησης ισούται με τη ροή έξω από τη στερεή φάση λόγω εκρόφησης. Η οριακή συνθήκη για το αριστερό άκρο του βιοφίλμ είναι:

Για x=0 $$C_L = \frac{C_g}{H} \qquad (10.20)$$

Όπου H = αδιάστατη σταθερά Henry
C_g = συγκέντρωση υποστρώματος στην αέρια φάση, g/m^3

Η χρήση της οριακής συνθήκης στο αριστερό άκρο του βιοφίλμ προϋποθέτει ότι η αέρια και η υγρή φάση βρίσκονται σε ισορροπία στη διεπιφάνεια, μια συνθήκη που μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του Henry. Η λύση στην περίπτωση του περιορισμού λόγω αντίδρασης είναι:

$$C_L = \frac{K}{D}x - \frac{KL}{2D}x^2 + \frac{C_g}{H} \qquad (10.21α)$$

ή σε αδιάστατη μορφή:

$$C^* = 1 + \frac{\varphi^2}{2}\left(\sigma^2 - 2\sigma\right) \qquad (10.21β)$$

όπου $C^* = \frac{C_L H}{C_g}$

$$\sigma = \frac{x}{L}$$

$$\varphi = \sqrt{\frac{KHL^2}{C_g D}}$$

Η παράμετρος φ, είναι ο αριθμός Thiele και χρησιμοποιείται για να περιγράψει το λόγο μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και του ρυθμού διάχυσης.

Για όλες τις περιπτώσεις όπου το πάχος διείσδυσης είναι μικρότερο από το πάχος του βιοφίλμ, η περίπτωση περιορισμού λόγω διάχυσης, η οριακή συνθήκη στο δεξί άκρο αλλάζει σε:

Για $x=\lambda$ $$\frac{dC_L}{dx} \rightarrow 0 \qquad (10.22)$$

Καθώς $x \longrightarrow \lambda$, $C_L \leq K_S$ και η υπόθεση της κινητικής μηδενικής τάξης παραβιάζεται. Η επίλυση της Εξίσωσης (10.18) σε αδιάστατη μορφή έχει ως εξής:

$$C^* = 1 + \frac{\varphi^2}{2}\left(\sigma^2 - 2\sigma\frac{\lambda}{L}\right) \qquad (10.23)$$

Το πάχος διείσδυσης λ μπορεί να υπολογιστεί θέτοντας το $C^* = 0$ για $\sigma = \lambda/L$, οπότε λαμβάνουμε:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2C_g D}{KH}} \qquad (10.24)$$

10.5.2 Κινητική πρώτης τάξης

Στην υγρή φάση για συγκεντρώσεις υποστρώματος πολύ μικρότερες από τη σταθερά κορεσμού, $C_L << K_S$, η κινητική Monod μετατρέπεται σε κινητική πρώτης τάξης. Η Εξίσωση (10.17), με κινητική πρώτης τάξης παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$D\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} - KC_L = 0 \qquad (10.25)$$

Με τις οριακές συνθήκες (10.19) και (10.20), η λύση στην αδιάστατη μορφή είναι:

$$C^* = \cosh\varphi' \sec h(\varphi'\sigma + \varphi') \qquad (10.26)$$

όπου $\varphi' = \sqrt{\frac{KL^2}{D}}$

Η παράμετρος ϕ' αναφέρεται επίσης σαν αριθμός Thiele γιατί είναι ο λόγος του ρυθμού βιοαποικοδόμησης προς το ρυθμό διάχυσης.

10.5.3 Ισοζύγια μάζας στην αέρια φάση

Γραφική αναπαράσταση ενός βιόφιλτρου και των αξόνων συντεταγμένων φαίνεται στο Σχήμα 10.7. Η διαφορική εξίσωση που περιγράφει το ισοζύγιο μάζας σε μόνιμη κατάσταση για το συστατικό στην αέρια φάση σε μια θέση z μέσα στο φίλτρο θεωρώντας αμελητέα διασπορά κατά μήκος του άξονα είναι:

$$v_{pore}\frac{dC_g}{dz} + N_g' A_S = 0 \qquad (10.27)$$

όπου v_{pore} είναι η ταχύτητα του αερίου (m/s) μέσα από το πορώδες μέσο, ή η ταχύτητα Darcy, που λαμβάνεται διαιρώντας την φαινομενική ταχύτητα του αερίου με το κλάσμα κενού όγκου του πληρωτικού υλικού. A_S είναι η ειδική επιφάνεια του πορώδους μέσου (m^{-1}), ενώ N_g, είναι η ροή του υποστρώματος από την αέρια φάση στο βιοφίλμ (g/m^2 s). Η ροή του αερίου μέσα από το πορώδες μέσο θεωρείται ότι είναι εμβολικού τύπου.

