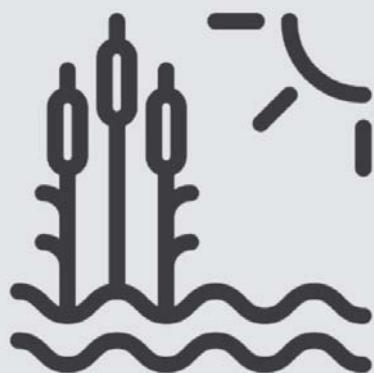




9^ο

Πανελλήνιο Συνέδριο
Γεωργικής Μηχανικής

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΑΦΡΟΥ ΣΤΙΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ: ΑΙΤΙΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ

Π. Κούγιας[✉], Ε. Αγγελιδάκη

Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, Miljøvej Bld 113, DK-2800, Kgs. Lyngby, [✉]panak@env.dtu.dk

Περίληψη

Η δημιουργία αφρού είναι ένα από τα κύρια προβλήματα που εμφανίζονται περιστασιακά στις μονάδες παραγωγής βιοαερίου, επηρεάζοντας αρνητικά τη συνολική διαδικασία της αναερόβιας αποικοδόμησης. Η παρούσα εργασία αποτελεί μία επιλεκτική σύνοψη των αποτελεσμάτων εκτενούς έρευνας που διεξήχθη από τους συγγραφείς. Ο σκοπός της έρευνας ήταν ο προσδιορισμός των πιθανών αιτιών δημιουργίας αφρού και επίσης η διερεύνηση λύσεων για την καταπολέμησή του με χρήση χημικών αντιαφριστικών ουσιών. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι το οργανικό φορτίο έχει σημαντική επίδραση στο σχηματισμό αφρού, ενώ αποδείχθηκε ότι τα φυσικά έλαια και λιπαρά οξέα είναι αποτελεσματικές ενώσεις για την καταστολή του αφρού.

Λέξεις κλειδιά: Βιοαέριο, Δημιουργία αφρού, Αναερόβια αποικοδόμηση, Μεθάνιο

FOAMING IN BIOGAS PLANTS: CAUSES AND SOLUTIONS

P. Koulias[✉], I. Angelidaki

Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, Miljøvej Bld 113, DK-2800, Kgs. Lyngby, [✉]panak@env.dtu.dk

Abstract

Foaming is one of the major problems occasionally occurring in biogas plants, affecting negatively the whole process of anaerobic digestion. The present study is a collective synopsis of the results derived from the previous extensive research of the authors. The aim of the research was the determination of potential causes for foaming and the investigation of solutions for foam suppression using chemical antifoams. The results showed that the organic loading rate has a significant impact on foam formation and it was proven that the natural oils and fatty acids are efficient compounds for foam suppression.

Key words: Biogas, Foam formation, Anaerobic digestion, Methane

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δημιουργία αφρού είναι ένα από τα κύρια προβλήματα που εμφανίζονται περιστατικά στις μονάδες παραγωγής βιοαερίου, επηρεάζοντας αρνητικά τη συνολική διαδικασία της αναερόβιας αποικοδόμησης. Ο αφρός συνήθως παρουσιάζεται στον κυρίως αντιδραστήρα ή στη δεξαμενή τροφοδοσίας και οδηγεί σε δυσμενείς λειτουργικές, οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Τα λειτουργικά προβλήματα προκαλούνται εξαιτίας των στερεών σωματιδίων τα οποία είναι προσκολλημένα στον αφρό και με το χρόνο συσσωρεύονται και δύναται να οδηγήσουν σε απόφραξη του δικτύου σωληνώσεων και κατάρρευση του συστήματος αντλιών. Σε συστήματα επεξεργασίας λυματολάσπης, ο αφρισμός έχει ως αποτέλεσμα τη αύξηση της συγκέντρωσης στερεών στην επιφάνεια του αντιδραστήρα με συνέπεια το σχηματισμό νεκρής ζώνης, μειώνοντας έτσι τον λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα (Ganidi et al., 2009). Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι τα περιστατικά αφρισμού σε μονάδες παραγωγής βιοαερίου πλήρους κλίμακας οδηγούν στη μείωση της παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου για μικρές ή μεγάλες χρονικές περιόδους (Nielsen and Angelidaki, 2008). Πιο συγκεκριμένα, σε πρόσφατη έρευνα από τους συγγραφείς της παρούσας εργασίας βρέθηκε ότι 15 από τις 16 κεντρικές μονάδες παραγωγής βιοαερίου στη Δανία, που συμπεριλήφθηκαν σε έρευνα, αντιμετώπισαν περιστατικά αφρισμού, με αποτέλεσμα την απώλεια 20-50% της παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου (Kougias et al., 2014a). Όσον αφορά τις δυσμενείς οικονομικές επιπτώσεις, αυτές κυρίως οφείλονται εξαιτίας της μείωσης της παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου, τις δαπάνες για την επιπλέον εργασία του ανθρώπινου δυναμικού και το πρόσθετο κόστος καθαρισμού και συντήρησης (Barjenbruch et al., 2000; Barber, 2005). Τέλος, ο αφρισμός παρουσιάζει ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω της υπερχείλισης των δεξαμενών τροφοδοσίας ή των αντιδραστήρων και αυξημένες εκπομπές μεθανίου που εκλύονται από το χωνεμένο υγρό εκροής.

Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία, υπάρχουν πολλές έρευνες οι οποίες εστιάζουν στην εύρεση των αιτιών αφρισμού σε συστήματα επεξεργασίας λυματολάσπης. Οι Ross and Ellis (1992) μελέτησαν τη συσχέτιση μεταξύ του οργανικού φορτίου τροφοδοσίας λυματολάσπης και της δημιουργίας αφρού προτείνοντας ότι η υπερφόρτωση του αντιδραστήρα και η συσσώρευση οξικού οξέος είχε ως αποτέλεσμα της μείωση της παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου και τη δημιουργία σταθερού αφρού. Παράλληλα, ο αφρισμός σε αυτά τα αναερόβια συστήματα μπορεί να προκληθεί από την παρουσία συγκεκριμένων μικροοργανισμών. Οι Krangelund και συνεργάτες (2010) ανέφεραν ότι υψηλός πληθυσμός νηματοειδών μικροοργανισμών και πιο συγκεκριμένα μέλη που ανήκουν στα *Actinobacteria* όπως για παράδειγμα μέλη της οικογένειας *Mycolata* ή ο νηματοειδής μικροοργανισμός *Microthrix parvicella* σχετίζονται με τη δημιουργία αφρισμού. Επιπλέον, σε πρόσφατη έρευνα οι Guo and Zhang (2012) οι οποίοι πραγματοποίησαν μεταγονιδιωματική ανάλυση κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι πιο άφθονοι πληθυσμιακά μικροοργανισμοί που απαντώνται σε αντιδραστήρες λυματολάσπης οι οποίοι έχουν φαινόμενα αφρισμού είναι οι *Nostocoida limicola I* και *II*, *Mycobacterium fortuitum* και *M. parvicella*. Τέλος, οι Dalmau κ.α (2010) ανέπτυξαν ένα μοντέλο πρόβλεψης δημιουργίας αφρού σε συστήματα επεξεργασίας ιλύος επιλέγοντας ως κύριες παραμέτρους το οργανικό φορτίο, τη μεταβολή ρυθμού οργανικής φόρτισης, καθώς και την παρουσία των νηματοειδών μικροοργανισμών.

Παρόλη την εκτεταμένη έρευνα που έχει διεξαχθεί σε συστήματα επεξεργασίας ιλύος, η διερεύνηση των φαινομένων αφρισμού σε αναερόβιους αντιδραστήρες που τροφοδοτούνται με κτηνοτροφικά απόβλητα είναι αρκετά πρόσφατη. Η παρούσα εργασία αποτελεί μία επιλεκτική σύνοψη των αποτελεσμάτων εκτενούς έρευνας που διεξήχθη από τους

συγγραφείς. Ο σκοπός της έρευνας ήταν ο προσδιορισμός των πιθανών αιτιών δημιουργίας αφρού και επίσης η διερεύνηση λύσεων για την καταπολέμησή του με χρήση χημικών αντιαφριστικών ουσιών. Για το λόγο αυτό διεξήχθησαν τρία πειράματα που ως ειδικότερο σκοπό είχαν: α) τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού οργανικής φόρτισης στη δημιουργία αφρού (Πείραμα 1), β) την καταπολέμηση φαινομένων αφρισμού σε αντιδραστήρες που επεξεργάζονται κτηνοτροφικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις υδατανθράκων (Πείραμα 2) και γ) την καταπολέμηση φαινομένων αφρισμού σε αντιδραστήρες που επεξεργάζονται κτηνοτροφικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις πρωτεΐνων ή λιπαρών οξέων (Πείραμα 3).

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Υπόστρωμα τροφοδοσίας και αρχικό μόλυσμα

Ως υπόστρωμα τροφοδοσίας για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν υγρά απόβλητα βοοειδών (Πίνακας 1). Μετά την άφιξή τους στο εργαστήριο, τα απόβλητα πέρασαν από κόσκινο (5 mm) για το διαχωρισμό των μεγάλων σωματιδίων και αποθηκεύτηκαν στους -20 °C. Το απόβλητα παρέμειναν στους 4 °C για 2-3 ημέρες για την απόψυξή τους πριν από τη χρήση. Το αρχικό μόλυσμα προερχόταν από μονάδες παραγωγής βιοαερίου πλήρους κλίμακας που επεξεργάζονται ταυτόχρονα κτηνοτροφικά απόβλητα (κυρίως βοοειδών και χοίρων) μαζί με άλλα αγροτοβιομηχανικά υγρά απόβλητα σε θερμόφιλες συνθήκες.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση υγρών απόβλητων βουστασίου

	Πείραμα 1*	Πείραμα 2**	Πείραμα 3***
Ολικά Στερεά (TS), g/L	55.1 ± 0.8	61.6 ± 0.7	61.6 ± 0.4
Πτητικά Στερεά (VS), g/L	43.3 ± 0.7	47.5 ± 0.6	48.1 ± 0.4
pH	7.05 ± 0.01	7.43 ± 0.01	7.3 ± 0.04
Ολικά πτητικά λιπαρά οξέα, g/L	5.44 ± 0.50	5.54 ± 0.1	7.77 ± 0.53

* (Kougias et al., 2013)
 ** (Kougias et al., 2014b)
 *** (Kougias et al., 2015)

2.2. Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας αντιδραστήρες συνεχούς ροής και πλήρους ανάδευσης (Continuous Stirred Tank Reactors, CSTR). Κάθε αντιδραστήρας είχε λειτουργικό όγκο 1.5L (ολικός όγκος αντιδραστήρων ίσος με 2L). Η συνεχής ανάδευση των αντιδραστήρων επιτεύχθηκε με τη χρήση μαγνητικών αναδευτήρων. Οι αντιδραστήρες ήταν εξοπλισμένοι με θερμαινόμενες ταινίες σιλικόνης για τη επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας λειτουργίας ίση με 54±1 °C. Οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν αυτόματα δύο φορές την ημέρα με υπόστρωμα χρησιμοποιώντας περισταλτικές αντλίες και η παραγωγή βιοαερίου μετρήθηκε με ένα αυτοματοποιημένο σύστημα μέτρησης αερίου (Angelidaki et al., 1992). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των αντιδραστήρων σε όλα τα πειράματα ήταν 15 ημέρες. Η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου και ο όγκος του παραγόμενου αφρού καταγράφονταν καθημερινά, ενώ η μέτρηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο και η συγκέν-

τρωση των πτητικών λιπαρών οξέων λαμβάνονταν μία ή δύο φορές την εβδομάδα. Ο όγκος του σχηματιζόμενου αφρού μετρούνταν καθημερινά με τη χρήση ειδικά βαθμονομημένου κανόνα.

2.3. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων

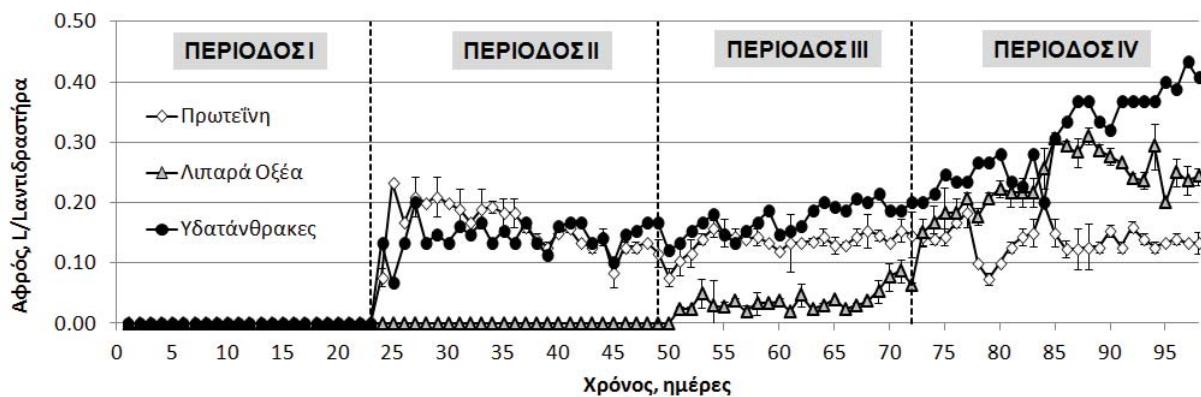
Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών και πτητικών στερεών έγινε σύμφωνα με το APHA (2005). Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ψηφιακού πεχάμετρου PHM210 συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο pH3105-8. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα προσδιορίστηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου (Mikrolab, Aarhus A/S, Denmark), εξοπλισμένου με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των λιπαρών πτητικών οξέων έγινε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου (Shimadzu GC-2010, Kyoto, Japan), εξοπλισμένου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionisation Detector, FID).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των Πειραμάτων 1-3 καθώς και η σχετική συζήτηση παρουσιάζονται σε αυτοτελείς ενότητες με σκοπό τη βελτίωση της αναγνωσιμότητας και την καλύτερη κατανόηση των εξαχθέντων συμπερασμάτων.

3.1. Επίδραση του ρυθμού οργανικής φόρτισης στη δημιουργία αφρού (Πείραμα 1)

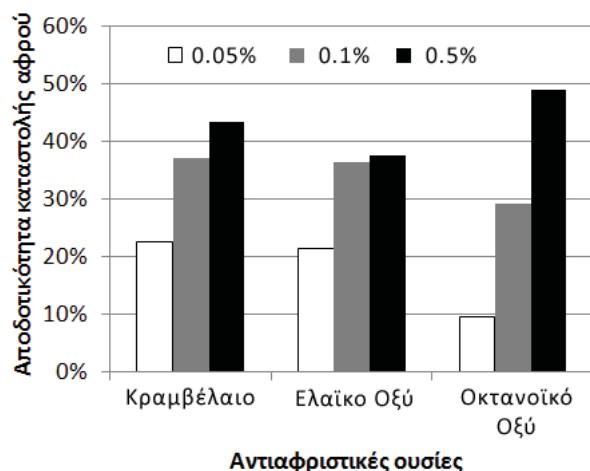
Το πείραμα διεξήχθη σε πέντε CSTR αντιδραστήρες και χωρίστηκε σε τέσσερις περιόδους. Κατά τη διάρκεια της κάθε περιόδου, ο ρυθμός οργανικής φόρτισης των αντιδραστήρων αυξανόταν με προσθήκη είτε ζελατίνης (ως αντιπροσωπευτική πρωτεΐνη), είτε ελαϊκού νατρίου (ως αντιπροσωπευτική ένωση λιπαρών οξέων) ή γλυκόζης (ως αντιπροσωπευτική ένωση υδατανθράκων) στο υπόστρωμα τροφοδοσίας. Οι εν λόγω μεταχειρίσεις εφαρμόστηκαν προκειμένου να γίνει διάκριση μεταξύ της επίδρασης του ρυθμού οργανικής φόρτισης και της χημικής σύστασης του υποστρώματος τροφοδοσίας στη δημιουργία αφρού. Προγενέστερη μελέτη κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι πρωτεΐνες και τα λίπη μπορούν να συμβάλλουν στη δημιουργία αφρού (Boe et al., 2012). Τα αποτελέσματα του παρόντος πειράματος (Kougias et al., 2013) έδειξαν ότι το οργανικό φορτίο των αντιδραστήρων ήταν ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει το σχηματισμό αφρού (Σχήμα 1). Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι οι αντιδραστήρες που τροφοδοτούνται με κτηνοτροφικά απόβλητα πλούσια σε πρωτεΐνες έχουν την τάση να αντιμετωπίζουν προβλήματα αφρού σε χαμηλότερο ρυθμό οργανικής φόρτισης συγκριτικά με αναερόβιους αντιδραστήρες που επεξεργάζονται κτηνοτροφικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων. Επίσης, βρέθηκε ότι οι πρωτεΐνες συμβάλλουν στη δημιουργία πιο σταθερού αφρού συγκριτικά με τα λιπαρά οξέα. Αυτό είναι πολύ σημαντικό κατά τη διάρκεια σχεδιασμού μιας κατάλληλης μεθόδου αντιμετώπισης και καταπολέμησης του αφρισμού. Παράλληλα, η έρευνα απέδειξε ότι μία τιμή ρυθμού οργανικής φόρτισης ίσης με 3.5 g VS/(L αντιδραστήρα • ημέρα) μπορεί να χαρακτηρισθεί ως το ασφαλές κρίσιμο όριο άνω της οποίας δημιουργείται μόνιμος αφρός (Περίοδος I). Τέλος, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του οργανικού φορτίου σε 5.2 g VS/(L αντιδραστήρα • ημέρα), οι υψηλές συγκεντρώσεις ελαϊκού νατρίου προώθησαν το σχηματισμό αφρού (Περίοδος IV), ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις ζελατίνης δεν οδήγησαν σε περεταίρω αύξηση του όγκου του αφρού, λόγω της χαμηλότερης παραγωγής βιοαερίου που προκαλείται από την αυξημένη συγκέντρωση αμμωνίας.



Σχήμα 1. Επίδραση του ρυθμού οργανικής φόρτισης και της χημικής σύστασης του υποστρώματος τροφοδοσίας στη δημιουργία αφρού σε αναερόβιους αντιδραστήρες που επεξεργάζονται κτηνοτροφικά απόβλητα.

3.2. Καταπολέμηση αφρισμού σε αντιδραστήρες που επεξεργάζονται κτηνοτροφικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις υδατανθράκων (Πείραμα 2)

Το πείραμα διεξήχθη σε τέσσερις CSTR αντιδραστήρες οι οποίοι επεξεργάζονταν απόβλητα βουστασίου με υψηλή συγκέντρωση υδατανθράκων. Τέσσερα μη εμπορικά αντιαφριστικά επιλέχθηκαν (κραμβέλαιο, οκτανοϊκό οξύ, ελαϊκό οξύ, τριβουτυλικός φωσφορικός εστέρας) και εισήχθησαν στο υπόστρωμα τροφοδοσίας (ένα αντιαφριστικό ανά αντιδραστήρα) με σκοπό να αξιολογηθεί η ικανότητά τους στην καταστολή αφρού. Κάθε αντιαφριστικό δοκιμάστηκε σε συγκεντρώσεις 0.05, 0.1 και 0.5% v/v υποστρώματος τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα από την παρούσα έρευνα (Kougias et al., 2014b) έδειξαν ότι το κραμβέλαιο, το ελαϊκό και οκτανοϊκό οξύ οδήγησαν σε ενισχυμένη παραγωγή μεθανίου όταν αυτές οι ουσίες συναποικοδομούνται με κτηνοτροφικά απόβλητα. Παράλληλα, οι ουσίες αυτές επέδειξαν αυξημένη ικανότητα καταστολής του αφρού με ποσοστό μείωσης του αφρού στους αντιδραστήρες έως 50% (Σχήμα 2). Αντίθετα, η προσθήκη τριβουτυλικού φωσφορικού εστέρα οδήγησε σε αναστολή της διαδικασίας παραγωγής του βιοαερίου και ως εκ τούτου δεν συνίσταται η χρήση του σε αναερόβια συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η αποδοτικότητα των αντιαφριστικών ουσιών αυξάνεται με ταυτόχρονη αύξηση της δοσολογίας.



Σχήμα 2. Αποδοτικότητα μη εμπορικών αντιαφριστικών ουσιών στην καταστολή αφρού σε αντιδραστήρες που επεξεργάζονται κτηνοτροφικά απόβλητα.