Η ροή μέσα στο βιοφίλμ N_g μπορεί να υπολογιστεί από τις εξισώσεις (10.21β), (10.23) και (10.26) για κινητική μηδενικής τάξης με περιορισμό αντίδρασης, κινητική μηδενικής τάξης με περιορισμό διάχυσης και για κινητική βιοαποδόμησης πρώτης τάξης, αντίστοιχα. Για την κινητική μηδενικής τάξης με περιορισμό αντίδρασης η ροή προσδιορίζεται από την (10.21) ως εξής:

$$N_g = -D\left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0} = KL \qquad (10.28)$$

Για την κινητική μηδενικής τάξης με περιορισμό διάχυσης η ροή προσδιορίζεται από την Εξίσωση (10.23) ως εξής:

$$N_g = -D\left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0} = K\lambda \qquad (10.29)$$

Για την κινητική βιοαποδόμησης πρώτης τάξης η ροή προσδιορίζεται από την Εξίσωση (10.26) ως εξής:

$$N_g = -D\left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0} = \frac{kC_gL}{H}\frac{\tanh\varphi}{\varphi} \qquad (10.30)$$

Κάνοντας την υπόθεση ότι η σταθερά κορεσμού, ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης και η πυκνότητα της βιομάζας είναι ανεξάρτητα της θέσης στον αντιδραστήρα, η Εξίσωση (10.27) μπορεί να λυθεί αναλυτικά για τις τρεις

περιπτώσεις με οριακή συνθήκη, $C_g = C_o$ για $z = 0$ όπου C_o είναι η συγκέντρωση εισόδου, για να δώσει τις ακόλουθες λύσεις:

Μηδενική τάξη, βραδύ στάδιο η αντίδραση:

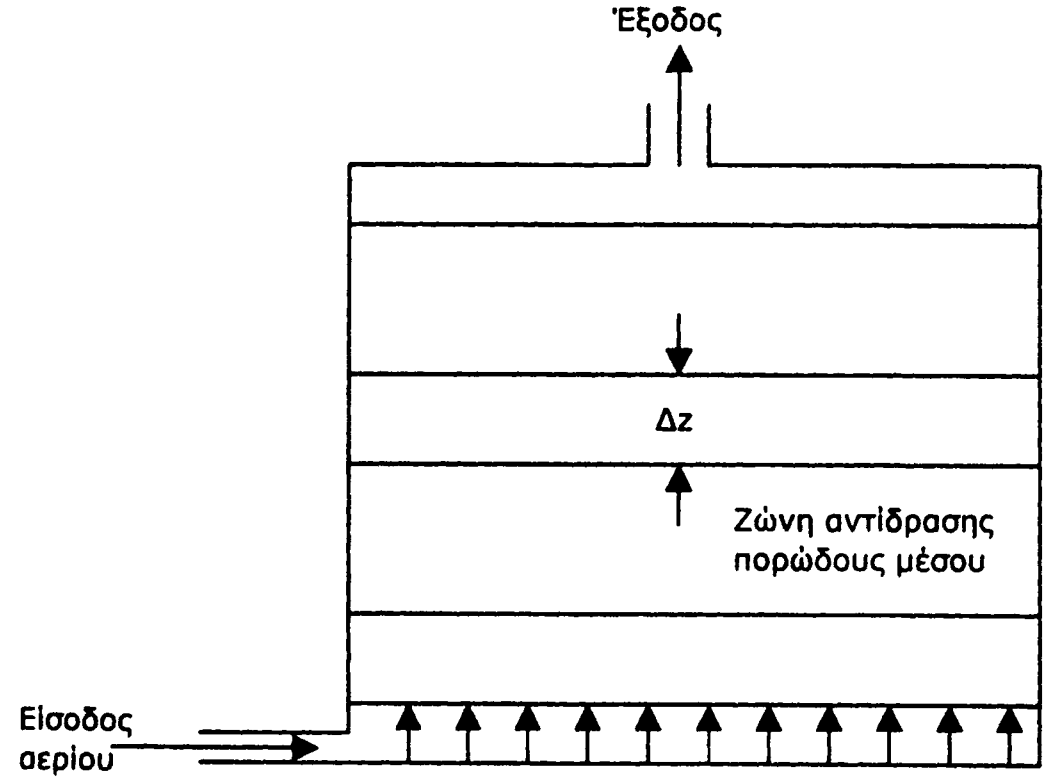
$$\frac{C_g}{C_o} = 1 - \frac{K_z A_S L}{v_{pore} C_o} \qquad (10.31)$$

Μηδενική τάξη, βραδύ στάδιο η διάχυση:

$$\frac{C_g}{C_o} = \left(1 - \frac{zA_S}{v_{pore}}\sqrt{\frac{KD}{2HC_o}}\right) \qquad (10.32)$$

Πρώτη τάξη:

$$\ln\frac{C_g}{C_o} = -\frac{kzA_S L}{Hv_{pore}}\frac{\tanh\varphi'}{\varphi'} \qquad (10.33)$$



Σχήμα 10.7 Σχηματική αναπαράσταση κλίνης βιόφιλτρου.