3.3. Καταπολέμηση αφρισμού σε αντιδραστήρες που επεξεργάζονται κτηνοτροφικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις πρωτεϊνών ή λιπαρών οξέων (Πείραμα 3)

Οι δύο αντιαφριστικές ουσίες που επέδειξαν την μεγαλύτερη απόδοση στην καταστολή του αφρού σε χαμηλές συγκεντρώσεις δοσολογίας (κραμβέλαιο και ελαϊκό οξύ) επιλέχθηκαν για περαιτέρω έρευνα. Το πείραμα διεξήχθη σε τέσσερις CSTR αντιδραστήρες, δύο εκ των οποίων επεξεργάζονταν κτηνοτροφικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις πρωτεϊνών, ενώ οι άλλοι δύο τροφοδοτούνταν με κτηνοτροφικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων. Ο στόχος ήταν να προσδιοριστεί ποιο από αυτά τα αντιαφριστικά και σε ποια δοσολογία είναι πιο κατάλληλο για την καταστολή αφρού σε περιπτώσεις που οι πρωτεΐνες ή τα λιπαρά οξέα είναι η κύρια αιτία αφρισμού. Από τα αποτελέσματα του πειράματος (Koulias et al., 2015) διαπιστώθηκε ότι το κραμβέλαιο μπορούσε αποτελεσματικά να καταστείλει τον σχηματιζόμενο αφρό κατά 40-52% στον αντιδραστήρα που περιείχε υψηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών και κατά 46-51% στον αντιδραστήρα που περιείχε υψηλή συγκέντρωση λιπαρών οξέων. Τέλος, το ελαϊκό οξύ κατάφερε να καταστείλει τον αφρισμό κατά 30-49% στον αντιδραστήρα που περιείχε υψηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών και κατά 40-56% στον αντιδραστήρα που περιείχε υψηλή συγκέντρωση λιπαρών οξέων. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι το κραμβέλαιο είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου σε όλες ανεξαιρέτως τις μεταχειρίσεις. Σύμφωνα και με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την καταπολέμηση αφρού λόγω υψηλής συγκέντρωση υδατανθράκων, μπορεί να εξαχθεί το γενικό συμπέρασμα ότι το κραμβέλαιο αποτελεί το αποδοτικότερο αντιαφριστικό, λόγω της χαμηλής τιμής αγοράς του και εξαιτίας της συνεργιστικής του δράσης στην αύξηση της παραγωγής μεθανίου. Τέλος, βρέθηκε ότι η χημική δομή των λιπιδίων και πιο συγκεκριμένα τα καρβοξυλικά άκρα τους είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία αφρού ή την καταστολή του αφρού. Έτσι, εξήχθη το συμπέρασμα ότι τα λιπαρά οξέα και τα έλαια μπορούν να καταστείλουν τον αφρό, ενώ τα άλατα των λιπαρών οξέων ευθύνονται για τη δημιουργία αφρού.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι κύριες αιτίες δημιουργίας αφρισμού σε αναερόβιους αντιδραστήρες που επεξεργάζονται κτηνοτροφικά απόβλητα και μέθοδοι καταπολέμησής του με τη χρήση μη εμπορικών ουσιών. Όσον αφορά τις αιτίες δημιουργίας αφρού, εξήχθη το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός οργανικής φόρτισης των αντιδραστήρων συμβάλει σημαντικά στη δημιουργία του φαινομένου. Επιπλέον, η χημική σύσταση του υποστρώματος τροφοδοσίας δύναται να ενισχύσει τη σταθερότητα του σχηματιζόμενου αφρού. Αποδείχθηκε ότι τα φυσικά έλαια και τα λιπαρά οξέα είναι αποτελεσματικές ουσίες για την καταστολή του αφρού. Παρόλα αυτά, το κραμβέλαιο προτείνεται ως το αποδοτικότερο αντιαφριστικό για μονάδες παραγωγής βιοαερίου πλήρους κλίμακας που τροφοδοτούνται με ζωικά υγρά απόβλητα, λόγω της χαμηλής τιμής αγοράς του και εξαιτίας της συνεργιστικής του δράσης στην αύξηση της παραγωγής μεθανίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Angelidaki, I., Ellegaard, L. and Ahring, B., 1992. *Compact automated displacement gas metering system for measurement of low gas rates from laboratory fermentors*. Biotechnology and bioengineering, 39 (3), 351-353.
- Barber, W., 2005. *Anaerobic digester foaming: Causes and solutions*. Water 21, (FEB.), 45-49.

- Barjenbruch, M., Hoffmann, H., Kopplow, O. and Traenckner, J., 2000. *Minimizing of foaming in digesters by pre-treatment of the surplus-sludge*. Water Science and Technology, 42 (9), 235-241.
- Boe, K., Kougias, P.G., Pacheco, F., O-Thong, S. and Angelidaki, I., 2012. *Effect of substrates and intermediate compounds on foaming in manure digestion systems*. Water Science and Technology, 66 (10), 2146-2154.
- Dalmau, J., Comas, J., Rodríguez-Roda, I., Pagilla, K. and Steyer, J.-P., 2010. *Model development and simulation for predicting risk of foaming in anaerobic digestion systems*. Bioresource technology, 101 (12), 4306-4314.
- Ganidi, N., Tyrrel, S. and Cartmell, E., 2009. *Anaerobic digestion foaming causes—a review*. Bioresource technology, 100 (23), 5546-5554.
- Guo, F. and Zhang, T., 2012. *Profiling bulking and foaming bacteria in activated sludge by high throughput sequencing*. Water research, 46 (8), 2772-2782.
- Kougias, P.G., Boe, K. and Angelidaki, I., 2013. *Effect of organic loading rate and feedstock composition on foaming in manure-based biogas reactors*. Bioresource technology, 144, 1-7.
- Kougias, P.G., Boe, K., Tsapekos, P. and Angelidaki, I., 2014b. *Foam suppression in overloaded manure-based biogas reactors using antifoaming agents*. Bioresource technology, 153, 198-205.
- Kougias, P.G., Boe, K., Einarsdottir, E. and Angelidaki, I., 2015. *Counteracting foaming caused by lipids or proteins in biogas reactors using rapeseed oil or oleic acid as antifoaming agents*. Water research, 79, 119-127.
- Kougias, P.G., Boe, K., O-Thong, S., Kristensen, L. and Angelidaki, I., 2014a. *Anaerobic digestion foaming in full-scale biogas plants: a survey on causes and solutions*. Water Science and Technology, 69, 889-895.
- Kragelund, C., Nilsson, B., Eskilsson, K., Bogh, A. and Nielsen, P., 2010. *Full-scale control of Mycolata foam by FEX-120 addition*. Water Science and Technology, 61 (10), 2443-2450.
- Nielsen, H.B. and Angelidaki, I., 2008. *Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition*. Bioresource technology, 99 (17), 7995-8001.
- Ross, R.D. and Ellis, L.-A.M., 1992. *Laboratory-Scale Investigation of Foaming in Anaerobic Digesters*. Water Environment Research, 64 (2), 154-162.

EX-SITU ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Π. Κούγιας[✉], Ε. Αγγελιδάκη

Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, Miljøvej Bld 113,
DK-2800, Kgs. Lyngby, [✉]panak@env.dtu.dk

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μία καινοτόμος διαδικασία κατά την οποία το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, χρησιμοποιώντας την πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια από ανεμογεννήτριες ή φωτοβολταϊκά, μετατρέπεται βιολογικά με δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο. Τα αποτελέσματα της έρευνας απέδειξαν ότι η περιεκτικότητα του μεθανίου στο βιοαέριο αυξήθηκε σημαντικά μετά την έγχυση υδρογόνου σε αναερόβιο αντιδραστήρα. Εφαρμόζοντας μοριακή ανάλυση σε δείγματα που ελήφθησαν από τον αντιδραστήρα βρέθηκαν διακριτές διαφορές τόσο στη μικροβιακή σύνθεση όσο και στην αφθονία των μικροοργανισμών μετά την έγχυση του υδρογόνου.

Λέξεις κλειδιά: Αναβάθμιση βιοαερίου, Υδρογονοτροφική μεθανογένεση, Μεθάνιο

EX-SITU BIOGAS UPGRADING BY ADDITION OF HYDROGEN IN ANAEROBIC DIGESTERS

P. Koulias[✉], I. Angelidaki

Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, Miljøvej Bld 113,
DK-2800, Kgs. Lyngby, [✉]panak@env.dtu.dk

Abstract

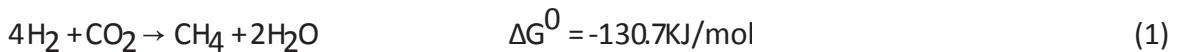
The current study presents an innovative process in which hydrogen that is produced by water electrolysis, using excess electricity from wind turbines or solar panels will be coupled with carbon dioxide and biologically converted to methane. The results showed that the concentration of methane in the biogas increased significantly after the hydrogen injection. Molecular analysis revealed distinct differences both in the microbial composition and abundance of microorganisms after the injection of hydrogen.

Key words: Biogas upgrading, Hydrogenotrophic methanogenesis, Methane

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ευρωπαϊκή νομοθεσία έχει θέσει ως στόχο με ορίζοντα το έτος 2020 τη συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) στην τελική ενεργειακή κατανάλωση σε ποσοστό 20%. Ως εκ τούτου, η ορθολογική χρήση των ΑΠΕ είναι πρωτεύουσας σημασίας και ήδη νέες τεχνολογίες εφαρμόζονται για την επίτευξη των ευρωπαϊκών στόχων. Το βιοαέριο, το οποίο παράγεται από την αναερόβια αποικοδόμηση της βιομάζας, περιέχει κυρίως μεθάνιο (ποσοστό περίπου 50-70%) και διοξείδιο του άνθρακα (ποσοστό περίπου 30-50%). Επίσης, μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες υδρόθειου, σιλοξάνια και υγρασία. Η αναβάθμιση του βιοαερίου σε περιεκτικότητα μεθανίου άνω του 90%, αυξάνει τη θερμική του αξία και το καθιστά ως εναλλακτικό καύσιμο του φυσικού αερίου (Ryckebosch et al., 2011). Επιπλέον, όσον αφορά την αιολική ενέργεια, έχει καταγραφεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις κατά τις οποίες το αιολικό δυναμικό είναι προσωρινά υψηλό (χρονικές περίοδοι με έντονους ανέμους) μεγάλο ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από τις ανεμογεννήτριες είναι πλεονάζον και δεν μπορεί να αποθηκευτεί για μελλοντική χρήση. Συνεπώς, αυτό το πλεόνασμα της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ηλεκτρόλυση νερού που οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου (H_2). Παρόλα αυτά, η αξιοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα που σχετίζονται με το χαμηλό ενέργειακό του περιεχόμενο ανά όγκο, καθώς και δυσκολία στην αποθήκευση και μεταφορά του (Granovskii et al., 2006).

Ένας ελκυστικός τρόπος για την εκμετάλλευση της πλεονάζουσας ηλεκτρικής ενέργειας από τις ανεμογεννήτριες είναι η ηλεκτρόλυση του νερού με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου, και στη συνέχεια τη βιολογική μετατροπή του σε μεθάνιο με δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Σε αναερόβιους αντιδραστήρες το υδρογόνο μπορεί να μετατραπεί σε μεθάνιο μέσω της βιολογικής μεταβολικής οδού της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης, σύμφωνα με την εξίσωση 1:



Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι αυτή η βιολογική μετατροπή είναι εφικτή (Luo and Angelidaki, 2013a). Παράλληλα, ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει αυτή η τεχνολογία είναι ότι μπορεί να υλοποιηθεί αξιοποιώντας τις υφιστάμενες ενέργειακές υποδομές των μονάδων παραγωγής βιοαερίου. Επιπλέον, αυτή η πρωτότυπη ιδέα θα μπορούσε να μειώσει το κόστος αναβάθμισης του βιοαερίου και παράλληλα να προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σύμφωνα με τις ενέργειακές ανάγκες.

Η αναερόβια αποικοδόμηση είναι μία σύνθετη βιολογική διεργασία η οποία επιτελείται από διαφορετικές ομάδες βακτηρίων και αρχαίων. Ειδικότερα, στους αντιδραστήρες αναβάθμισης βιοαερίου, στους οποίους εγχέεται υδρογόνο, η βιολογική μετατροπή του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο, επιτυγχάνεται από τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα. Η υπόθεσή μας στην παρούσα εργασία στηρίχτηκε στο γεγονός ότι η έγχυση του υδρογόνου θα επιφέρει μεταβολές στη μικροβιακή κοινότητα, λόγω της αλλαγής της μεταβολικής οδού παραγωγής μεθανίου, με επακόλουθη μείωση της ποσότητας του διοξειδίου του άνθρακα στους αντιδραστήρες. Παρόλα αυτά, κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας αναμένεται μία σημαντική αύξηση της τιμής του pH του συστήματος, εξαιτίας της απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός το οποίο θα επηρεάσει αρνητικά την αναερόβια διεργασία. Επιπλέον, η χαμηλή μεταφορά μάζας ανάμεσα στην υγρή και αέρια φάση είναι μία ακόμη πρόκληση που περιορίζει τη διαδικασία (Guiot et al.,

2011), επειδή το υδρογόνο πρέπει να διαλυθεί στην υγρή φάση του αντιδραστήρα για να καταναλωθεί από τους μικροοργανισμούς.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μία καινοτόμος διαδικασία κατά την οποία το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, χρησιμοποιώντας την πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια από ανεμογεννήτριες ή φωτοβολταϊκά, θα μετατραπεί βιολογικά με δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο. Αυτή η βιολογική καταλυτική αντίδραση μπορεί να αξιοποιηθεί για δύο σκοπούς: 1) την αναβάθμιση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο και την αύξηση της παραγωγής μεθανίου 2) την αποσύνδεση της παραγωγής βιοαερίου από τη διαθεσιμότητα βιομάζας. Ο ειδικότερος σκοπός της εργασίας ήταν η αξιολόγηση της απόδοσης ενός πρωτότυπου συστήματος που περιελάμβανε δύο θερμόφιλους αντιδραστήρες σε σειρά. Ο πρώτος αντιδραστήρας λειτουργούσε ως χωνευτήρας παραγωγής βιοαερίου, ενώ στον δεύτερο αντιδραστήρα γινόταν έγχυση υδρογόνου και παράλληλα τροφοδοσία με το παραγόμενο βιοαέριο από τον πρώτο αντιδραστήρα. Επιπλέον σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο προσδιορισμός των μεταβολών στη σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Υπόστρωμα τροφοδοσίας και αρχικό μόλυσμα

Το υπόστρωμα τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα ήταν υγρά απόβλητα βουστασίου (Πίνακας 1). Κατά τη διάρκεια προετοιμασίας του πειράματος, τα απόβλητα κοσκινίστηκαν (κόσκινο με διάμετρο οπής 5 mm) ώστε να απομακρυνθούν τα μεγάλα σωματίδια και έπειτα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά δοχεία στους -20 °C. Πριν τη χρήση, τα απόβλητα παρέμειναν στους 4 °C για 2-3 ημέρες ώστε να αποψυχθούν. Το αρχικό μόλυσμα που τοποθετήθηκε στους αντιδραστήρες στην αρχή του πειράματος προερχόταν από μονάδες παραγωγής βιοαερίου πλήρους κλίμακας που συναποικοδομούν κτηνοτροφικά απόβλητα (κυρίως βοοειδών και χοίρων) μαζί με άλλα αγροτοβιομηχανικά υγρά απόβλητα σε θερμόφιλες συνθήκες.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση υγρών αποβλήτων βουστασίου

Παράμετροι	
Ολικά Στερεά (TS), g/L	47.40 ± 1.8
Πτητικά Στερεά (VS), g/L	34.56 ± 1.4
pH	7.44 ± 0.01
Ολικό άζωτο, g-N/L	3.03±0.10
Αμμωνιακό άζωτο g-N/L	2.07±0.01
Ολικά πτητικά λιπαρά οξέα, g/L	6.83 ± 0.48

2.2. Πειραματική διάταξη

Το πείραμα διεξήχθη σε ένα σύστημα δύο αντιδραστήρων συνεχούς ροής και πλήρους ανάδευσης (Continuous Stirred Tank Reactors, CSTR) σε σειρά, με συνολικό λειτουργικό όγκο συστήματος ίσο με 3.5L. Ο λειτουργικός όγκος του πρώτου (A1) και του δεύτερου (A2)

αντιδραστήρα ήταν 1.5L και 2L, αντίστοιχα. Οι αντιδραστήρες ήταν εξοπλισμένοι με μαγνητικούς αναδευτήρες για την πλήρη ανάμειξη του περιεχόμενού τους. Η θερμοκρασία των αντιδραστήρων διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 54 ± 1 °C καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος με τη χρήση θερμαινόμενων ταινιών σιλικόνης. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του πρώτου και του δεύτερου αντιδραστήρα ήταν 15 και 20 ημέρες, αντίστοιχα. Ο πρώτος αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν αυτόματα δύο φορές την ημέρα με υπόστρωμα χρησιμοποιώντας περισταλτική αντλία, ενώ ο δεύτερος αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με τα χωνεμένα απόβλητα εκροής από τον πρώτο αντιδραστήρα. Όταν επετεύχθησαν συνθήκες σταθερής κατάστασης, ξεκίνησε έγχυση υδρογόνου στο δεύτερο αντιδραστήρα μέσω ενός ψεκαστήρα ο οποίος ήταν εμβαπτισμένος στην υγρή φάση του αντιδραστήρα. Ο ρυθμός εισερχόμενης ροής του υδρογόνου ορίστηκε να είναι τετραπλάσιος συγκριτικά με την παραγόμενη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα (προερχόμενη από την αναερόβια αποικοδόμηση των κτηνοτροφικών αποβλήτων) σύμφωνα με την εξίσωση 1. Η παραγωγή βιοαερίου μετρήθηκε με ένα αυτοματοποιημένο σύστημα μέτρησης αερίου (Angelidaki et al., 1992). Η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου καταγράφονταν καθημερινά, ενώ η μέτρηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, η μέτρηση του pH καθώς και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων λαμβάνονταν δύο φορές την εβδομάδα.

2.3. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών και πτητικών στερεών, ολικού αζώτου και αμμωνιακού αζώτου έγινε σύμφωνα με το APHA (2005). Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ψηφιακού πεχάμετρου PHM210 συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο pHC3105-8. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα προσδιορίστηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου (Mikrolab, Aarhus A/S, Denmark), εξοπλισμένου με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τους Kougias και συνεργάτες (2015). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των λιπαρών πτητικών οξέων έγινε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου (Shimadzu GC-2010, Kyoto, Japan), εξοπλισμένου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionisation Detector, FID) σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τους Kougias και συνεργάτες (2015).

2.4. Προσδιορισμός της σύνθεσης της μικροβιακής κοινότητας

Με την επίτευξη συνθηκών σταθερής κατάστασης πριν και μετά την έγχυση υδρογόνου δείγματα ελήφθησαν από το δεύτερο στη σειρά αντιδραστήρα και το γενετικό υλικό (DNA) απομονώθηκε χρησιμοποιώντας το RNA PowerSoil® DNA Elution Accessory Kit και ακολουθώντας τις οδηγίες του κατασκευαστή με μικρές διαφοροποιήσεις. Σε πρώτο στάδιο οι αλλαγές στη μικροβιακή σύνθεση προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο αλυσιδωτής αντίδρασης πολυμεράσης (PCR) σε συνδυασμό με την ηλεκτροφόρηση των προϊόντων από τη μέθοδο PCR σε διαβαθμισμένο αποδιατακτικό πήκτωμα (DGGE). Η ανάλυση PCR-DGGE πραγματοποιήθηκε στην V4 υπερμεταβλητή περιοχή χρησιμοποιώντας καθολικούς εκκινητές (Caporaso et al., 2012) και στις περιοχές V2-V3 ειδικότερα για τα αρχαία. Η ανάλυση PCR-DGGE και ανάλυση αλληλουχίας έγιναν σύμφωνα με τους Luo and Angelidaki (2013a). Σε δεύτερο στάδιο η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός της μικροβιακής κοινότητας των αντιδραστήρων επιτεύχθηκε με τη χρήση αλληλούχισης υψηλής απόδοσης (high throughput sequencing) Illumina 2000 (τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία).

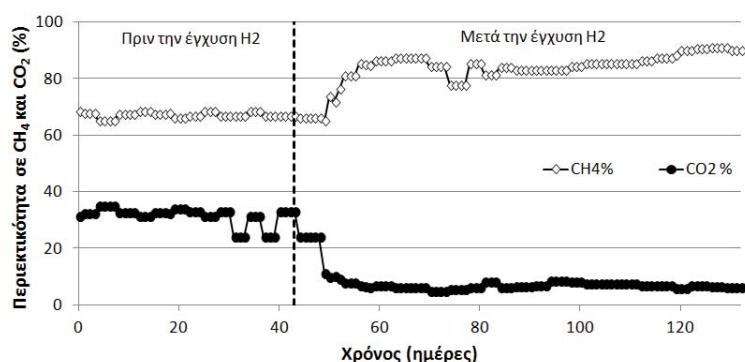
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Ex-situ αναβάθμιση βιοαερίου σε σύστημα αντιδραστήρων CSTR

Πριν από την έγχυση υδρογόνου, η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου αποτελούταν από περίπου 67% μεθάνιο και 33% διοξείδιο του άνθρακα. Μετά την έγχυση υδρογόνου, ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου αυξήθηκε κατά 45% (από 247 mL/ημέρα σε 359 mL/ημέρα), ενώ αντίθετα ο ρυθμός του διοξειδίου του άνθρακα μειώθηκε κατά 77% (από 121 mL/ημέρα σε 28 mL/ημέρα) λόγω της βιολογικής μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο. Κατά συνέπεια, η μέση περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο ανήλθε σε ποσοστό 85%, με μέγιστη τιμή 92%. Αντίθετα, η μέση περιεκτικότητα του βιοαερίου σε διοξείδιο του άνθρακα μετά την έγχυση του υδρογόνου αντιπροσώπευε μόνο το 6.6% του βιοαερίου, με ελάχιστη τιμή ίση με 5.6%.

Δυστυχώς, δεν ήταν εφικτό όλη η εγχεόμενη ποσότητα υδρογόνου να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα με αποτέλεσμα ανεκμετάλλευτο υδρογόνο σε ποσοστό περίπου 8% του μίγματος αερίων να περιέχεται στο αναβαθμισμένο βιοαέριο. Η ατελής χρησιμοποίηση του υδρογόνου θα μπορούσε να οφείλεται στο χαμηλό ρυθμό μεταφοράς μάζας υδρογόνου από την αέρια στη υγρή φάση (Guiot et al., 2011). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η κατανομή του υδρογόνου, μέσω των πόρων του ψεκαστήρα, δεν ήταν επαρκής για την πλήρη διαλυτοποίηση του εγχεόμενου υδρογόνου. Παρόμοια προβλήματα σχετικά με την ανεπαρκή κατανομή του υδρογόνου χρησιμοποιώντας ψεκαστήρες έχουν εντοπιστεί και από άλλους ερευνητές (Luo and Angelidaki, 2013b). Επίσης, κατά τη χρονική περίοδο που καταγράφηκε η μέγιστη ποσοστιαία τιμή μεθανίου, εντοπίστηκε ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα στο αναβαθμισμένο βιοαέριο, παρά το γεγονός ότι δεν ανιχνεύτηκε καμία ποσότητα υδρογόνου. Η ατελής μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα, ακόμη και με πλήρη αξιοποίηση του υδρογόνου, μπορεί να οφείλεται στην επιπλέον παραγωγή βιοαερίου από υπολειμματικό οργανικό υλικό ή στην απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα από το όξινο ανθρακικό ιόν που περιέχεται στο χωνεμένο υπόστρωμα.

Τα επίπεδα του pH και των πτητικών λιπαρών οξέων στον A1 παρέμειναν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στον αντιδραστήρα A2 τα επίπεδα της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων ήταν σημαντικά χαμηλά (λιγότερο από 0.6 g/L) καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής του pH από 7.89 πριν από την έγχυση υδρογόνου σε 8.48 μετά την έγχυση υδρογόνου. Είναι γνωστό ότι η μεθανογένεση επιτυγχάνεται σε ένα εύρος τιμών pH μεταξύ 6.5 και 8.5 (με άριστο εύρος μεταξύ 7 και 8) και η διεργασία μπορεί να επηρεαστεί σοβαρά εάν η τιμή του pH είναι κάτω του 6 ή άνω της τιμής 8.5 (Weiland, 2010). Παρόλα αυτά στην παρούσα έρευνα δεν παρατη-



Σχήμα 1. Περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα πριν και μετά την έγχυση υδρογόνου.

ρήθηκε αναστολή της διεργασίας κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από το ποσοστό αναβάθμισης του βιοαερίου. Για την περαιτέρω επιβεβαίωση των ευρημάτων πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα σε αντιδραστήρες εφάπαξ πλήρωσης χρησιμοποιώντας αρχικό μόλυσμα από τον A2 και μεταβάλλοντας την αρχική τιμή του pH σε εύρος από 6 έως 10. Τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος έδειξαν ότι η μεθανογένεση ήταν εφικτή σε pH μέχρι 8.5, το οποίο θα μπορούσε να ήταν δυνατό λόγω της προσαρμογής των μικροοργανισμών στις συνθήκες υψηλών τιμών pH.

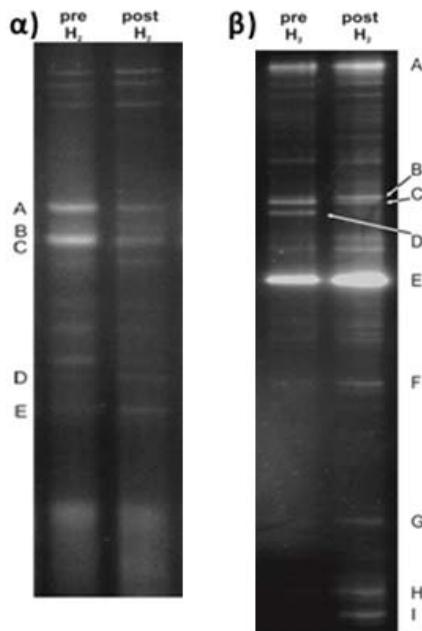
3.2. Σύσταση της μικροβιακής κοινότητας

Οι αλλαγές στη σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας πριν και μετά την έγχυση υδρογόνου στον αντιδραστήρα A2 προσδιορίστηκαν με ανάλυση PCR-DGGE. Τα προφίλ των μικροβιακών κοινοτήτων έδειξαν αρκετές διακριτές ζώνες που εκπροσωπούν τις κυρίαρχες φυλογενετικές ομάδες σε ολόκληρη τη μικροβιακή κοινότητα (Σχήμα 2α) και τα κυρίαρχα αρχαία (Σχήμα 2β) του αντιδραστήρα A2 σε συνθήκες σταθερής κατάστασης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η δυσκολία στην ταξινομική ανάθεση των μικροοργανισμών στους αντιδραστήρες παραγωγής βιοαερίου έχει επίσης αναφερθεί στο παρελθόν και οφείλεται στην πολυπλοκότητα της μικροβιακής κοινότητας (De Francisci et al., 2015).

Σε συμφωνία με ευρήματα παλαιότερης έρευνας (De Francisci et al., 2015), τα αποτελέσματα από τη μέθοδο BLAST έδειξαν ότι τα κυρίαρχα φύλα είχαν μεγάλη ομοιότητα (>89%) με άγνωστα, ακαλλιέργητα βακτήρια που ανήκουν στα φύλα *Bacteroidetes* και *Firmicutes*. Πιο συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί που ανήκουν στις ζώνες A και C ταυτοποιήθηκαν ως μέλη των *Flavobacteria* με 78% ομοιότητα στο είδος *Blattabacterium* sp.. Οι ζώνες D και E ταυτοποιήθηκαν σε επίπεδο οικογένειας, με ομοιότητα 89% και 88% με το *C. clariflavum* και *C. cellobioparum*, αντίστοιχα. Η ζώνη B ταυτοποιήθηκε ως άγνωστο, ακαλλιέργητο βακτήριο που ανήκει στα *Actinobacterium* (77% ομοιότητα). Επιπλέον βρέθηκε ότι ο πληθυσμός των *Bacteroidetes* μειώθηκε στα δείγματα που ελήφθησαν μετά την προσθήκη υδρογόνου, ενώ αντίθετα ο πληθυσμός των *Clostridium* και *Actinobacterium* αυξήθηκε μετά την έγχυση του υδρογόνου. Η κυριαρχία που παρουσιάζουν αυτά τα βακτήρια μπορεί να οφείλεται στο σημαντικό ρόλο που κατέχουν κατά τη διαδικασία υδρόλυσης των πολυσακχαριτών, οι οποίοι περιέχονται στο υπόστρωμα τροφοδοσίας (Stolze et al., 2015).

Η κοινότητα των αρχαίων, τόσο πριν όσο και μετά την έγχυση υδρογόνου, βρέθηκε να αντιπροσωπεύει τη μειοψηφία στο σύνολο της μικροβιακής κοινότητας. Οι ζώνες A, D και E ταυτοποιήθηκαν σε επίπεδο γένους, με ομοιότητα μεγαλύτερη από 96% με τους *Methanoculleus smithii*, *Methanoculleus thermophilus* και *Methanoculleus bourgensis*, αντίστοιχα. Η ζώνη B ταυτοποιήθηκε ως μέλος των *Euryarchaeota*, με 75% ομοιότητα με το *Methanobacterium formicicum*. Η ζώνη C ταυτοποιήθηκε ως μέλος της οικογένειας *Methanosarcinaceae*, με ομοιότητα 92%. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση DGGE για την κοινότητα των αρχαίων ήταν σύμφωνα με τη λειτουργία του αντιδραστήρα και επιβεβαιώνουν την αρχική μας υπόθεση ότι η μεταβολική οδός της μεθανογένεσης θα μετατοπιστεί από οξεοτροφική (πριν την προσθήκη υδρογόνου) σε υδρογονοτροφική μετά την προσθήκη υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, η αφθονία των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων (*Methanobrevibacter* sp., *Methanoculleus* sp. και το αρχαίο με χαμηλή ομοιότητα με μέλη του γένους *Methanobacterium*) αυξήθηκαν μετά την προσθήκη υδρογόνου, με ταυτόχρονη μείωση του πληθυσμού των οξεοτροφικών *Methanosarcinaceae* sp. Επιπρόσθετα, η υψηλή σχετική αφθονία του *Methanoculleus* sp. (με υψηλή ομοιότητα με *Methanoculleus thermophilus*), πριν την προσθήκη υδρογόνου ήταν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα

προηγούμενης μελέτης. Οι Chachkhiani και συνεργάτες (2004) ανέφεραν ότι τα κυρίαρχα αρχαία που συμμετέχουν στη θερμόφιλη αναερόβια βιολογική μετατροπή των αποβλήτων βουστασίου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα ήταν τα *Methanoculleus thermophilus* και *Methanosarcina thermophila*. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα από την ταυτοποίηση και το χαρακτηρισμό της μικροβιακής κοινότητας των αντιδραστήρων με τη χρήση αλληλούχισης υψηλής απόδοσης (high throughput sequencing) Illumina 2000 παρέχουν μια πιο λεπτομερή και εις βάθους κατανόηση των αλλαγών που επέρχονται στη μικροβιακή κοινότητα κατά βιολογική αναβάθμιση του βιοαερίου. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης έχουν σταλεί προς δημοσίευση αλλά μέρος αυτών θα παρουσιαστούν κατά τη διάρκεια του συνεδρίου.



Σχήμα 2. Αποτελέσματα από την ηλεκτροφόρηση των προϊόντων PCR (διακρίνονται τεχνικές επαναλήψεις δειγμάτων): α) οι ζώνες αντιστοιχούν στους πιο άφθονους πληθυσμιακά ολόκληρης της μικροβιακής κοινότητας, β) οι ζώνες αντιστοιχούν μόνο στην κοινότητα των αρχαίων.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε μία καινοτόμος μέθοδος για την αναβάθμιση της ποιότητας του βιοαερίου σε σύστημα δύο αντιδραστήρων σε σειρά. Βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο αυξήθηκε κατά περίπου 20-25% με αποτέλεσμα την επίτευξη ενός μίγματος αερίου που περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό άνω του 90%. Η έγχυση υδρογόνου στους αντιδραστήρες δεν διατάραξε τη διεργασία της μεθανογένεσης. Παρόλα αυτά, η ανάλυση της σύνθεσης της μικροβιακής κοινότητας απέδειξε ότι η μεταβολική οδός της μεθανογένεσης μετατοπίστηκε από οξεοτροφική (πριν την προσθήκη υδρογόνου) σε υδρογονοτροφική μετά την προσθήκη υδρογόνου με αύξηση του πληθυσμού των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων και αντιστρόφως μείωση των οξεοτροφικών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Caporaso, J.G., Lauber, C.L., Walters, W.A., Berg-Lyons, D., Huntley, J., Fierer, N., Owens, S.M., Betley, J., Fraser, L. and Bauer, M., 2012. *Ultra-high-throughput microbial community analysis on the Illumina HiSeq and MiSeq platforms*. The ISME journal, 6 (8), 1621-1624.

- Chachkhiani, M., Dabert, P., Abzianidze, T., Partskhaladze, G., Tsiklauri, L., Dudauri, T. and Godon, J., 2004. *16S rDNA characterisation of bacterial and archaeal communities during start-up of anaerobic thermophilic digestion of cattle manure*. Bioresource technology, 93 (3), 227-232.
- De Francisci, D., Kougias, P.G., Treu, L., Campanaro, S. and Angelidaki, I., 2015. *Microbial diversity and dynamicity of biogas reactors due to radical changes of feedstock composition*. Bioresource technology, 176, 56-64.
- Granovskii, M., Dincer, I. and Rosen, M.A., 2006. *Economic and environmental comparison of conventional, hybrid, electric and hydrogen fuel cell vehicles*. Journal of Power Sources, 159 (2), 1186-1193.
- Guiot, S.R., Cimpoia, R. and Carayon, G., 2011. *Potential of wastewater-treating anaerobic granules for biomethanation of synthesis gas*. Environmental science & technology, 45 (5), 2006-2012.
- Kougias, P., Boe, K., Einarsdottir, E. and Angelidaki, I., 2015. *Counteracting foaming caused by lipids or proteins in biogas reactors using rapeseed oil or oleic acid as antifoaming agents*. Water research, 79, 119-127.
- Luo, G. and Angelidaki, I., 2013a. *Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: process performance and microbial insights*. Applied microbiology and biotechnology, 97 (3), 1373-1381.
- Luo, G. and Angelidaki, I., 2013b. *Hollow fiber membrane based H₂ diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor*. Applied microbiology and biotechnology, 97 (8), 3739-3744.
- Ryckebosch, E., Drouillon, M. and Vervaeren, H., 2011. *Techniques for transformation of biogas to biomethane*. Biomass and bioenergy, 35 (5), 1633-1645.
- Stolze, Y., Zakrzewski, M., Maus, I., Eikmeyer, F., Jaenicke, S., Rottmann, N., Siebner, C., Pühler, A. and Schlueter, A., 2015. *Comparative metagenomics of biogas-producing microbial communities from production-scale biogas plants operating under wet or dry fermentation conditions*. Biotechnology for biofuels, 8 (1), 14.
- Weiland, P., 2010. *Biogas production: current state and perspectives*. Applied microbiology and biotechnology, 85 (4), 849-860.

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΠΥΚΝΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ
ΓΕΩΡΓΟ-ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΠΡΟΒΛΕΨΗ
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΕΚΡΟΩΝ**

Μ. Δρούγα[✉], Γ. Μάρκου, Ε. Γκεσούλη, Ε. Βασταρούχα, Δ. Γεωργακάκης

Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών & Γ. Μηχανικής, Τομέας Αγροτικών Κατασκευών και Γεωργικής Μηχανολογίας, Ιερά Οδός 75, 11855 Αθήνα, [✉] mardrouga@yahoo.gr

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η παραγωγή βιοαερίου από πυκνά εκχυλίσματα αραιαμένων με νερό στερεών αποβλήτων πτηνοτροφείου και διφασικού ελαιοτριβείου. Κύριος στόχος ήταν να προσδιοριστεί η τιμή της ογκομετρικής οργανικής φόρτισης (ΟΟΦ), που μεγιστοποιεί την παραγωγή βιοαερίου και να συγκριθεί με εκείνη που ελαχιστοποιεί το οργανικό φορτίο των υγρών εκροής του αναερόβιου χωνευτήρα (ΑΧ) και κατ'επέκταση, το μέγεθος των απαιτούμενων εγκαταστάσεων χειρισμού τους για λόγους περιβαλλοντικούς. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των τιμών των δύο ΟΟΦ (κατά 42% περίπου πιο αυξημένη η ΟΟΦ για ταχ ΟΠΒ) και 3άσια περίπου τιμή BOD_5 , (12.000 mg/L και 35.000 mg/L, αντίστοιχα), γεγονός που οδηγεί σε εγκαταστάσεις χειρισμού των υγρών εκροής δυσανάλογα υψηλού κόστους και τελικά υγρά προς διάθεση με τιμές BOD_5 της τάξης των 1.850 mg/L, πολύ πάνω από το όριο που ορίζει σήμερα η σχετική νομοθεσία, Υ1β2000/96 (1.200 mg/L για τη διάθεση τελικών υγρών από κτηνοτροφικά απόβλητα στο έδαφος).

Λέξεις κλειδιά: Βιοαέριο, Αναερόβια χώνευση, Οργανικό φορτίο, Υγρά εκροής, Περιβάλλον

BIOGAS PRODUCTION FROM DENSE LIQUID FRACTIONS OF DILUTED SOLID AGRO-INDUSTRIAL WASTES WITH PROVISION FOR EFFLUENT HANDLING

M. Drouga[✉], G. Markou, E. Gessouli, E. Vastaroucha, D. Georgakakis

¹Department of Land Reclamation and Agricultural Engineering, Agricultural University of Athens, 11855 Athens, Greece, [✉] mardrouga@yahoo.gr

Abstract

In this work, biogas production from diluted poultry manure and 2-phase olive oil factory solid waste mixtures has been studied. The main target was to determine the volumetric organic load (VOL), which results in max biogas production and compare it to the VOL which minimizes the organic load in the anaerobic digester effluent and consequently, the effluent handling cost. The results have shown a significant difference (about 48% higher the VOL for max biogas production) and about 3-fold higher BOD_5 values (from 12.000 mg/L to about 35.000 mg/L for max biogas production). As a result, larger, more expensive effluent handling installations would be needed and an effluent of BOD_5 value about 1.850 mg/L (much higher than the upper limit of 1.200 mg/L set by law for land disposal of such an effluent).

Key words: Biogas, Anaerobic digestion, Organic load, Digester effluents, Environment

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή μεθανίου/βιοαερίου από οργανικής προέλευσης, κυρίως υγρής μορφής, α' ύλες είναι πλέον μια πολύ καλά μελετημένη διεθνώς βιοχημική διεργασία μετά από 42 περίπου χρόνια συστηματικής έρευνας και εφαρμογής, προσπάθεια που ξεκίνησε με αφορμή την ενεργειακή κρίση του 1973 και την εξ αυτής στροφή προς την ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Εξ ίσου σημαντική πρόοδος επιτεύχθηκε στο διάστημα αυτό και στην απόκτηση τεχνογνωσίας γύρω από τις εγκαταστάσεις και τον εξοπλισμό, που απαιτούνται για την παραγωγή και την αξιοποίηση του βιοαερίου (συμπαραγωγή κυρίως θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας) (Deublein and Steinhäuser, 2010; Weiland, 2010; Angelidaki et al., 2011).

Στην Ευρώπη, οι χώρες που ξεχώρισαν στον τομέα της παραγωγής και αξιοποίησης βιοαερίου, προσαρμόζοντάς τες στις δικές τους συνθήκες είναι οι Σκανδιναβικές (κυρίως η Σουηδία και η Δανία), που έδωσαν έμφαση στη δημιουργία μεγάλων συλλογικών κεντρικών μονάδων παραγωγής βιοαερίου και διανομής του, μέσω κεντρικού δικτύου, στους καταναλωτές (όπως το φυσικό αέριο) και η Γερμανία που έδωσε έμφαση στην ανάπτυξη της τεχνολογίας γύρω από την παραγωγή βιοαερίου από ατομικές, αγροτικού χαρακτήρα κυρίως, μονάδες παραγωγής βιοαερίου προηγμένης τεχνολογίας (EurObserve'ER, 2012). Όπως ήταν αναμενόμενο, η ανάγκη για επιτυχημένη προσαρμογή των ως άνω εγκαταστάσεων στις χώρες παραγωγής τους, αποτέλεσε κίνητρο για την εξάπλωσή τους και προς τρίτες ευρωπαϊκές και μη χώρες, οι οποίες στερούνταν της ανάλογης υποδομής και επιστημονικής υποστήριξης στο βαθμό που χρειαζόταν. Την έλλειψη αυτή προσπαθούν να καλύψουν σήμερα με τηλε-συστήματα στενής παρακολούθησης και τεχνικής επίβλεψης των εγκαταστάσεων απευθείας από την μακρινή τους έδρα μέσω του διαδικτύου οι κατασκευαστές. Η ως άνω διαδικασία έχει το πλεονέκτημα της εμπειριστατωμένης παρακολούθησης και άμεσης επέμβασης για την επίλυση προβλημάτων λειτουργίας και συντήρησης των εγκαταστάσεων, αλλά και σοβαρά μειονεκτήματα, όπως είναι η απουσία ευελιξίας και προσαρμογής στις συνθήκες της περιοχής λειτουργίας της μονάδας και υψηλό ανελαστικό κόστος συντήρησης και λειτουργίας (Deublein and Steinhäuser, 2010).