10.6 Βιβλιογραφία

Apel W.A., Barnes J.M. and Barrett K.B. (1995) Biofiltration of nitrogen oxides from fuel combustion gas streams. *Proceedings* of the 88th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, San Antonio, TX.

Carlson D.A. and Leiser C.P. (1966) Soil beds for the control of sewage odors. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, vol. 38, no. 5, pp. 429-440.

Davidova Y., Schroeder E.D. and Chang D.P.Y. (1997) Biofiltration of nitric oxide. *Proceedings* of the 90th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Associations, Toronto, Canada.

Diks R.M.M. and Ottengraf S.P.P. (1991) Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filters. Parts I and II, *Bioprocess Engineering*, vol. 6, pp.93-99, 131-140.

Du Plessis C.A., Kinney K.A., Schroeder E.D., Chang D.P.Y. and Scow K.M. (1996) Anaerobic activity in an aerobic, aerosol-fed biofilter. *Proceedings*, 1996 Conference on Biofiltration, University of Southern California, Oct. 24-25, pp. 158-163.

Ergas S.J., Kinney K., Fuller M.E. and Scow K.M, (1994) Characterization of a compost biofiltration system degrading dichloromethane. Biotechnology and Biongineering, vol. 44, pp. 1048-1054.

Eweis J.B., Chang D.P.Y, Schroeder E.D., Scow K.M., Morton R.L. and Caballero R. (1997a) Meeting the challenge of MTBE biodegradation. *Proceedings* of the 90th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, Toronto, Canada.

Eweis J.B., Schroeder E.D., Chang D.P.Y, Scow K.M., Hanson J.R. and Morton R.L.(1997b) MTBE biodegradation in field and pilot-scale reactors: culture characteristics and removal in the presence of other substances. *Proceedings* of the 1997 Pacific Conference of Chemistry and Spectroscopy, Irvine, CA.

Hammervold R.E., Overcamp T.J., Smets B.F. and Grady C.P.L. (1995) Experimental study of the sportive slurry bioscrubber for acetone emissions. *Proceedings* of the 88th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, San Antonio, TX.

Harremoes P. (1978) Biofilm Kinetics, in *Water Pollution Microbiology*, vol. 2, Willey, New York, pp. 71-109.

Hartenstein H.U. and Allen E.R. (1986) *Biofiltration, an Odor Control Technology for a Wastewater Treatment Plant*, Report to Department of Public Works, City of Jacksonville, FL.

Holubar P., Andorfer C. and Braun R. (1995) Prevention of clogging in trickling filters for purification of hydrocarbon contaminated wastewater air. *Proceedings*, USC-TRG Conference on Biofiltration, University of Southern California.

Jennings P.A. (1976) Theoretical model for a submerged biological filter. Biotechnology and Bioengineering, vol. 18, p. 1249.

Kampbell D.H., Wilson J.T., Reed H.W. and Stocksadale T.T. (1987) Removal of aliphatic hydrocarbons in a soil bioreactor. *J. Air Pollution Association*, vol. 37, pp. 1236-1240.

Kinney K.A. (1996) Spatial distribution of mass and activity in a directionally switching biofilter, Doctoral Dissertation, Department of Civil and Environmental Engineering, University of California, Davis.

Lehtomaki J., Torronen M. and Laukkarinen A. (1992) A feasibility study of biological waste-air purification in a cold climate, in *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies*, Dragt A.J. and van Ham J., eds., Elsevier Science Pub.

Morgenroth E., Schroeder E.D., Chang D.P.Y. and Scow K.M. (1995) Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. *Proceedings* of the 88th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, San Antonio, TX.

Ottengraf S.P.P., Van Den Oever A.H.C. (1983) Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 25, pp. 3089-3103.

Peters D., Hickman G.T., Stephanoff J.G. and Garcia M.B. (1993) Laboratory assessment of biofiltration for fuel-derived VOC emissions control, *Proceedings* of the 86th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association, Denver, CO.

Rittman B.E. and McCarty P.L. (1980) Model of steady state biofilm kinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 22, pp. 2343-2357.

Smith F.L., Sorial G.A., Suidan M.T., Biswas P. and Brenner R.C. (1995) Management og high-rate trickle bed biofilters, *Innovative Technologies for Site Remediation and Hazardous Waste Management*, Vidic R.D. and Pohland F.G., eds., ASCE, pp.489-496, American Society of Civil Engineers, New York.

Sorial G.A., Smith F.L., Suidan M.T. and Biswas P. (1995a) Evaluation of a trickle bed biofilter media for toluene removal. *Journal of Air and Waste Management Association*, vol. 45, pp. 801-810.

Sorial G.A., Smith F.L., Pandit A., Suidan M.T., Biswas P. and Brenner R.C. (1995b) Performance of trickle bed biofilters under high toluene loading. *Proceedings* of the 88th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, San Antonio, TX.

Τυπώθηκε στο Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο
με δαπάνη του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ
Τυπογραφείο

Διανέμεται Δωρεάν στους φοιτητές.