Η χώρα μας ανήκει στην κατηγορία των χωρών της Ευρώπης, που μέχρι σήμερα, δέχονται έτοιμη την τεχνολογία παραγωγής βιοαερίου, όπως αυτή διαμορφώθηκε με βάση τις συνθήκες και την εμπειρία των χωρών της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης, όπως προαναφέρθηκε, χωρίς δυνατότητα προσαρμογής τους στις εντελώς διαφορετικές συνθήκες του Ελληνικού χώρου. Έτσι παρατηρείται το φαινόμενο να εγκαθίστανται μονάδες παραγωγής βιοαερίου υψηλής τεχνολογικής στάθμης σε κτηνοτροφικές μονάδες ή αλλού, χωρίς την απαιτούμενη υποδομή και το κυριότερο, χωρίς ουσιαστική πρόβλεψη για την διαχείριση των ρυπογόνων υγρών εκροών τους.

Μια άλλη σημαντική παράμετρος, που δεν λαμβάνεται υπόψη μέχρι σήμερα, στις εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου από διάφορα μίγματα α' υλών, είναι η δυνατότητα έγκαιρης απομάκρυνσης των χοντρόκοκκων συστατικών των κτηνοτροφικών αποβλήτων, που συμμετέχουν στα μίγματα τροφοδοσίας των αναερόβιων χωνευτήρων (AX), τα οποία είναι ως επί το πλείστον, αδρανείς βιολογικά ή δύσκολα βιοαποδομούμενες ύλες. Η απομάκρυνση γίνεται δυνατή πριν την είσοδό τους στον AX με εφαρμογή μηχανικού διαχωρισμού στα απόβλητα αυτά, εξοπλισμό που διαθέτουν όλες σχεδόν οι κτηνοτροφικές μονάδες της Χώρας μας, που παράγουν υγρά απόβλητα.

Ο διαχωρισμός και η απομάκρυνση των χοντρόκοκκων αυτών συστατικών από τα μίγματα τροφοδοσίας του AX, πριν και όχι μετά την αναερόβια χώνευση, όπως συνηθίζεται γενικά διεθνώς σήμερα, θα επέτρεπε την κατά πολύ ευκολότερη διαδικασία λειτουργίας της όλης μονάδας, χωρίς τον κίνδυνο εμφράξεων, με μειωμένη κατανάλωση ενέργειας σε

αντλίες και αναδεύσεις και ελάχιστη δημιουργία ιλύος και επιπλέουσας κρούστας μέσα στον ΑΧ. Επί πλέον, τα πυκνά εκχυλίσματα είναι σημαντικά μικρότερου όγκου, από τα αραιά εκχυλίσματα παρόμοιων υλικών χωρίς μηχανικό διαχωρισμό, όπως εφαρμόζονται κατά πάγια τακτική στην πράξη διεθνώς, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για την οικονομικότητα της απαιτούμενης περιβαλλοντικής διαχείρισης των τελικών υγρών εκροών, τον ευκολότερο χειρισμό του περιεχομένου του και την επιμήκυνση του χρόνου που απαιτείται για άδειασμα και καθαρισμό του. Τέλος είναι δυνατή η μεταφορά στη μονάδα πυκνών α' υλών, άρα μειωμένου όγκου, με σημαντικά μειωμένο κόστος μεταφοράς και την παραγωγή μειωμένης ποσότητας υγρών εκροής, για περαιτέρω διαχείριση (Lo et al., 1983; Møller et al., 2004; Kaparaju and Rintala, 2008; Hjorth et al., 2010).

Προς την κατεύθυνση της αξιοποίησης πυκνών ως άνω εκχυλισμάτων πτηνο-κτηνοτροφικών αποβλήτων για την παραγωγή βιοαερίου μετά από ανάμιξή τους με άλλα υλικά ή απόβλητα πλούσια σε οργανικό άνθρακα (αυξημένο δυναμικό παραγωγής βιοαερίου) κινήθηκε ερευνητικά το Εργαστήριο Γεωργικών Κατασκευών του ΓΠΑ τα τελευταία χρόνια, στα πλαίσια του κύκλου των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών σπουδών του Τμήματος ΑΦΠ & ΓΜ του ΓΠΑ, χρησιμοποιώντας σειρά εργαστηριακών ΑΧ.

Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής εντάσσεται και η παρούσα εργασία, που αφορά σε μίγματα πυκνών υδατικών εκχυλισμάτων ελαιοπυρηνολύματος 2φασικών ελαιοτριβείων και απόβλητων πτηνοτροφείου αυγοπαραγωγής, με χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων των πτυχιακών μελετών των γεωπόνων Εύας Γκεσούλη & Ελένης Βασταρούχα.

Στόχοι της εργασίας ήταν: (i) Να προσδιοριστεί η τιμή της ογκομετρικής οργανικής φόρτισης (ΟΟΦ) που μεγιστοποιεί την ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου (ΟΠΒ/ΟΠΜ) και να συγκριθεί με εκείνη, που ελαχιστοποιεί το ρυπαντικό φορτίο οργανικής προέλευσης των υγρών εκροής του ΑΧ (τιμές BOD_5 , COD, ΠΣ) και (ii) Να διερευνηθεί η επίπτωση των δύο τιμών ΟΟΦ στη διαχείριση των υγρών εκροών.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τα πυκνά υδατικά εκχυλίσματα προέκυψαν από την εφαρμογή μηχανικού διαχωρισμού, σε διαχωριστή τύπου κοχλία συμπίεσης τρίτης γενιάς σε αραιωμένα με νερό (1:1 κατ' όγκον περίπου) στερεά απόβλητα πτηνοτροφείου αυγοπαραγωγής και 2φασικού ελαιοτριβείου. Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν 4 μεταλλικοί ανοξείδωτοι 24λιτροι κυλινδρικοί αναερόβιοι χωνευτήρες σταθερού όγκου υγρών 19 L ο καθένας. Η τροφοδοσία των χωνευτήρων γινόταν σε 48ωρη βάση για λόγους πρακτικούς με κατάλληλα μίγματα των δύο ως άνω πυκνών εκχυλισμάτων, η σύνθεση και η ποσότητα των οποίων μεταβαλλόταν ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος. Τυπικά κάθε χωνευτήρας χαρακτηρίζόταν, για λόγους ευκολίας από ένα τυπικό σταθερό αρχικό υδραυλικό χρόνο παραμονής (ΤΥΧΠ). Οι τιμές αυτές ήταν 16, 21, 25 και 32 ημέρες, μία για κάθε χωνευτήρα.

Στη διάρκεια του πειράματος γινόταν διόρθωση του ΤΥΧΠ, ανάλογα με την περιεκτικότητα του κάθε μίγματος τροφοδοσίας σε πτητικά στερεά, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή η προκαθορισμένη τιμή ογκομετρικής οργανικής φόρτισης (ΟΟΦ) σε κάθε χωνευτήρα. Λόγω της διόρθωσης αυτής, ο αρχικός ΤΥΧΠ μετατρεπόταν σε πραγματικό υδραυλικό χρόνο παραμονής (ΠΥΧΠ). Το ύψος της 48ωρης τροφοδοσίας των χωνευτήρων βασιζόταν σε μια εκ των προτέρων καθορισμένη τιμή ΟΟΦ, ίσης με $2,29 \text{ kg } \text{ΠΣ}/\text{m}^3$ ωφχων για τον χωνευτήρα με ΤΥΧΠ = 16 ημέρες, 1,75 για τον ΤΥΧΠ = 21 ημέρες, 1,46 για τον ΤΥΧΠ= 25 ημέρες και 1,13 για τον ΤΥΧΠ = 32 ημέρες. Οι ως άνω τιμές ΟΟΦ προέκυψαν αναλογικά από την τιμή 1,46 του χωνευτήρα με ΤΥΧΠ = 25 ημέρες, που ήταν ο καλύτερος στην παραγωγή βιοαερίου σε προ-

ηγούμενη ερευνητική εργασία του Εργαστηρίου Γεωργικών Κατασκευών ως εξής : $(25/16) \times 1,46 = 2,29$, $(25/21) \times 1,46 = 1,75$ κ.ο.κ. (Σπυρούδη κ.ά., 2013).

Το πείραμα διεξήχθη σε 4 φάσεις. Σε κάθε φάση, ο λόγος πτητικών στερεών των 2 α' υλών ($\Lambda\P\Sigma = \Pi\Sigma_1/\Pi\Sigma_2$), ο TYXΠ και η ΟΟΦ διατηρούνταν σταθεροί, ενώ καταγραφόταν, σε 48ωρη βάση, η ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου (ΟΠΒ/ΟΠΜ), το pH, η ταχ και \min θερμοκρασία των υγρών κάθε χωνευτήρα και του περιβάλλοντα αέρα ($T_{υγρών}, T_{αέρα}$). Επί πλέον κάθε 4 ημέρες προσδιορίζονταν τα ολικά και πτητικά στερεά (ΟΣ, ΠΣ) των πυκνών εκχυλισμάτων των αποβλήτων πτηνοτροφείου και 2φασικού ελαιοτριβείου και στη συνέχεια διορθώνονταν οι δόσεις τροφοδοσίας, έτσι ώστε να διατηρούνται η ΟΟΦ και ο λόγος $\Lambda\P\Sigma$ σταθεροί στο επιθυμητό επίπεδο. Το τέλος κάθε φάσης καθοριζότανε από την σχετική σταθεροποίηση των τιμών ΟΠΒ και pH. Μετά το τέλος αυτό προσδιορίζονταν τα ΟΣ, ΠΣ, BOD_5 και COD των υγρών εκροής κάθε χωνευτήρα, καθώς η περιεκτικότητα σε μεθάνιο του βιοαερίου (3 επαναλήψεις). Στη συνέχεια υπολογιζόταν το ποσοστό ελάττωσης του οργανικού φορτίου με βάση τις αρχικές και τελικές τιμές ΠΣ, BOD_5 και COD.

Τα πυκνά εκχυλίσματα στερεών αποβλήτων πτηνοτροφείου και 2φασικού ελαιοτριβείου (ελαιοπυρηνολύματος) προέρχονταν από πτηνοτροφική μονάδα αυγοπαραγωγής στη περιοχή των Μεγάρων - Αλεποχωρίου, που διέθετε τον κατάλληλο μηχανικό διαχωριστή. Το ελαιοπυρηνόλυμα μεταφέρονταν στο πτηνοτροφείο για μηχανικό διαχωρισμό από 2φασικό ελαιοτριβείο των Μεγάρων.

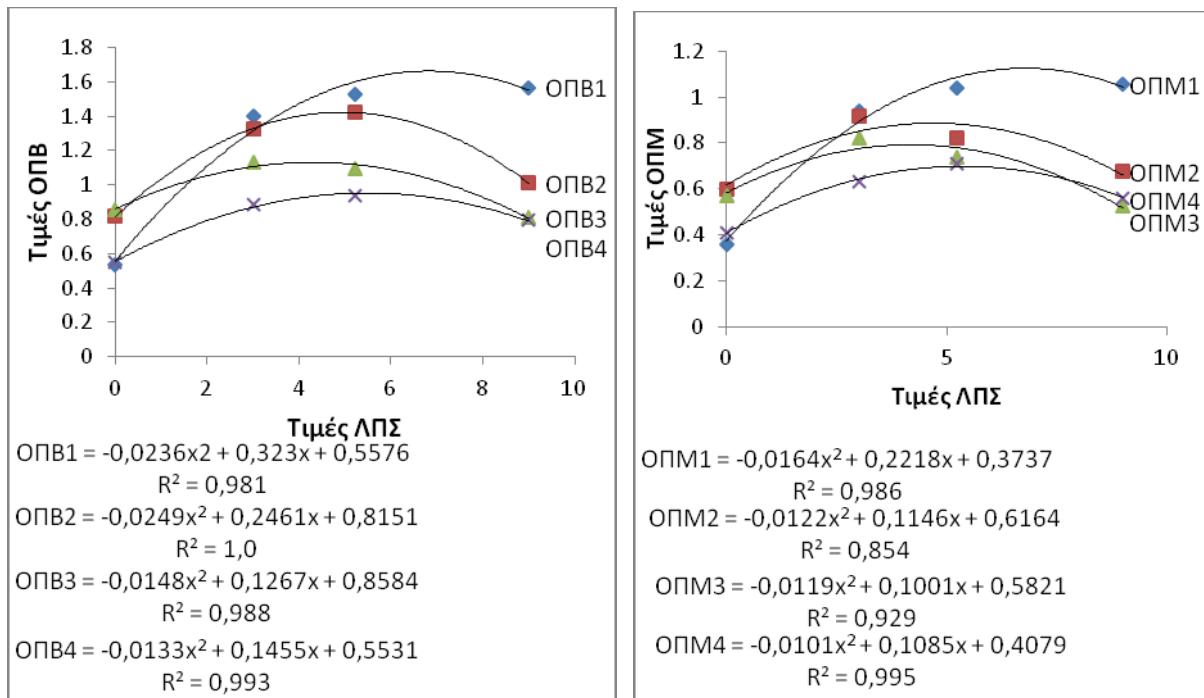
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 1 κατά φάση. Στο διάγραμμα 1 συσχετίζονται οι τιμές των $\Lambda\P\Sigma$ με εκείνες της ΟΠΒ/ΟΠΜ με σταθερό TYXΠ και ΟΟΦ σε κάθε φάση. Για κάθε διάγραμμα προσδιορίζονταν, με την βοήθεια της α' παραγάγου των πολυωνυμικών σχέσεων $2^{\text{ου}}$ βαθμού που προέκυψαν, οι ορτικές τιμές $\Lambda\P\Sigma'$ για τις οποίες μεγιστοποιούνταν οι τιμές ΟΠΒ/ΟΠΜ.

Στον Πίνακα 2 παρατίθενται οι ορτικές τιμές $\Lambda\P\Sigma'$, οι μέγιστες τιμές ΟΠΒ'/ΟΠΜ', οι τιμές TYXΠ, καθώς και τα ποσοστά μείωσης του οργανικού φορτίου ρύπανσης των υγρών εκροής ($\Delta\P\Sigma$, ΔBOD_5 , ΔCOD) όλων των φάσεων. Οι ως άνω παράμετροι συσχετίζονται με την ΟΟΦ στο διάγραμμα 2.

Πίνακας 1. Πειραματικά αποτελέσματα κατά φάση

1η ΦΑΣΗ:			2η ΦΑΣΗ:			3η ΦΑΣΗ:			4η ΦΑΣΗ:		
ΛΠΣ	ΟΠΒ1	ΟΠΜ1	ΛΠΣ	ΟΠΒ2	ΟΠΜ2	ΛΠΣ	ΟΠΒ3	ΟΠΜ3	ΛΠΣ	ΟΠΒ4	ΟΠΜ4
0	0,534	0,36	0	0,816	0,597	0	0,852	0,569	0	0,548	0,411
3	1,397	0,94	3	1,326	0,919	3	1,128	0,821	3	0,888	0,631
5	1,525	1,042	5	1,423	0,82	5	1,097	0,737	5	0,935	0,708
9	1,568	1,054	9	1,01	0,674	9	0,808	0,525	9	0,792	0,561

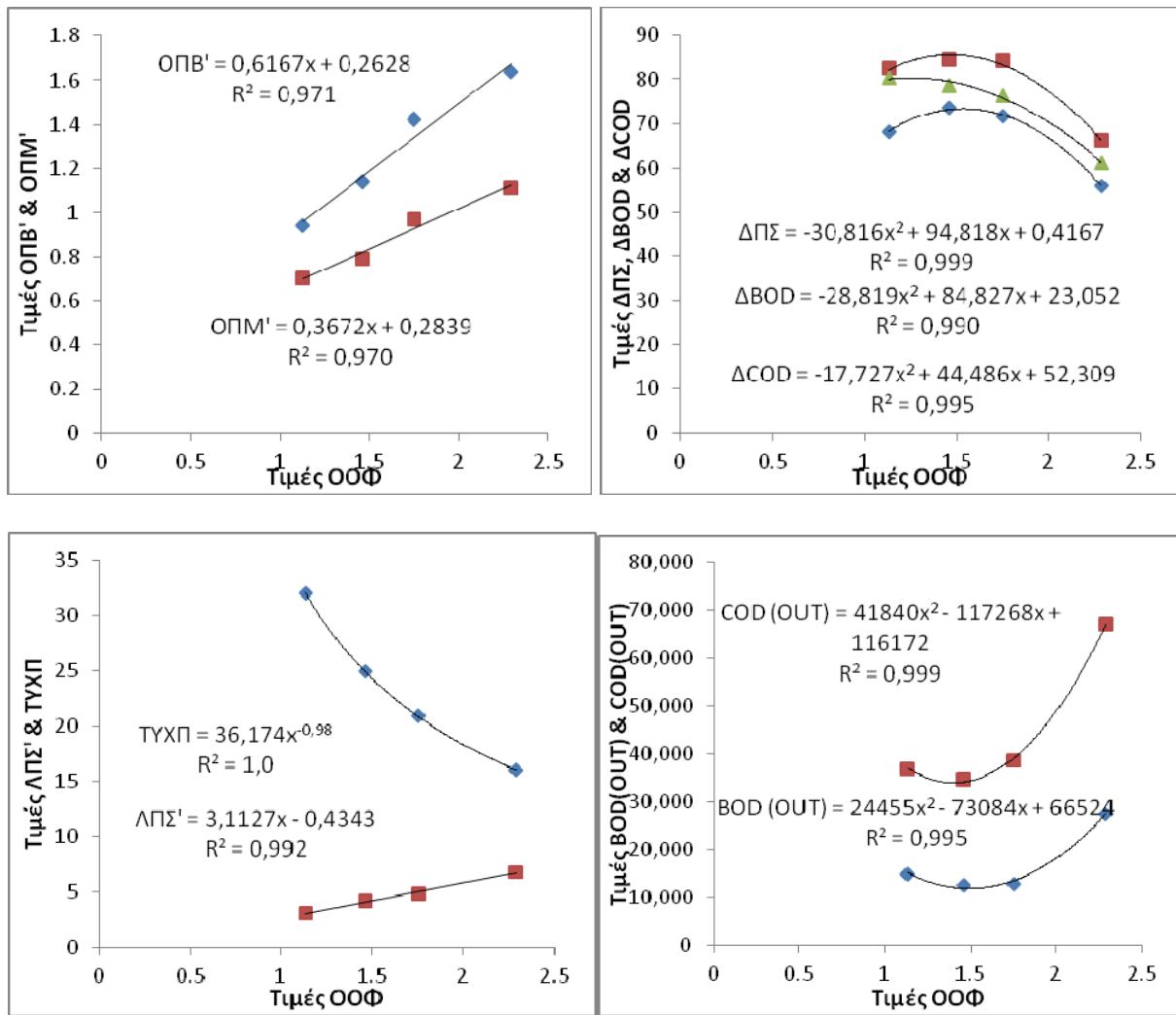


Διάγραμμα 1. Συσχέτιση ΛΠΣ με ΟΠΒ/ΟΠΜ, με σταθερό ΤΥΧΠ και ΟΟΦ σε κάθε φάση.

Πίνακας 2. Optimum τιμές ΛΠΣ', οι μέγιστες τιμές ΟΠΒ/ΟΠΜ, οι τιμές ΤΥΧΠ και τα ποσοστά μείωσης του οργανικού φορτίου ρύπανσης των υγρών εκροής ($\Delta \text{ΠΣ}$, ΔBOD_5 , ΔCOD)

ΟΟΦ	ΛΠΣ'	ΤΥΧΠ	ΟΠΒ'	ΟΠΜ'	$\Delta \text{ΠΣ}$	ΔBOD	ΔCOD	BOD (OUT)	COD (OUT)
2,29	6,76	16	1,64	1,11	56	66	61,1	27.508	67.137
1,75	4,82	21	1,42	0,97	71,7	84,2	76,5	12.993	38.574
1,46	4,24	25	1,14	0,79	73,5	84,3	78,7	12.598	34.774
1,13	3,08	32	0,94	0,7	68,1	82,5	80,2	14.950	36.874

Από το διάγραμμα 2 προκύπτει πως η παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου αυξάνεται γραμμικά με την ΟΟΦ, γεγονός που υποδηλώνει πως υπάρχουν ακόμα περιθώρια αύξησης της παραγωγής και πέραν των ορίων του παρόντος πειράματος, μέχρι το διάγραμμα να αρχίσει να 'κυρτώνει', οπότε εκεί οριοθετείται και η πραγματική μέγιστη τιμή των ΟΠΒ/ΟΠΜ (Δρούγα κ.ά., 2011). Συνεπώς ως μέγιστη παραγωγή βιοαερίου, σύμφωνα με τα στοιχεία του παρόντος πειράματος, μπορεί με ασφάλεια να θεωρηθεί η τιμή ΟΟΦ = 2,5 kg ΠΣ/m³χων-ημέρα (πολύ κοντά στην πειραματική τιμή των 2,29 kg ΠΣ/m³χων-ημέρα). Η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου για την τιμή αυτή ΟΟΦ, υπολογίζεται με τη βοήθεια των αντίστοιχων γραμμικών σχέσεων σε 1,80 Nm³ BIO/m³χων-ημέρα και 1,20 Nm³ CH₄/m³χων-ημέρα. Για να ληφθεί όμως αυτή η παραγωγή δεν αρκεί μόνο η κατάλληλη τιμή ΟΟΦ, αλλά συγχρόνως και οι αντίστοιχες τιμές των προαναφερθεισών παραμέτρων (ΛΠΣ' και ΤΥΧΠ'). Οι παράμετροι αυτές και οι τιμές τους, με βάση τις σχέσεις του διαγράμματος 2 παρατίθενται στον Πίνακα 3.



Διάγραμμα 2. Συσχέτιση της ΟΟΦ με τις ορτικές ΑΠΣ', τις μέγιστες τιμές ΟΠΒ'/ΟΠΜ', τις τιμές ΤΥΧΠ, και τα ποσοστά μείωσης του οργανικού φορτίου ρύπανσης των υγρών εκροής ($\Delta\text{ΠΣ}$, $\Delta\text{ΒΟΔ}_5$, ΔCOD) όλων των φάσεων.

Πίνακας 3. Σύγκριση τιμών των παραμέτρων παραγωγής βιοαερίου/μεθανίου για διαφορετικές τιμές ΟΟΦ.

Περίπτωση 1 ^η : για ταχύ παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου				
ΟΟΦ'	ΟΠΒ'	ΟΠΜ'	ΤΥΧΠ	ΑΠΣ'
(kg ΠΣ/m ³ χων-ημ)	(Nm ³ / m ³ χων-ημ)	(Nm ³ / m ³ χων-ημ)	(ημέρες)	
2,50	1,80	1,20	15	7,3/1
ΠΥΧΠ(ημέρες)	ΔΠΣ	ΔΒΟΔ ₅	ΔCOD	
38	-45%	-53%	-55%	

Περίπτωση 2 ^η : για ταχύ ελάττωση οργανικού φορτίου ρύπανσης				
ΟΟΦ'	ΟΠΒ'	ΟΠΜ'	ΤΥΧΠ	ΑΠΣ'
(kg ΠΣ/m ³ χων-ημ)	(Nm ³ / m ³ χων-ημ)	(Nm ³ / m ³ χων-ημ)	(ημέρες)	
1,44	1,15	0,81	25	4/1
ΠΥΧΠ(ημέρες)	ΔΠΣ	ΔΒΟΔ ₅	ΔCOD	
66	-73%	-80%	-85%	

Από το ίδιο διάγραμμα 2 προκύπτει επίσης πως η μέγιστη ελάττωση οργανικού φορτίου στα υγρά εκροής προκύπτει στην μέση τιμή ΟΟΦ = 1,44 kg ΠΣ/ $m^3_{χων}$ -ημέρα, 42% περίπου μικρότερη εκείνης για την ταχ παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου. Οι τιμές των παραμέτρων σχεδιασμού στην περίπτωση αυτή παίρνουν τις αντίστοιχες τιμές (Πίνακας 3).

Από τα αποτελέσματα προκύπτει, πως φαίνεται να υπάρχει μια περιοχή τιμών ΟΟΦ, στην τροφοδοσία των ΑΧ, διαφορετική εκείνης της ταχ παραγωγής βιοαερίου/μεθανίου, η οποία επιτρέπει την μεγιστοποίηση της ελάττωσης του οργανικού φορτίου ρύπανσης στα υγρά εκροής. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση αναλογικά του μεγέθους και κατ'επέκταση το κόστους των απαιτούμενων εγκαταστάσεων για την περαιτέρω διαχείρισή τους, ώστε να καταστούν κατάλληλα για την ασφαλή (περιβαλλοντικά) διάθεσή τους στους προβλεπόμενους εδαφικούς αποδέκτες.

Συνεπώς θα πρέπει να επιλέγεται εξ αρχής το επίπεδο τιμών ΟΟΦ, στο οποίο θα επιδιωχθεί να λειτουργεί ένας αναερόβιος χωνευτήρας, ώστε να μην επηρεάζει αρνητικά το περιβάλλον με τα υγρά εκροής του και παράλληλα να παράγει ικανοποιητική ποσότητα βιοαερίου/μεθανίου, που να εξασφαλίζει κέρδη στον επενδυτή. Ανάλογα με τη θέση εγκατάστασης του αναερόβιου χωνευτήρα, μέσα ή έξω από κτηνοτροφική μονάδα και τις απαιτήσεις της σχετικής νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος θα επιλέγεται η καλύτερη δυνατή περιοχή τιμών ΟΟΦ λειτουργίας μιας εγκατάστασης παραγωγής βιοαερίου/μεθανίου (μεταξύ 1,44 και 2,50 kg ΠΣ/ $m^3_{χων}$ -ημέρα στην παρούσα περίπτωση).

Για να φανεί η σημασία της ορθής επιλογής της ΟΟΦ, παρατίθεται ο Πίνακας 4, όπου φαίνονται τα μεγέθη των απαιτούμενων εγκαταστάσεων παραγωγής βιοαερίου/μεθανίου και διαχείρισης των υγρών εκροών (με τα δεδομένα της παρούσας εργασίας) για 4 τιμές ΟΟΦ (1,44, 1,70, 2,00 και 2,50 kg ΠΣ/ $m^3_{χων}$ -ημέρα) και συμπαραγωγή ηλεκτρικής-θερμικής ενέργειας ηλεκτρικής ισχύος 500 kW. Προτείνεται η επιλογή ΟΟΦ' = 1,70, με ΛΠΣ' = 4,9/1, ΤΥΧΠ' = 21,5 ημ, ΟΠΒ = 1,31 (Διαγ. 1 & 2).

Πίνακας 4. Τυπικά μεγέθη των απαιτούμενων εγκαταστάσεων για 4 τιμές ΟΟΦ & ισχύ 500kW

ΟΟΦ	1,44	1,70	2,00	2,50
Σύνολο μίγματος τροφοδοσίας ΑΧ (χωρίς την αραίωση) (t/ημ)	28	29	31	33
$V_{χων}$ (m^3)	4.350	3.900	3.470	2.940
Παροχή υγρών εισόδου στην ΑΔΕΝΙΤ (t/ημ)	40	41	43	45
$V_{ΑΔΕΝΙΤ}$ (m^3)	1.000	1.150	1.700	3.500
kW _{αερισμού}	75	85	125	260
$V_{ΑΧΑΔ}$ (m^3)	8.500	8.900	9.400	10.500
BOD _{5 OUT} (από ΑΧ)(mg/L)	12.000	13.000	18.200	36.700
%μείωση BOD ₅ (στον ΑΧ)	80	77	70	53
Τελική τιμή BOD ₅ στα υγρά εκροής της ΑΧΑΔ (mg/L)	600	680	900	1.850
Ολικό άζωτο στα υγρά εξόδου (TKN)(mg/L)	5.200	5.000	4.800	4.600
Ετήσια ποσότητα υγρών ΑΧΑΔ για εδαφική διάθεση (m^3)	12.800	13.000	13.300	14.000
Απαιτούμενη εδαφική έκταση για τη διάθεση των ετήσιων υγρών της ΑΧΑΔ για λίτανση (25kg/στρ) (στρέμματα)	132	129	127	129
Απαιτούμενη έκταση εδαφικού - φυτικού φίλτρου ανά-πτυξης αυτοφυών (25kg/στρ), (στρέμματα)	53	52	51	52
Απαιτούμενη εδαφική έκταση για τη διάθεση των ετήσιων υγρών της ΑΧΑΔ για λίτανση (17kg/στρ) (στρέμματα)	195	189	186	189
Απαιτούμενη έκταση εδαφικού - φυτικού φίλτρου ανά-πτυξης αυτοφυών (17kg/στρ), (στρέμματα)	78	76	75	75

Οι τυπικές εγκαταστάσεις διαχείρισης των υγρών εκροών, που προτείνονται από το Εργαστήριο Γεωργικών Κατασκευών του ΓΠΑ είναι: (i) μια αερόβια δεξαμενή νιτροποίησης – απόσμησης και (ii) μια ανοιχτή χωμάτινη αναερόβια δεξαμενή (με επενδυμένα τοιχώματα και πυθμένα με κατάλληλα πλαστικά φύλλα) αποθήκευσης – απονιτροποίησης των υγρών εκροών για τουλάχιστο 120 ημέρες, πριν γίνει δυνατή η διάθεσή τους στους κατάλληλους εδαφικούς αποδέκτες την θερμή και ξηρή περίοδο του έτους.

Το γενικό συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από την εργασία αυτή είναι πως η οικονομικότητα παραγωγής βιοαερίου δεν συμβαδίζει αναγκαστικά με την προστασία του περιβάλλοντος, λόγω της ανάγκης πρόσθετης επεξεργασίας των υγρών εκροής και μάλιστα τόσο ισχυρότερης, άρα και δαπανηρότερης, όσο μεγαλύτερες τιμές ΟΟΦ εφαρμόζονται. Στην παρούσα περίπτωση μάλιστα, η πρόσθετη επεξεργασία των υγρών εκροής στις άνω εγκαταστάσεις δεν επαρκεί για τη μείωση της BOD_5 κάτω από 1.200 mg/L (Υ1β2000/96) και τα υγρά εξέρχονται με τιμή 1.850 mg/L (περίπτωση ταχ βιοαερίου), ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο στην περίπτωση της ΟΟΦ για τιν οργανικό φορτίο των υγρών εκροής. Συνεπώς η επιλογή εφαρμογής της ταχ τιμής ΟΟΦ = 2,5 kg ΠΣ/ $m^3_{\text{χων}}$ -ημέρα, θα επιτρέψει από τη μια, ένα τιν μέγεθος AX, αλλά από την άλλη, ένα ταχ μέγεθος εγκατάστασης αερόβιας επεξεργασίας – νιτροποίησης των υγρών εκροής. Συνεπώς θα πρέπει να εφαρμόζεται εκείνη η τιμή ΟΟΦ τελικά, η οποία επιτρέπει την ελάχιστη δαπάνη κατασκευής και λειτουργίας του συνόλου των απαιτούμενων εγκαταστάσεων, τόσο για ικανοποιητική παραγωγή βιοαερίου, όσο και για επαρκή, σύμφωνα το νόμο, επεξεργασία και διάθεση των υγρών εκροής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D.J., Plugge, C.M., Stams, A.J.M. 2011. Biomethanation and its potential. in: *Methods Enzymol.*, (Eds.) C.R. Amy, W.R. Stephen, Vol. Volume 494, Academic Press, pp. 327-351.
- Deublein, D., Steinhauser, A. 2010. *Biogas from waste and renewable resources: An Introduction. Second ed.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Δρούγα Μ., Μάρκου Γ., Γεωργακάκης Δ., 2011. Μοντέλα παραγωγής μεθανίου για υγρά μηχανικού διαχωρισμού κτηνοτροφικών αποβλήτων και μιγμάτων τους με τυρόγαλα. Πρακτικά 7^{ου} Εθνικού Συνεδρίου Ε.Γ.Μ.Ε., Αθήνα, Εν.6, 26-33.
- EurObserve'ER. 2012. *Biogas Barometer. Biogas electricity production growth in 2011.* www.eurobserv-er.org/pdf/baro212biogas.pdf, Last retrieved 4/10/2014.
- Hjorth, M., Christensen, K.V., Christensen, M.L., Sommer, S.G. 2010. *Solid–liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review.* Agron. Sustain. Dev., 30, 153-180.
- Kaparaju, P.L.N., Rintala, J.A. 2008. *Effects of solid-liquid separation on recovering residual methane and nitrogen from digested dairy cow manure.* Bioresour. Technol., 99, 120-127.
- Lo, K.V., Bulley, N.R., Liao, P.H., Whitehead, A.J. 1983. *The effect of solids-separation pretreatment on biogas production from dairy manure.* Agricultural Wastes, 8, 155-165.
- Møller, H.B., Sommer, S.G., Ahrling, B.K. 2004. *Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure.* Biomass Bioenergy, 26, 485-495.
- Weiland, P. 2010. *Biogas production: current state and perspectives.* Appl. Microbiol. Biotechnol., 85, 849-860.
- Σπυρούδη Α., Γεωργακάκης Δ., Θοδωρή Μ., 2013. Παραγωγή βιοαερίου με εκχύλισμα ημικομποστοποιημένων στερεών αποβλήτων πτηνοτροφείου αυγοπαραγωγής. Πρακτικά 8^{ου} Εθνικού Συνεδρίου Ε.Γ.Μ.Ε., Βόλος, 321-325.

ΒΙΟΡΟΦΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΣΕ ΞΗΡΗ ΒΙΟΜΑΖΑ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΜΕ $Ca(OH)_2$

Δ. Μητρόγιαννης^{1,✉}, Γ. Μάρκου^{1,2}

¹Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων & Γεωργικής Μηχανικής,
Ιερά Οδός 75, 11855 Αθήνα, ✉ mitrogiandimi@yahoo.gr

²Ελληνικός Γεωργικός Οργανισμός «Δήμητρα», Ινστιτούτο Εδαφούδατικών Πόρων,
Τμήμα Γεωργικής Μηχανικής, Δημοκρατίας 61, 13561, Αγ. Ανάργυροι, Αθήνα

Περίληψη

Η αυξημένη συγκέντρωση του φωσφόρου (P) σε επιφανειακά ύδατα προκαλεί ευτροφισμό. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η προεπεξεργασία ξηρής βιομάζας του κοινού καλαμιού *Phragmites* sp. με $Ca(OH)_2$ με σκοπό την αύξηση της ροφητικής ικανότητας για ορθοφωσφορικά ανιόντα. Η προεπεξεργασία προκάλεσε αύξηση του ισοηλεκτρικού σημείου (pH_{pzc}) της επιφάνειας του βιοροφητή και αύξηση της ροφητικής ικανότητας. Η διεργασία της ρόφησης περιγράφηκε καλά από το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης και την ισόθερμη Langmuir.

Λέξεις κλειδιά: Βιορόφηση, Ορθοφωσφορικά, Βιομάζα, Ισόθερμες

BIOSORPTION OF PHOSPHATE FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON TO $Ca(OH)_2$ -PRETREATED DRY BIOMASS

D. Mitrogiannis^{1,✉}, G. Markou^{1,2}

¹Department of Natural Resources Management and Agricultural Engineering,
Agricultural University of Athens, Iera Odos 75, 11855 Athens, Greece, ✉ mitrogiandimi@yahoo.gr

²Department of Agricultural Engineering, Institute of Soil and Water Resources,
Hellenic Agricultural Organization-Demeter, Leoforos Dimokratias 61, 13561, Athens, Greece

Abstract

The excessive concentration of phosphorus (P) in surface water bodies causes eutrophication. In the present work, the pretreatment of dry biomass of common reed *Phragmites* sp. with $Ca(OH)_2$ was studied in order to enhance the phosphate biosorption capacity. The pretreatment resulted to an increase of point of zero charge (pH_{pzc}) of biosorbent surface and an increase of biosorption capacity. The biosorption process was well described by the pseudo-second order kinetic model and Langmuir isotherm.

Key words: Biosorption, Orthophosphate, Biomass, Isotherms

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο φώσφορος (P) αποτελεί ένα από τα κύρια θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών, το οποίο εφαρμόζεται στα εδάφη με τη μορφή φωσφορικών λιπασμάτων. Ωστόσο, η αυξημένη παρουσία του P σε επιφανειακά υδατικά συστήματα προκαλεί ευτροφισμό λόγω άνθισης μικροφυκών (Loganathan et al., 2013). Η βιορόφηση ορθοφωσφορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα ή υγρά απόβλητα χρησιμοποιώντας φυτική βιομάζα ως ροφητή παρουσιάζει περιβαλλοντικό και οικονομικό ενδιαφέρον (Nguyen et al., 2014). Η φορτωμένη με φωσφορικά βιομάζα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως λίπασμα και βελτιωτικό εδάφους. Γενικά, τα γεωργικά απόβλητα και παραπροϊόντα παρουσιάζουν πολύ χαμηλή ροφητική ικανότητα για φωσφορικά λόγω της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας της βιομάζας (Nguyen et al., 2014). Για να φορτιστεί θετικά η επιφάνεια ενός βιοροφητή απαιτείται χημική επεξεργασία της βιομάζας. Το μειονέκτημα προηγούμενων ερευνών που εφάρμοσαν χημική τροποποίηση βιομάζας για ρόφηση φωσφορικών, ήταν η χρήση σχετικά ακριβών αντιδραστηρίων με πιθανές αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Nguyen et al., 2014).

Στην παρούσα μελέτη, διερευνήθηκε για πρώτη φορά η προεπεξεργασία ξηρής βιομάζας με Ca(OH)_2 με σκοπό την αύξηση της ροφητικής ικανότητας για ορθοφωσφορικά ανιόντα. Ως βιομάζα μοντέλο χρησιμοποιήθηκαν ξηρά φύλλα του κοινού καλαμιού *Phragmites* sp. (οικογένεια Poaceae). Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής, της αρχικής συγκέντρωσης του P, της δόσης του βιοροφητή και της θερμοκρασίας στην αφαίρεση P από υδατικά διαλύματα.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Συλλογή και επεξεργασία του βιοροφητή

Χλωρά φύλλα του *Phragmites* sp. συλλέχθηκαν από ρεματιά σε προάστιο της Αθήνας (Χαλάνδρι) και αρχικά τεμαχίστηκαν με φαλίδι. Στη συνέχεια ξηράνθηκαν στους 70 °C για 24 ώρες, αλέστηκαν σε εργαστηριακό μύλο, και πέρασαν από κόσκινο με μέγεθος πόρων 500 μμ. Η χημική προεπεξεργασία της βιομάζας πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας 50 g αλεσμένων, ξηρών φύλλων σε διάλυμα 1 mol/L Ca(OH)_2 . Το διάλυμα παρέμεινε για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την προεπεξεργασία, η βιομάζα πλύθηκε αρκετές φορές με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στους 70 °C για 24 ώρες.

2.2. Δοκιμές βιορόφησης

Τα πειράματα ρόφησης φωσφορικών πραγματοποιήθηκαν σε διεργασία διαλείποντος έργου (batch), τοποθετώντας συγκεκριμένη ποσότητα βιομάζας και 50 mL υδατικό διάλυμα φωσφορικών (KH_2PO_4) σε πλαστικό δοχείο χωρητικότητας 100 mL. Τα δοχεία αναδεύτηκαν σε οριζόντιο αναδευτήρα στις 200 rpm, ο οποίος τοποθετήθηκε σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 7,0 πριν την προσθήκη του ροφητή με αραιά ή πυκνά διαλύματα NaOH και HCl . Η κινητική της ρόφησης στους 25 °C και η επίδραση της θερμοκρασίας στη ροφητική ικανότητα της βιομάζας μελετήθηκαν σε διάλυμα με αρχική συγκέντρωση P 100 mg/L, δόση ροφητή 4 g/L και pH 7,0. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του P στη ροφητική ικανότητα της βιομάζας μελετήθηκε στους 25 °C για πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις P (12,5-200 mg/L) και δόση ροφητή 4 g/L. Όλες οι σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν και εδώ παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Η ροφητική ικανότητα της βιομάζας για φώσφορο στην κατάσταση ισορροπίας, q_e (mg/g), και σε χρόνο t , q_t (mg/g), υπολογίστηκε με βάση τις σχέσεις (1) και (2).

$$q_e = (C_0 - C_e) / C_s \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) / C_s \quad (2)$$

όπου C_0 (mg/L) είναι η αρχική συγκέντρωση του P, C_e (mg/L) και C_t (mg/L) η συγκέντρωση του P στην κατάσταση ισορροπίας και σε χρόνο t (min) αντίστοιχα, και C_s (g/L) η συγκέντρωση του ροφητή (βιομάζα) στο διάλυμα.

2.3. Αναλυτικές μέθοδοι

Η υπολειμματική συγκέντρωση του P στο διάλυμα ρόφησης μετρήθηκε σε φασματοφωτόμετρο UV-vis (Dr Lange Cadas 50, Germany) σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξείου (APHA, 1995). Για το σκοπό αυτό, συλλέχθηκαν δείγματα 50 μL από το διάλυμα ρόφησης τα οποία αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό πριν τη μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο. Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. Η μορφολογία της επιφάνειας της ανεπεξέργαστης, επεξεργασμένης και φορτωμένης με P βιομάζας του *Phragmites* sp. εξετάστηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM, JEOL JSM 6360).

Το ισοηλεκτρικό σημείο ή αλλιώς το «σημείο μηδενικής φόρτισης» (pH_{pzC}) της επιφάνειας του βιοροφητή προσδιορίστηκε τοποθετώντας 5 g/L ανεπεξέργαστης και επεξεργασμένης βιομάζας σε 50 mL διαλύματος 0,1 M NaCl με αρχική τιμή pH 4, 6, 8 και 10. Τα διαλύματα αναδεύθηκαν για 24 ώρες, και στο τέλος μετρήθηκε η μεταβολή του pH. Το pH_{pzC} προσδιορίστηκε από το σημείο τομής της καμπύλης του τελικού pH με την καμπύλη του αρχικού pH (Mitrogiannis et al., 2015).

2.4. Μαθηματικά μοντέλα

Τα χρονικά δεδομένα της κινητικής αξιολογήθηκαν με τα μοντέλα κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren και ψευδο-δεύτερης τάξης των Ho και McKay, τα οποία περιγράφονται από τις σχέσεις (3) και (4) αντίστοιχα (Kumar & Gaur, 2011).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

όπου k_1 (1/min) και k_2 (g/mg min) είναι η σταθερά του ρυθμού ρόφησης ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, αντίστοιχα.

Τα δεδομένα στην κατάσταση ισορροπίας (24 h) αξιολογήθηκαν με τις ισόθερμες Langmuir και Freundlich, οι οποίες περιγράφονται από τις σχέσεις (5) και (6) αντίστοιχα (Benyoucef & Amrani, 2011).

$$1/q_e = 1/q_m + 1/(b q_m C_e) \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

όπου q_m (mg/g) είναι η μέγιστη ροφητική ικανότητα σε μοναδιαία στιβάδα της επιφάνειας του ροφητή, b (L/mg) η σταθερά της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια σύνδεσης, K_F [(mg/g)(L/mg) $^{-1/n}$] η σταθερά της ισόθερμης Freundlich που αντιπροσωπεύει την ικανότητα ρόφησης, και n αδιάστατος παράγοντας που σχετίζεται με την ένταση της ρόφησης και την ετερογένεια της επιφάνειας.

Η σταθερά b χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του αδιάστατου συντελεστή διαχωρισμού R_L , σύμφωνα με την σχέση (7).

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (7)$$

Η καλή περιγραφή των πειραματικών δεδομένων από τα μοντέλα των ισόθερμων ρόφησης αξιολογήθηκε με βάση: α) το συντελεστή προσδιορισμού (R^2) για τα γραμμικά δεδομένα (γραμμική παλινδρόμηση), και β) τη συνάρτηση σύνθετου κλασματικού σφάλματος (CFEF) η οποία εκφράζεται από την σχέση (8) (Mitrogiannis et al., 2015).

$$CFEF = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \right] \quad (8)$$

όπου $q_{e,exp}$ και $q_{e,cal}$ είναι η πειραματική και η προβλεπόμενη με βάση το μοντέλο τιμή του q_e (mg/g) αντίστοιχα, και η ο αριθμός των πειραματικών δειγμάτων.

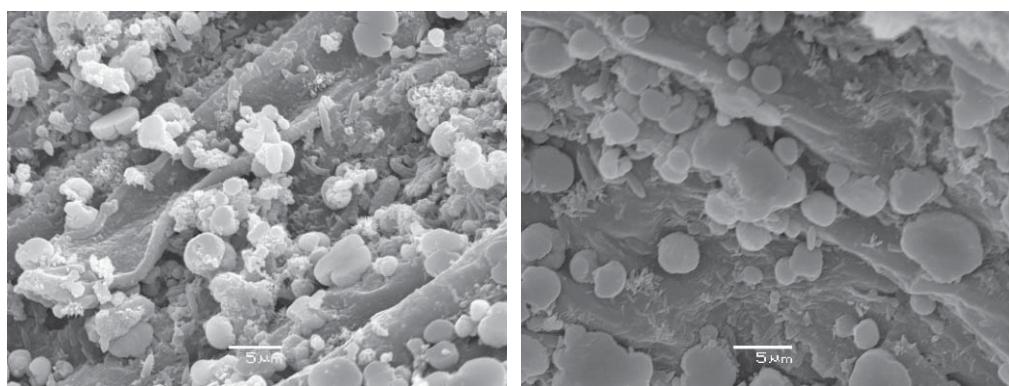
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Χαρακτηρισμός και τροποποίηση της επιφάνειας του βιοροφητή

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, όπου διακρίνονται τα προσκολλημένα μικροσωματίδια του Ca(OH)_2 πάνω στην επιφάνεια της βιομάζας μετά την επεξεργασία και μετά τη βιορόφηση φωσφορικών, αντίστοιχα. Ωστόσο δεν διακρίνονται διαφορές μεταξύ των δύο τύπων βιομάζας, ούτε κατακρημνίσματα Ca-P.

Η χημική επεξεργασία του βιοροφητή με Ca(OH)_2 προκάλεσε αύξηση της τιμής του ισοηλεκτρικού σημείου (pH_{pzc}) από 6 σε 8,5, ενώ η βιοροφητική ικανότητα (q_e) αυξήθηκε σημαντικά (22 φορές) από 0,2 σε 4,5 mg/g για $C_0 = 50 \text{ mg P/L}$. Επιπλέον, παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής του pH του διαλύματος στο τέλος της διεργασίας ρόφησης, κάτι που υποδεικνύει τη συμμετοχή του μηχανισμού της ανταλλαγής υποκαταστατών (ligand exchange) στη ρόφηση P. Ο μηχανισμός αυτός (χημορόφηση) σημαίνει ανταλλαγή μεταξύ OH^- της επιφάνειας του ροφητή και φωσφορικών ανιόντων (HPO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) του διαλύματος (Loganathan et al., 2013).

Όταν το pH του διαλύματος είναι ίσο με το ισοηλεκτρικό σημείο, η επιφάνεια του ροφητή είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Σε τιμές $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, η επιφάνεια του βιοροφητή φορτίζεται θετικά με αποτέλεσμα να αυξάνει η έλξη των φωσφορικών ανιόντων. Στις



Σχήμα 1. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

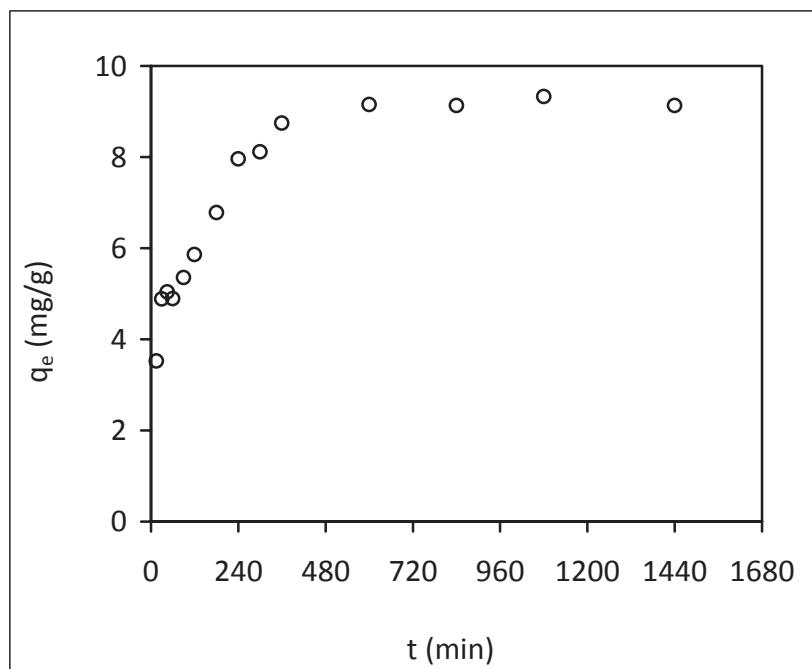
Αριστερά: προεπεξεργασμένη με Ca(OH)_2 βιομάζα.

Δεξιά: βιομάζα μετά τη ρόφηση φωσφορικών (μέγεθος κλίμακας 5 μμ).

πειραματικές συνθήκες της παρούσας μελέτης (αρχικό pH = 7,0 και αύξηση του τελικού pH) τα φωσφορικά υπόρχαν στο διάλυμα κυρίως με τη δισθενή μορφή (HPO_4^{2-} , $pK = 7,2$). Αυτό δείχνει ότι η ρόφηση του P οφείλεται μεταξύ άλλων και σε δυνάμεις ηλεκτροστατικής έλξης που αποτελεί μηχανισμό φυσικής ρόφησης (Biswas et al., 2007; Loganathan et al., 2013).

3.2. Κινητική της βιορόφησης

Η επίδραση του χρόνου επαφής στη βιορόφηση P από τη βιομάζα του *Phragmites* sp. παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Η μέγιστη τιμή του q_e (9,15 mg/g) παρατηρήθηκε στα 600 min της διεργασίας, ενώ στα πρώτα 60 min επετεύχθη πάνω από το μισό της ροφητικής ικανότητας (4,89 mg/g). Μετά τα 600 min το σύστημα ρόφησης εισήλθε σε κατάσταση ισορροπίας. Τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής αξιολογήθηκαν με τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης περιέγραψε πολύ καλά τα χρονικά δεδομένα με υψηλό $R^2 = 0,998$ και χαμηλό CFEF. Η προβλεπόμενη από το μοντέλο τιμή της ροφητικής ικανότητας στην κατάσταση ισορροπίας ($q_{e,cal}$) ήταν πολύ κοντά στην πειραματική τιμή ($q_{e,exp}$) (Πίνακας 1).



Σχήμα 2. Κινητική της βιορόφησης P από την επεξεργασμένη με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ βιομάζα του *Phragmites* sp. ($C_0 = 100 \text{ mg P/L}$, $C_s = 4 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 7,0$).

Πίνακας 1. Παράμετροι των μοντέλων κινητικής της βιορόφησης ($C_0 = 100 \text{ mg P/L}$, $C_s = 4 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 7,0$)

Μοντέλο κινητικής	Παράμετρος	
Ψευδο-πρώτης τάξης	R^2	0.795
Ψευδο-δεύτερης τάξης	$q_{e,exp}$ (mg/g)	9.15
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	9.59
	k_2 (g/mg min)	0.0021
	R^2	0.998

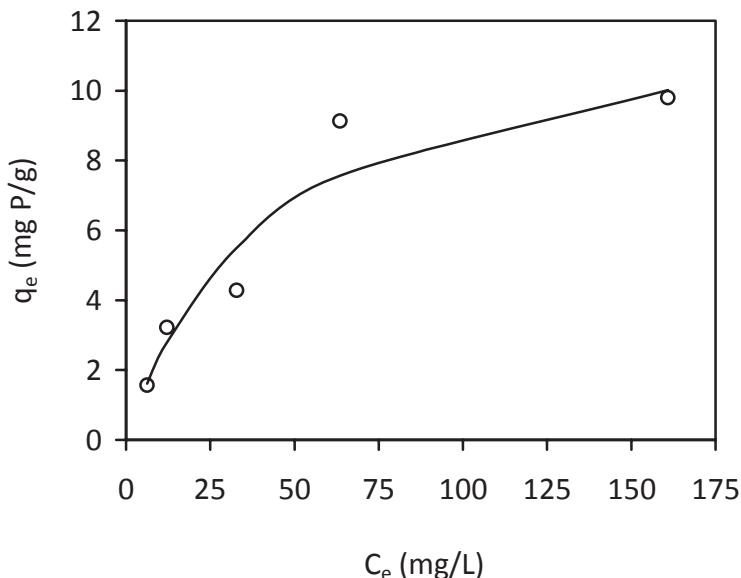
Αντίθετα, το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης απέτυχε να περιγράψει τα δεδομένα της κινητικής ($R^2=0,795$). Η πολύ καλή εφαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης υποδεικνύει μηχανισμό χημορόφησης (Benyoucef & Amrani, 2011).

3.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του βιοροφητή

Η επίδραση της δόσης του βιοροφητή (C_s) στη ροφητική ικανότητα (q_e) της βιομάζας μελετήθηκε σε εύρος συγκεντρώσεων 1-12 g/L. Η μεγαλύτερη τιμή του q_e παρατηρήθηκε σε δόση 4 g/L. Το q_e αυξήθηκε με την αύξηση της δόσης από 1 σε 4 g/L, αλλά μειώθηκε όταν η δόση αυξήθηκε περαιτέρω από 8 σε 12 g/L. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν για τη βιορόφηση ορθοφωσφορικών σε ίνες φοίνικα (Riahi et al., 2009). Η μείωση του q_e σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ροφητή μπορεί να οφείλεται σε ακόρεστες θέσεις σύνδεσης στην επιφάνεια της βιομάζας (Aryal & Liakopoulou-Kyriakides, 2011) ή/και στην πιθανή συσσωμάτωση των σωματιδίων του ροφητή με αποτέλεσμα μειωμένη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερη διαδρομή διάχυσης των φωσφορικών ανιόντων στο εσωτερικό των σωματιδίων (Riahi et al., 2009).

3.4. Ισόθερμες βιορόφησης

Τα πειραματικά δεδομένα στην κατάσταση ισορροπίας στους 25 °C αξιολογήθηκαν με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Η ροφητική ικανότητα του επεξεργασμένου *Phragmites* sp. αυξήθηκε από 1,56 σε 9,80 mg P/g με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του P από 12,5 σε 200 mg/L (Σχήμα 3). Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των ισόθερμων ρόφησης. Η ισόθερμη Langmuir περιέγραψε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε σύγκριση με την ισόθερμη Freundlich, παρουσιάζοντας υψηλότερο R^2 και χαμηλότερη τιμή της συνάρτησης CFEF. Η ικανοποιητική εφαρμογή του μοντέλου Langmuir υποδεικνύει ρόφηση P σε μοναδιαία στιβάδα της επιφάνειας του ροφητή και σε περιορισμένο αριθμό θέσεων σύνδεσης (Anagnostopoulos et al., 2012).



Σχήμα 3. Η προβλεπόμενη καμπύλη της ισόθερμης Langmuir και οι πειραματικές τιμές του q_e στην κατάσταση ισορροπίας ($t = 24$ h, $C_0 = 12,5-200$ mg P/L).

Πίνακας 2. Παράμετροι των ισόθερμων ρόφησης για τη ρόφηση P στην επεξεργασμένη με Ca(OH)₂ βιομάζα του *Phragmites* sp. ($C_s = 4 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, pH 7,0)

Μοντέλο ισόθερμης	Παράμετρος	
Langmuir	$q_m (\text{mg/g})$	12,71
	$b (\text{L/mg})$	0,0232
	R_L	0,178-0,775
	R^2	0,970
	CFEF	0,68
Freundlich	$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n})$	1,532
	n	1,758
	R^2	0,923
	CFEF	56,68

Σύμφωνα με την ισόθερμη Langmuir, η θεωρητική μέγιστη ικανότητα ρόφησης q_m είναι 12,71 mg/g, ενώ οι τιμές του συντελεστή διαχωρισμού R_L για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις P υποδεικνύουν ευνοϊκή διεργασία ρόφησης ($0 < R_L < 1$) (Πίνακας 2).

3.5. Επίδραση της Θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη ροφητική ικανότητα της επεξεργασμένης βιομάζας μελετήθηκε στους 25, 35 και 45 °C. Η τιμή του q_e αυξήθηκε από 9,13 σε 15,24 mg P/g με την αύξηση της θερμοκρασίας από 25 σε 45 °C, υποδεικνύοντας ενδόθερμη διεργασία βιορόφησης (Loganathan et al., 2013).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η επεξεργασμένη με Ca(OH)₂ βιομάζα του *Phragmites* sp. παρουσίασε αξιοσημείωτη ροφητική ικανότητα για φωσφορικά ιόντα. Δεδομένου ότι το Ca(OH)₂ είναι ένα φτηνό χημικό αντιδραστήριο και ότι το ασβέστιο δεν παρουσιάζει αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, η μέθοδος χημικής προεπεξεργασίας της βιομάζας που εφαρμόστηκε στην παρούσα μελέτη παρουσιάζει πλεονεκτήματα από πλευράς κόστους και χρήσης περιβαλλοντικά φιλικών χημικών αντιδραστηρίων. Η προτεινόμενη μέθοδος θα μπορούσε να εφαρμοστεί στην τροποποίηση και άλλων άφθονων βιο-υλικών φυτικής προέλευσης με σκοπό την αφαίρεση φωσφορικών από υγρά απόβλητα ή υδατικά διαλύματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anagnostopoulos, V.A., Manariotis, I.D., Karapanagioti, H.K., Chrysikopoulos, C.V. 2012. Removal of mercury from aqueous solutions by malt spent rootlets. Chemical Engineering Journal, 213, 135-141.
- APHA. 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC.
- Aryal, M., Liakopoulou-Kyriakides, M. 2011. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies on phosphate biosorption from aqueous solutions by Fe(III)-treated *Staphylococcus xylosus*

- biomass: Common ion effect.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 387(1–3), 43-49.
- Benyoucef, S., Amrani, M. 2011. *Adsorption of phosphate ions onto low cost Aleppo pine adsorbent.* Desalination, 275(1–3), 231-236.
- Biswas, B.K., Inoue, K., Ghimire, K.N., Ohta, S., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H. 2007. *The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste.* Journal of Colloid and Interface Science, 312(2), 214-223.
- Kumar, D., Gaur, J.P. 2011. *Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat.* Bioresource Technology, 102(2), 633-640.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Bolan, N.S. 2013. *Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44(8), 847-907.
- Mitrogiannis, D., Markou, G., Çelekli, A., Bozkurt, H. 2015. *Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(2), 670-680.
- Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Lee, D.J., Nguyen, P.D., Bui, X.T. 2014. *Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles.* Bioresource Technology, 169(0), 750-762.
- Riahi, K., Thayer, B.B., Mammou, A.B., Ammar, A.B., Jaafoura, M.H. 2009. *Biosorption characteristics of phosphates from aqueous solution onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers.* Journal of Hazardous Materials, 170(2-3), 511-519.

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΤΩΝ ΠΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΩΝ A. PLATENSIS ΚΑΙ C. VULGARIS

Γ. Μάρκου

ΕΛΓΟ Δήμητρα, Iν. Εδαφοϋδατικών Πόρων, Τμ. Γ. Μηχ., Δημοκρατίας 61, 13561, Αγ. Αναργ., Αθήνα
Τμ. Αξιοποίησης Φυσ. Πόρ. & Γεωρ. Μηχ., Γ.Π.Α., Ιερά Οδός 75, 11855 Αθήνα,
✉ markoug@hua.gr

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια νέα προσέγγιση για την αξιοποίηση των πτηνοτροφικών αποβλήτων (ΠΑ). Η προτεινόμενη διαδικασία αξιοποίησης περιλαμβάνει συνοπτικά: σε ένα πρώτο στάδιο την ταυτόχρονη αποξήρανση των ΠΑ και την ανάκτηση της αμμωνίας που θα απομακρυνθεί λόγω της πτητικοποίησής της κατά την διάρκεια αποξήρανσης. Σε ένα δεύτερο στάδιο την απευθείας καύση των ΠΑ για την μείωση του όγκου αυτών ή/και την παραγωγή ενέργειας, και σε ένα τρίτο στάδιο την χρήση της παραγόμενης τέφρας και της ανακτημένης αμμωνίας ως πηγή ανόργανων θρεπτικών στοιχείων για την καλλιέργεια μικροφυκών και την παραγωγή βιομάζας που θα αποτελέσει συμπλήρωμα της πτηνοτροφής. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η χρήση της τέφρας και της ανακτημένης αμμωνίας των ΠΑ για την καλλιέργεια δύο σημαντικών μικροφυκών του *Arthrospira (Spirulina) platensis* και του *Chlorella vulgaris*. Για την βέλτιστη παραγωγή βιομάζας, η αναγκαία ποσότητα τέφρας ανέρχεται στα 0.07-0.08 g για κάθε g παραγόμενης βιομάζας (ξηρή βάση), ενώ η παρεχόμενη ποσότητα της αμμωνίας θα πρέπει να ανέρχεται περίπου στα 8-9 mg-N για κάθε g παραγόμενης βιομάζας.

Λέξεις κλειδιά: Πτηνοτροφικά απόβλητα, Βιομάζα, Μικροφύκη, Διαχείριση αποβλήτων, Συμπλήρωμα ζωοτροφής

USING ASH AND STRIPPED AMMONIA FROM POULTRY LITTER FOR THE CULTIVATION OF ARTHROSPIRA (SPIRULINA) PLATENSIS AND CHLORELLA VULGARIS

G. Markou

Dep. of Agricultural Engineering, Institute of Soil and Water Resources, H.A.O. Demeter,
Dimokratias 61, 13561, Athens, Greece

Dep. of Natural Resources Management and Agricultural Engineering, A.U.A., Iera Odos 75,
11855 Athens, Greece, ✉ markoug@hua.gr

Abstract

Herein a new process for exploiting poultry litter (PL) is revealed. The process includes drying of PL with striping and recovery of ammonia, followed by the direct combustion of dried PL. The generated ash after the combustion, and the striped ammonia, could be used as nutrient source for the cultivation of microalgae to produce biomass as a feed additive. The present study explored the application of PL ash and recovered ammonia for the cultivation of *Arthrospira platensis* and *Chlorella vulgaris*. The optimum mass of ash required was 0.07-0.08 g/g dry biomass, while the addition of ammoniac nitrogen of 8-9 mgN per g of dry biomass per day was adequate for a satisfactory production of *A. platensis* and *C. vulgaris*.

Key words: Poultry litter, Biomass, Microalgae, Waste treatment, Feed supplement

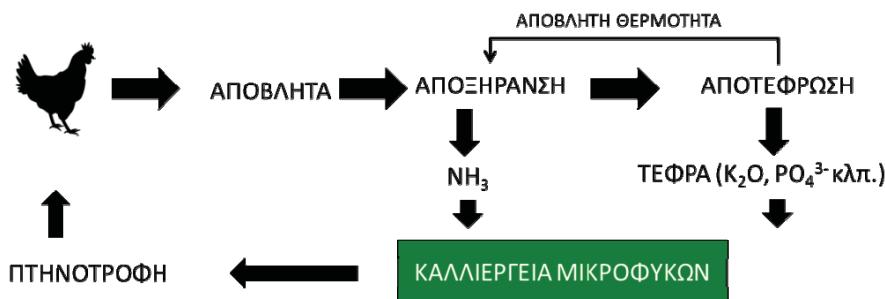
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πτηνοτροφία αποτελεί έναν πολύ εντατικό κλάδο της ζωικής παραγωγής. Ως εκ τούτου παράγονται μεγάλες ποσότητες πτηνοτροφικών αποβλήτων (ΠΑ). Τα ΠΑ είναι πλούσια σε οργανικά και ανόργανα στοιχεία, όπως άνθρακα, άζωτο, φώσφορο, κάλιο, ασβέστιο κλπ (Nicholson et al., 1996). Για τον λόγο αυτόν, τα ΠΑ παραδοσιακά εφαρμόζονται στα εδάφη ως λίπασμα ή εδαφοβελτιωτικό μέσο (Preusch et al., 2002). Παρόλα αυτά, η εντατική εφαρμογή των ΠΑ στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση διαφόρων στοιχείων με επακόλουθο να δημιουργούνται συνθήκες φυτοτοξικότητας λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης διαφόρων μετάλλων και βαρέων μετάλλων. Επίσης η εντατική εφαρμογή των ΠΑ στο έδαφος εντείνει και περιβαλλοντικά προβλήματα όπως ο ευτροφισμός από την έκπλυση του φωσφόρου (Cang et al., 2004; He et al., 2006). Στις περιοχές με εντατική πτηνοτροφία, η διαχείριση και η απόρριψη των ΠΑ είναι ένα από τα κυριότερα ζητήματα που αντιμετωπίζουν οι παραγωγοί. Σε πολλές περιπτώσεις, η διαχείριση των ΠΑ μέσω της απευθείας καύσης τους, μπορεί να είναι μια πρακτική μέθοδος για την μείωση του όγκου των αποβλήτων και των προβλημάτων απόρριψή τους (Irshad et al., 2009).

Τα ΠΑ έχουν θερμογόνο δύναμη περίπου 12-14 MJ/kg. Αυτό το ενεργειακό περιεχόμενο είναι ισοδύναμο με ενός χαμηλής ενεργειακής περιεκτικότητας λιθάνθρακα. Ως εκ τούτου, τα ΠΑ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιομάζα για την παραγωγή ενέργειας μέσω της απευθείας καύσης τους (Kelleher et al., 2002; Whately et al., 2006). Παρόλα αυτά, η μέθοδος της απευθείας καύσης ΠΑ αντιμετωπίζει δύο σημαντικά προβλήματα. Το πρώτο σχετίζεται με την υψηλή αρχική υγρασία (>30%) και τα προβλήματα που προκύπτουν κατά την τροφοδοσία και την λειτουργία των συστημάτων καύσης. Το δεύτερο πρόβλημα σχετίζεται με την έκλυση αερίων όπως τα NO_x λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ΠΑ σε αζωτούχες ουσίες (Abelha et al., 2003; Bock, 2004). Για τους λόγους αυτούς, η αποξήρανση των ΠΑ είναι καθοριστικής σημασίας, ενώ η απομάκρυνση του αζώτου από τα ΠΑ είναι θεμιτή.

Άπαξ και εγκατασταθεί σύστημα άμεσης καύσης των ΠΑ, η αποξήρανσή τους πριν την καύση μπορεί να πραγματοποιηθεί αξιοποιώντας την απόβλητη θερμική ενέργεια που παράγεται είτε κατά την καύση αυτή καθ' εαυτή, είτε μετά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (περίπου το 45-55% της θερμογόνου δύναμης αποβάλλεται ως θερμική ενέργεια που μπορεί να είναι αξιοποιήσιμη). Κατά την διάρκεια της αποξήρανσης, το αμμωνιακό άζωτο πτητικοποιείται και μπορεί να ανακτηθεί ως υδατικό διάλυμα και κατ' επέκταση να χρησιμοποιηθεί ως πηγή αζώτου για την φυτική παραγωγή. Επιπλέον μετά την καύση, η τέφρα που παράγεται είναι αποστειρωμένη και πλούσια σε φώσφορο, κάλιο και σε άλλα σημαντικά θρεπτικά στοιχεία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αυτή για την φυτική παραγωγή (Codling et al., 2002; Irshad et al., 2009) και συγκεκριμένα για την παραγωγή βιομάζας μικροφυκών.

Τα μικροφύκη (συμπεριλαμβανομένων και των κυανοβακτηρίων) είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα πηγή προϊόντων υψηλής αξίας όπως πρωτεΐνες, λιπαρά οξέα, μεταλλικά στοιχεία, βιταμίνες, χρωστικές κλπ. Η βιομάζα των μικροφυκών θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα της πτηνοτροφής (ή ζωοτροφής γενικά). Έχει τεκμηριωθεί πειραματικά ότι η συμμετοχή μικροφυκών στο σιτηρέσιο βελτιώνει την υγεία των πτηνών και την ποιότητα των πτηνοτροφικών προϊόντων (Belay et al., 1996). Για τους λόγους αυτούς, η χρήση των ΠΑ για την παραγωγή μικροφυκών έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Μια απεικόνιση της παρούσας πρότασης παρέχεται στην **Εικόνα 1**. Γενικός σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν η διερεύνηση της πιθανότητας χρήσης της τέφρας και της ανακτημένης αμμωνίας από τα ΠΑ για την καλλιέργεια του *A. platensis* και του *C. vulgaris*.



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση της όλης διεργασίας.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Πτηνοτροφικά απόβλητα: παραγωγή τέφρας και ανάκτηση αμμωνίας

Τα πτηνοτροφικά απόβλητα (ΠΑ) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, συλλέχτηκαν από μια πτηνοτροφική μονάδα στα Μέγαρα, Αττικής. Τα απόβλητα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο και καταψύχθηκαν στους -26°C. Η παραγωγή τέφρας έγινε τοποθετώντας τα ΠΑ σε αποτεφρωτήρα στους 550°C για 24 ώρες. Η τέφρα κοσκινίστηκε με μεταλλικό πλέγμα με οπές 300 μμ για την απομάκρυνση ασβεστόλιθων και μεγάλων συσσωματωμάτων. Η κοσκινισμένη τέφρα αποθηκεύτηκε σε στεγανό δοχείο σε ξηρές συνθήκες. Για την ανάκτηση της αμμωνίας, νωπά ΠΑ τοποθετήθηκαν σε κατακόρυφες στήλες οι οποίες τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενο θάλαμο στους 70°C για 48 ώρες. Στο κάτω μέρος των στηλών παροχετεύοταν αέρας και από την πάνω πλευρά ο εμπλουτισμένος σε αμμωνία αέρας διερχόταν μέσα από διάλυμα 0.1N H₂SO₄. Το αμμωνιακό διάλυμα είχε τελική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 1886 ± 77 mg-N/L. Το διάλυμα αυτό φιλτραρίστηκε με φίλτρο μεμβράνης με πόρους της τάξης των 0.2 μμ και το pH του ρυθμίστηκε να έχει τελική τιμή 7. Ως μάρτυρες χρησιμοποιήθηκαν καλλιέργειες των δύο μικροφυκών με συνθετικά υποστρώματα. Πιο συγκεκριμένα το *A. platensis* καλλιεργήθηκε με υπόστρωμα Zarrouk ενώ το *C. vulgaris* με υπόστρωμα BG-11 (Markou et al., 2015a).

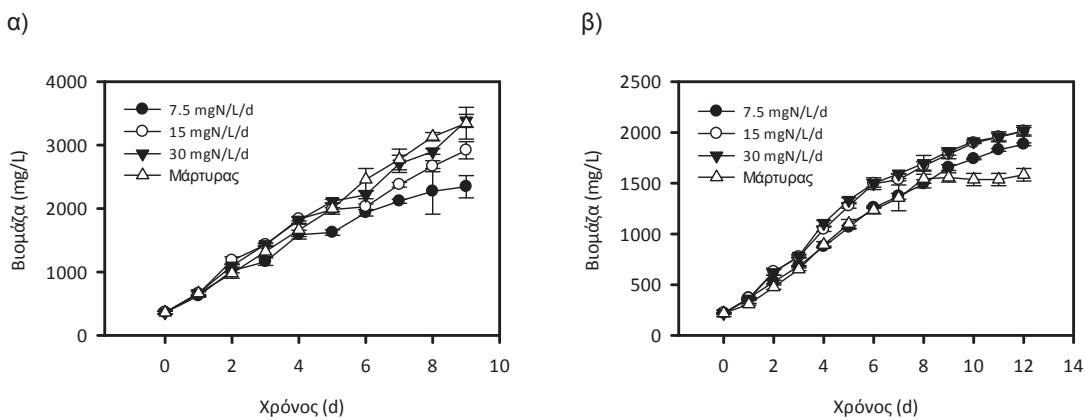
Η καλλιέργεια των μικροφυκών έγινε σε κυλινδρικούς γυάλινους φωτοβιοαντιδραστήρες. Ο ενεργός όγκος της καλλιέργειας ήταν 250 ml (Εικόνα 1.3). Οι καλλιέργειες φωτίζονταν από τη μία πλευρά των φωτοβιοαντιδραστήρων με ένταση φωτός 9000 Lux. Πηγή φωτός αποτελούσαν 2 κυλινδρικές λάμπες φθορισμού 58W, ψυχρού φωτισμού. Ο φωτισμός διαρκούσε 14 ώρες και για 8 ώρες επικρατούσε σκότος. Όλα τα πειράματα είχαν δύο επαναλήψεις και οι τιμές που δίνονται είναι ο μέσος από έξι αναλύσεις (± τυπική απόκλιση). Οι αναλύσεις των παραμέτρων της βιομάζας και του υποστρώματος έγιναν σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στις εργασίες (Markou, 2014; Markou et al., 2015a; Markou et al., 2014a).

Η παρούσα εργασία αποτελείται από μια πειραματική σειρά όπου χρησιμοποιήθηκε ήπια διαλυτοποίηση της τέφρας σε υδατικό διάλυμα οξέος (H₂SO₄) με λόγο οξέος προς τέφρα ίσο με 0,02 mol-H⁺/g. Το υπόστρωμα καλλιέργειας εμπλουτίστηκε με τέφρα που αντιστοιχούσε σε 250 mg τέφρας ανά λίτρο καλλιέργειας. Η συγκέντρωση αυτή της τέφρας επιλέχτηκε ως βέλτιστη μετά από προκαταρκτικά πειράματα που έγιναν με διαφορετικές συγκεντρώσεις τέφρας. Η προσθήκη της αμμωνίας γινόταν καθημερινά με δόση από 7,5 ως 30 mg-N/L/d.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Καλλιέργεια των *A. platensis* και *C. vulgaris* χρησιμοποιώντας τέφρα και ανακτημένη αμμωνία από ΠΑ

Στο Γράφημα 1 απεικονίζεται η παραγωγή βιομάζας των *A. platensis* και *C. vulgaris* κατά την διάρκεια της καλλιέργειάς τους με τέφρα και ανακτημένη αμμωνία σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η ανάπτυξη του *A. platensis* δεν παρουσίασε φάση υστέρησης (lag phase) και σε γενικές γραμμές ο ρυθμός ανάπτυξης ήταν συγκρίσιμος με αυτόν του μάρτυρα. Από την τέταρτη ημέρα και έπειτα, ο ρυθμός ανάπτυξης και η τελική παραγωγή βιομάζας διαφοροποιήθηκε, γεγονός που οφείλεται στις διαφορετικές δόσεις προσθήκης αμμωνιατικού αζώτου. Στις καλλιέργειες με 7,5 και 15 mgN/g/L φαίνεται ότι το άζωτο ήταν περιοριστικός παράγοντας της ανάπτυξης επηρεάζοντας τον ρυθμό και την τελική παραγωγή βιομάζας (δες επίσης τα κεφάλαιο 3.2). Σχετικά με την ανάπτυξη του *C. vulgaris*, σε καμία από τις καλλιέργειες με τέφρα για όλες τις επεμβάσεις ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τον μάρτυρα. Μεταξύ των δύο μικροφυκών το *A. platensis* παρουσίασε καλύτερη ανάπτυξη και υψηλότερη τελική συγκέντρωση της βιομάζας. Για την βέλτιστη παραγωγή βιομάζας, η αναγκαία ποσότητα τέφρας ανέρχεται στα 0.07-0.08 g για κάθε g παραγόμενης βιομάζας (ξηρή βάση), ενώ η παρεχόμενη ποσότητα της αμμωνίας θα πρέπει να ανέρχεται περίπου στα 8-9 mg-N για κάθε g παραγόμενης βιομάζας.



Γράφημα 1. Ανάπτυξη του (α) *A. platensis* και (β) του *C. Vulgaris*.

3.2. Βιοχημική σύσταση της βιομάζας

Είναι γνωστό ότι τα μικροφύκη αναλόγως τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο αναπτύσσονται παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στη βιοχημική σύσταση της βιομάζας τους. Η πιο σημαντική αλλαγή στη βιοχημική σύσταση παρουσιάζεται όταν τα μικροφύκη αναπτύσσονται κάτω από συνθήκες καταπόνησης όπως για παράδειγμα υψηλή θερμοκρασία, υψηλή αλατότητα, υψηλή ένταση φωτός ή έλλειψη θρεπτικών στοιχείων (Hu, 2004; Markou and Nerantzis, 2013). Η βιοχημική σύσταση των μικροφυκών που εξετάστηκαν κάτω από τις συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες φαίνεται στον Πίνακα 1.

Το *A. Platensis* παρουσίασε έλλειψη θρεπτικών στοιχείων στις καλλιέργειες με δόσεις 7,5 και 15 mg-N/L/d οι οποίες είχαν και σημαντικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και χρωστικές (Πίνακας 2). Το *C. vulgaris* παρουσίασε έλλειψη θρεπτικών στοιχείων μόνο στις καλλιέργειες με 7,5 mg-N/L/d έχοντας σημαντικά μειωμένη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και χρωστικές και σημαντικά αυξημένη περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες. Η συσσώρευση των υδατανθράκων είναι γνωστό ότι συνοδεύεται με την μείωση της περιεκτικότητας της

Πίνακας 1. Βιοχημική σύσταση βιομάζας του *A. platensis* και *C. vulgaris*

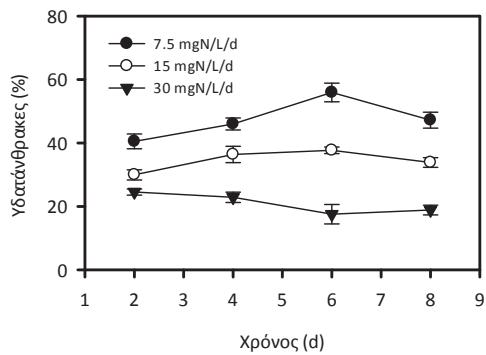
Μικροφύκος	Προσθήκη αμμωνίας (mgN/L/d)				
	7,5	15	30	Μάρτυρας	
<i>A. platensis</i>	Πρωτεΐνες (%)	19,12 ± 1,04	28,56 ± 2,46	38,85 ± 1,11	35,75 ± 1,44
	Υδατάνθρακες (%)	47,22 ± 2,53	33,89 ± 1,54	18,91 ± 1,54	9,78 ± 0,66
	Λιπίδια (%)	11,45 ± 1,07	10,08 ± 0,39	8,87 ± 0,5	7,58 ± 0,42
	Φυκοκυανίνη (%)	2,1 ± 0,33	3,97 ± 0,49	9,08 ± 1,23	9,5 ± 1,38
	Χλωροφύλλη α (%)	0,57 ± 0,08	0,9 ± 0,05	1,39 ± 0,04	1,57 ± 0,12
	Καροτένια (%)	0,19 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,31 ± 0,01	0,24 ± 0,02
<i>C. vulgaris</i>	Πρωτεΐνες (%)	32,47 ± 0,44	51,6 ± 1,51	59 ± 2,41	48,33 ± 3,9
	Υδατάνθρακες (%)	24,45 ± 1,2	16,72 ± 0,63	18,01 ± 1	20,42 ± 2,26
	Λιπίδια (%)	33,94 ± 1,2	28,83 ± 0,78	31,16 ± 0,73	13,87 ± 2,02
	Χλωροφύλλη α (%)	1,15 ± 0,17	2,71 ± 0,07	3,01 ± 0,02	2,73 ± 0,2
	Χλωροφύλλη β (%)	0,74 ± 0,06	1,97 ± 0,08	2,54 ± 0,1	1,7 ± 0,14
	Καροτένια (%)	0,39 ± 0,02	0,49 ± 0,02	0,51 ± 0,02	0,56 ± 0,03

βιομάζας σε άλλα βιοχημικά στοιχεία όπως οι πρωτεΐνες, χλωροφύλλη, φυκοκυανίνη κλπ (Markou et al., 2014b). Η αύξηση της περιεκτικότητας της βιομάζας σε υδατάνθρακες συχνά συσχετίζεται με την έλλειψη θρεπτικών στοιχείων, δηλαδή όταν τα μικροφύκη αναπτύσσονται κάτω από έλλειψη κάποιου στοιχείου έχουν την τάση να συσσωρεύουν υδατάνθρακες στην βιομάζα τους. Για τον λόγο αυτό η περιεκτικότητα της βιομάζας σε υδατάνθρακες μετρήθηκε καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος.

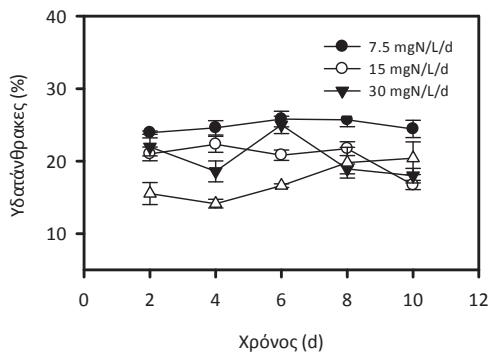
Όπως φαίνεται στο **Γράφημα 2** η περιεκτικότητα της βιομάζας και των δύο ειδών σε υδατάνθρακες ήταν είτε σχεδόν σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια, είτε αυξανόταν ελαφρά. Είναι ξεκάθαρο ότι η επίδραση της ποσότητας τροφοδοσίας αζώτου ήταν εμφανής από τις πρώτες μέρες της καλλιέργειας και το επίπεδο περιεκτικότητας σε υδατάνθρακες ήταν υψηλότερο όσο χαμηλότερη ήταν η δόση του αζώτου. Στις καλλιέργειες με περίσσεια αζώτου η βιοχημική σύσταση της βιομάζας παρουσίασε ικανοποιητικά επίπεδα πρωτεΐνης, λιπιδίων και χρωστικών, γεγονός που δείχνει ότι τα μικροφύκη καλλιεργημένα με ανάκτηση στοιχείων από τα πτηνοτροφικά απόβλητα μπορεί να έχουν ενδιαφέρον για την χρήση τους ως συμπλήρωμα της πτηνοτροφής. Έχει αποδειχτεί από πολυάριθμες ερευνητικές εργασίες ότι όταν χρησιμοποιούνται μικροφύκη ως συμπλήρωμα στην πτηνοτροφή με συμμετοχή 5-10% έχουν θετική επίδραση όσον αφορά στην υγεία των ζώων αλλά και στην ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων (κρέας, αυγά κλπ). Η παραγωγή βιομάζας μικροφυκών ως συμπλήρωμα πτηνοτροφής αξιοποιώντας τα πτηνοτροφικά απόβλητα θα μπορούσε να μειώσει την κατανάλωση εισαγόμενων πτηνοτροφών όπως σόγια κλπ (Belay et al., 1996; Gouveia et al., 1996; Lemahieu et al., 2014; Lemahieu et al., 2013; Ross and Dominy, 1990).

Τα ΠΑ και κατ' επέκταση η τέφρα τους, περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων όπως Cu, Cd, Ni κ.α. Τα μικροφύκη γενικά έχουν μια υψηλή τάση για βιορρόφηση βαρέων μετάλλων (Markou et al., 2015b) οπότε η επιμόλυνση της βιομάζας με βαρέα μέταλλα είναι πολύ πιθανή. Για τον λόγο αυτό η χρήση της τέφρας για παραγωγή βιομάζας μικροφυκών με σκοπό την χρήση της ως συμπλήρωμα της πτηνοτροφής θα πρέπει πρώτα να ελεγχθεί εμπεριστατωμένα για να διασφαλιστεί η καταλληλότητα της βιομάζας για τον σκοπό αυτό.

α)



β)



Γράφημα 2. Διακύμανση περιεκτικότητας σε υδατάνθρακες του
(α) *A. platensis* και (β) του *C. vulgaris*

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η χρήση τέφρας και ανακτημένης αμμωνίας από πτηνοτροφικά απόβλητα για την καλλιέργεια του *A. platensis* και του *C. vulgaris*. Και τα δύο μικροφύκη μπόρεσαν και αναπτύχθηκαν με την χρήση τέφρας ως πηγή ανόργανων θρεπτικών στοιχείων και ανακτημένης αμμωνίας ως πηγή αζώτου. Η ανάπτυξη των δύο μικροφυκών είχε διακυμάνσεις στις διάφορες καλλιέργειες στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικής συγκέντρωσης ανακτημένης αμμωνίας. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι δυνατή η αξιοποίηση της τέφρας και της αμμωνίας από πτηνοτροφικά απόβλητα για την καλλιέργεια μικροφυκών, αλλά θα πρέπει να γίνει μια εκτεταμένη έρευνα πάνω στο θέμα της επιμόλυνσης της βιομάζας με βαρέα μέταλλα πριν αυτή θεωρηθεί κατάλληλη για χρήση ως συμπληρώματος της πτηνοτροφής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο εντάσσεται στην Πράξη «Εκπόνηση σχεδίων Ερευνητικών & Τεχνολογικών Αναπτυξιακών έργων Καινοτομίας (ΑγροΕΤΑΚ)» με MIS 453350, στο πλαίσιο του ΕΠ «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού», ΕΣΠΑ 2007-2013. Το έργο συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ) και από Εθνικούς Πόρους και συντονίζεται από τον ΕΛΓΟΔΗΜΗΤΡΑ, Ινστιτούτο Εδαφοϋδατικών Πόρων, Τμήμα Γεωργικής Μηχανικής/ Υπεύθυνος Παρακολούθησης: Δρ Δημήτρης Οικονόμου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abelha, P., Gulyurtlu, I., Boavida, D., Seabra Barros, J., Cabrita, I., Leahy, J., Kelleher, B., Leahy, M. 2003. *Combustion of poultry litter in a fluidised bed combustor*. Fuel, 82, 687-692.
- Belay, A., Kato, T., Ota, Y. 1996. *Spirulina (Arthrospira): potential application as an animal feed supplement*. J. Appl. Phycol., 8, 303-311.
- Bock, B. 2004. *Poultry litter to energy: Technical and economic feasibility*. Carbon, 24, 27.2.
- Cang, L., Wang, Y.-j., Zhou, D.-m., Dong, Y.-h. 2004. *Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China*. Journal of Environmental Sciences, 16, 371-374.
- Codling, E.E., Chaney, R.L., Sherwell, J. 2002. *Poultry litter ash as a potential phosphorus source for agricultural crops*. J. Environ. Qual., 31, 954-961.
- Gouveia, L., Veloso, V., Reis, A., Fernandes, H., Novais, J., Empis, J. 1996. *Chlorella vulgaris used to Colour Egg Yolk*. J. Sci. Food Agric., 70, 167-172.

- He, Z., Senwo, Z.N., Mankolo, R.N., Honeycutt, C.W. 2006. *Phosphorus fractions in poultry litter characterized by sequential fractionation coupled with phosphatase hydrolysis*. Journal of Food Agriculture and Environment, 4, 304.
- Hu, Q. 2004. *Environmental effects on cell composition*. in: *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*, (Ed.) A. Richmond, Blackwell Publishing Ltd. Oxford.
- Irshad, M., Yamamoto, S., Honna, T., Eneji, A.E. 2009. *Characterization of trace elements in chicken and duck litter ash*. Waste Manag., 29, 265-271.
- Kelleher, B., Leahy, J., Henihan, A., O'dwyer, T., Sutton, D., Leahy, M. 2002. *Advances in poultry litter disposal technology—a review*. Bioresour. Technol., 83, 27-36.
- Lemahieu, C., Bruneel, C., Termote-Verhalle, R., Muylaert, K., Buyse, J., Foubert, I. 2014. *Effect of different microalgal n-3 PUFA supplementation doses on yolk color and n-3 LC-PUFA enrichment in the egg*. Algal Research, 6, Part B, 119-123.
- Lemahieu, C., Bruneel, C., Termote-Verhalle, R., Muylaert, K., Buyse, J., Foubert, I. 2013. *Omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acid enriched eggs by microalgal supplementation*. Lipid Technology, 25, 204-206.
- Markou, G. 2014. *Effect of Various Colors of Light-Emitting Diodes (LEDs) on the Biomass Composition of Arthrospira platensis Cultivated in Semi-continuous Mode*. Appl. Biochem. Biotechnol., 172, 2758-2768.
- Markou, G., Depraetere, O., Vandamme, D., Muylaert, K. 2015a. *Cultivation of Chlorella vulgaris and Arthrospira platensis with recovered phosphorus from wastewater by means of zeolite sorption*. International Journal of Molecular Sciences 16, 4250-4264.
- Markou, G., Mitrogiannis, D., Çelekli, A., Bozkurt, H., Georgakakis, D., Chrysikopoulos, C.V. 2015b. *Biosorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ by Arthrospira platensis with different biochemical compositions*. Chem. Eng. J., 259, 806-813.
- Markou, G., Nerantzis, E. 2013. *Microalgae for high-value compounds and biofuels production: A review with focus on cultivation under stress conditions*. Biotechnol. Adv., 31, 1532-1542.
- Markou, G., Vandamme, D., Muylaert, K. 2014a. *Ammonia inhibition on Arthrospira platensis in relation to the initial biomass density and pH*. Bioresour. Technol., 166, 259–265.
- Markou, G., Vandamme, D., Muylaert, K. 2014b. *Microalgal and cyanobacterial cultivation: The supply of nutrients*. Water Res., 65, 186-202.
- Nicholson, F.A., Chambers, B.J., Smith, K.A. 1996. *Nutrient composition of poultry manures in England and Wales*. Bioresour. Technol., 58, 279-284.
- Preusch, P., Adler, P., Sikora, L., Tworkoski, T. 2002. *Nitrogen and phosphorus availability in composted and uncomposted poultry litter*. J. Environ. Qual., 31, 2051-2057.
- Ross, E., Dominy, W. 1990. *The nutritional value of dehydrated, blue-green algae (Spirulina plantensis) for poultry*. Poult. Sci., 69, 794-800.
- Whitely, N., Ozao, R., Artiaga, R., Cao, Y., Pan, W.-P. 2006. *Multi-utilization of chicken litter as biomass source. Part I. Combustion*. Energy Fuels, 20, 2660-2665.

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΗΝ
ΑΠΟΣΤΡΑΓΓΙΣΤΙΚΗ-ΑΡΔΕΥΤΙΚΗ ΤΑΦΡΟ “ΑΣΜΑΚΙΟΥ”, ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ, ΕΛΛΑΔΑ**

**A. Avgoustis^{1,✉}, S. Papadopoulos², I. Gravalos¹, D. Kateris¹, A. Georgiadis¹,
Z. Tsiropoulos¹, P. Xiradakis¹**

¹Τμήμα Μηχανικής Βιοσυστημάτων, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, ΤΕΙ Θεσσαλίας, 41100 Λάρισα,

✉ a.avgoustis@hotmail.com

²ΠΕΓΕΑΛ Κεντρικής Ελλάδος Νομού Λάρισας, Ιωαννίνων και Αυλώνος 41334, Λάρισα

Περίληψη

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τον προσδιορισμό επτά βαρέων μετάλλων (Cd, Cr, Pb, Ni, Cu, Zn και Hg) και της οργανικής ουσίας στο ίζημα του τροποποιημένου υδάτινου σώματος της κεντρικής αποστραγγιστικής - αρδευτικής τάφρου του “Ασμακίου” στη Θεσσαλία και σε παρακαμπτήριες τάφρους του (αποστραγγιστικές-αρδευτικές τάφροι 8Τ, 9Τ, 1Τ), κατά τα διάρκεια δύο ετών (Ιούλιος 2013 και Ιούλιος 2014). Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχες μετρήσεις που έγιναν στο ίδιο χρονικό διάστημα τα έτη 2008, 2009, 2010 και 2011. Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων διαπιστώθηκε ότι τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων στο ίζημα στην αναφερόμενη περιοχή μελέτης ήταν αρκετά χαμηλότερα από αυτά που έχουν ορισθεί από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία για τα μέγιστα επιτρεπτά όρια χρησιμοποίησης της ιλύος στη γεωργία.

Λέξεις κλειδιά: Υγρότοπος, Ρύπανση, Βαρέα μέταλλα, ίζημα

**INVESTIGATION OF SEDIMENT POLLUTION WITH HEAVY METALS
IN DRAINAGE, IRRIGATION DITCH “ASMAKIOU”, THESSALY, GREECE**

**A. Avgoustis^{1,✉}, S. Papadopoulos², I. Gravalos¹, D. Kateris¹, A. Georgiadis¹,
Z. Tsiropoulos¹, P. Xiradakis¹**

¹Department of Biosystems Engineering, School of Agricultural Technology, TEI of Thessaly,
Greece, ✉ a.avgoustis@hotmail.com

²PEGEAL Central Greece Prefecture of Larissa, Ioanninon and Avlonos 41334, Larissa,

Abstract

This paper presents the results of chemical analyzes to identify six heavy metals (Cd, Cr, Pb, Ni, Cu, Zn και Hg) and organic matter in the sediment in the modified aquatic ecosystem of the central drain - irrigation ditch "Asmakiou" in Thessaly and to bypass the trenches (drainage - irrigation ditches 8Τ, 9Τ, 1Τ) in the course of two years (July 2013 and July 2014). The results are compared with corresponding measurements made during the same period in 2008, 2009, 2010 and 2011. As seen from the results of chemical analyzes found that the levels of heavy metals in sediment reported study area is quite lower than those laid down by European Community legislation on the maximum sludge utilization limits in agriculture.

Key words: Wetland, Pollution, Heavy metals, Sediment

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της εργασίας είναι να διαπιστωθεί η επιβάρυνση με βαρέα μέταλλα στο ίζημα του τροποποιημένου υδάτινου σώματος της κεντρικής αποστραγγιστικής-αρδευτικής τάφρου του «Ασμακίου» (περιοχή Θεσσαλίας) και σε παρακαμπτήριες τάφρους του (αποστραγγιστικές-αρδευτικές τάφροι 8Τ, 9Τ, 1Τ), κατά τα διάρκεια δύο ετών (Ιούλιος 2013 και Ιούλιος 2014) και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν τα έτη 2008, 2009, 2011, 2012, 2013 και 2014 και να υποβληθούν προτάσεις στο κατά πόσο είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η ίλυς σε περίπτωση εξυγίανσης του, για γεωργικούς σκοπούς. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων ήταν πολύ κάτω από τα φυσιολογικά όρια, κάτι που εξηγείται από το γεγονός ότι στην περιοχή δεν λειτουργούν μεγάλες βιομηχανίες των οποίων τα απόβλητα να περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Ως κυριότερες πηγές ρύπανσης με βαρέα μέταλλα θεωρούνται τα βιομηχανικά απόβλητα, τα αστικά λύματα, οι γεωργικές δραστηριότητες, ενώ δεν αποκλείονται και οι φυσικές πηγές όπως η διάβρωση πετρωμάτων. Η μέτρηση των βαρέων μετάλλων σε διάφορους υγροτόπους μας δίνει πληροφορίες για την κατάστασή τους, δηλαδή οι τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρούνται αντικατοπτρίζουν το βαθμό ρύπανσης της περιοχής (Yu, et al., 2012; Jamshidi-Zanjani and Saeedi, 2013; Li et al., 2015).

Στη δεκαετία του 1970 εμφανίζονται πολλά νέα προβλήματα από τη βαθμιαία αύξηση των βαρέων μετάλλων στα ίζηματα και στο νερό των ποταμών και λιμνών. Η βιοσυσώρευση στα ψάρια είχε ως αποτέλεσμα την ανάγκη επέμβασης στις πηγές τους, ιδιαίτερα των πιο επιβλαβών μετάλλων, όπως ο υδράργυρος και ο μόλυβδος. Την ίδια περίοδο η ρύπανση του περιβάλλοντος εισέρχεται σε μια νέα φάση από την παραγωγή και χρήση πολλών συνθετικών ουσιών. Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχουν αυτές παντού σήμερα στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Οι επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των οικοσυστημάτων άρχισαν να μελετούνται εντατικά και η έρευνα για τον έλεγχο, μείωση ή περιορισμό τους αποτελούν την κύρια προσπάθεια των επόμενων ετών. (Αντωνόπουλος, 2003).

Σημαντικές καταστροφές από βαρέα μέταλλα σε διάφορα οικοσυστήματα, ενίσχυσαν την εντύπωση, ότι πρόκειται για μια από τις πιο επικίνδυνες μορφές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Σε αντίθεση με τις περισσότερες οργανικές βλαβερές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους δεν ανοικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στα υδάτινα οικοσυστήματα, αλλά με διάφορους μηχανισμούς συσσωρεύονται στους οργανισμούς όπου και παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τοξικά μέταλλα όπως ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο και πολλά άλλα, καταλήγουν δια μέσου της βιολογικής τροφικής αλυσίδας, στα ανώτερά της μέλη και τέλος στον άνθρωπο, όπου και προκαλούν χρόνιες και οξείες βλάβες.

Τα φύκη αλλά και άλλοι υδρόβιοι οργανισμοί είναι καλοί δείκτες για τον έλεγχο της ποιότητας των υδάτων σε ότι αφορά ρύπανση από βαρέα μέταλλα ή άλλους ρύπους. Η επιλεκτική πρόσληψη ορισμένων ιόντων συνδυαζόμενη με την μόνιμη θέση τους σε ένα τόπο όπου υφίσταται αναγκαστικά την επίδραση των ρύπων τα καθιστά άριστο εργαλείο για περιβαλλοντικές μελέτες (Ray and White, 1976; Hejny et al., 1986; Sawidis et al., 1991; Sawidis et al., 2001).

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

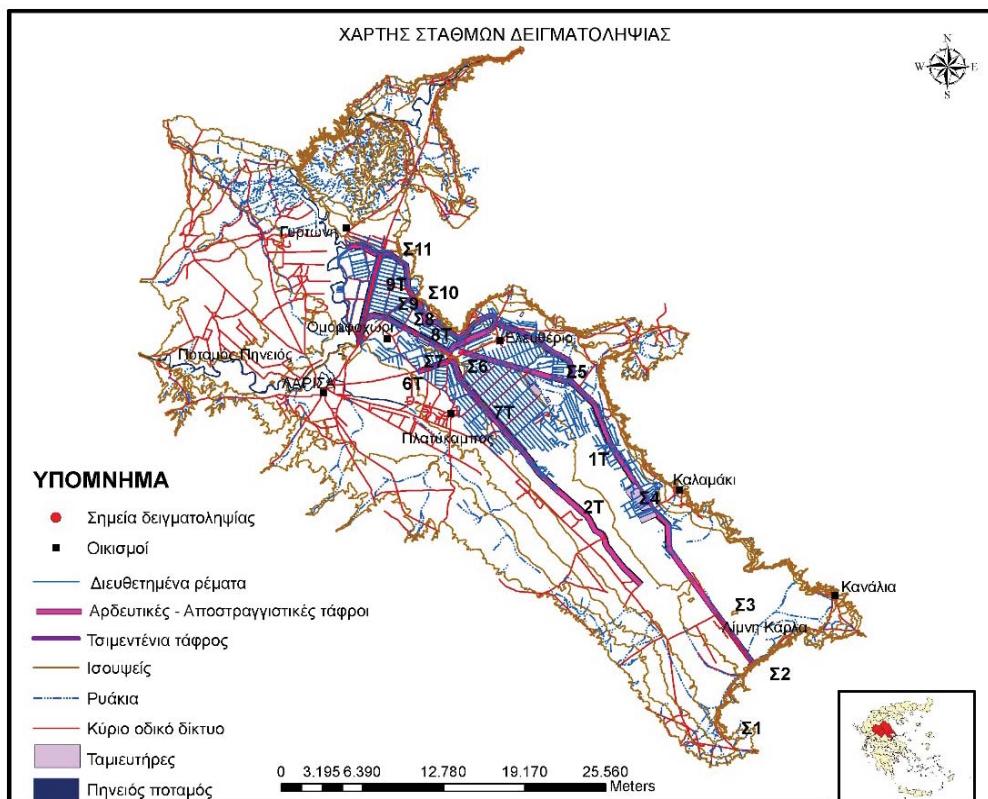
2.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η ευρύτερη περιοχή έρευνας εκτείνεται από την Βορειανατολική πλευρά της Λάρισας και φθάνει έως την λίμνη Κάρλα. Πρόκειται για πεδινή έκταση, στην οποία καλλιεργούνται μονοετείς ως επί το πλείστον καλλιέργειες, με το βαμβάκι να κατέχει την πρώτη θέση με περίπου 70%, τον αραβόσιτο τη δεύτερη θέση με περίπου 20% και 10% διάφορες άλλες εποχιακές και δενδρώδεις καλλιέργειες (Τ.Ο.Ε.Β. Πηγειού).

Για την άρδευση των καλλιεργειών υπάρχουν πολλές αποστραγγιστικές τάφροι και δύο τσιμεντένιες αρδευτικές διώρυγες. Η κεντρική τάφρος του Ασμακίου (8T), μήκους περίπου 15 Km, άρχισε να λειτουργεί το 1967. Έως και το 2005 εξυπηρετούσε την άρδευση 140.000 περίπου στρεμμάτων (Εικόνα 1).

Το «Ασμάκι», ενώ είναι μια αποστραγγιστική τάφρος, στην πραγματικότητα λειτουργεί ως μια τεράστια λίμνη για σκοπούς αρδευτικούς, η οποία μαζί με τους ταμιευτήρες της περιοχής, φιλοξενεί, μεγάλο πλήθος και ποικιλία ειδών ορνιθοπανίδας, που παλαιότερα διαβιούσε στη λίμνη Κάρλα. Από το Μάρτιο του 2009, το «Ασμάκι», χρησιμοποιείται και για τη μεταφορά νερού στην ανασυσταθείσα λίμνη της Κάρλας.

Για τις ανάγκες αυτής της εργασίας επιλέχθηκαν συνολικά 11 δειγματοληπτικοί σταθμοί. Ένα σημείο δειγματοληψίας (Σ1) βρίσκεται εκτός τους πεδίου μεκλέτης και πιο συγκεκριμένα Νοτιοδυτικά της λίμνης Κάρλας, πλησίον του εργοστάσιου τσιμέντων «Ηρακλής». Οι σταθμοί δειγματοληψίας επιλέχθηκαν με βάση την τάξη του «αποστραγγιστικού – αρδευτικού δικτύου», την ύπαρξη σημειακών ή μη πηγών ρύπανσης και την ευκολία πρόσβασης, δεδομένου, ότι, το πεδίο μεκλέτης βρίσκεται σε μια κατά βάση αγροτική περιοχή, με σημεία τα οποία δεν είναι εύκολα προσβάσιμα (Σχήμα 1, Πίνακας 1).



Σχήμα 1. Περιοχή έρευνας.

Πίνακας 1. Οι σταθμοί δειγματοληψιών

A/A	Σταθμοί	Θέση Σταθμού	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος
1.	Σ1	Πλησίον εργοστασίου τσιμέντων Ηρακλής	39° 24'.085	22° 46'.951
2.	Σ2	Σήραγγα Κάρλας (1Τ)	39° 27'.044	22° 48'.608
3.	Σ3	Γέφυρα Στεφανοβικείου (1Τ)	39° 28'.825	22° 46'.816
4.	Σ4	Καλαμάκι (1Τ)	39° 33'.418	22° 43'.390
5.	Σ5	Πλασιά (Συμβολή 1Τ και 8Τ)	39° 38'.539	22° 39'.036
6.	Σ6	Γέφυρα Ελευθερίου (8Τ)	39° 39'.756	22° 32'.342
7.	Σ7	Πλησίον εργοστασίου ΟΙΝΟΠΝΕΥΜΑΤΟΣ «ΧΑΤΖΗΔΗΜΑΣ» (παρακαμπτήριος 8Τ)	39° 39'.627	22° 29'.709
8.	Σ8	Πλησίον «ΠΕΛΑΣΓΙΣ Α.Ε.Β.Ε – πλυντήριο, βαφείο Υφασμάτων (παρακαμπτήριος 9Τ)	39° 41'.103	22° 29'.424
9.	Σ9	Περ. βιομηχανίας "INTERCOM FOODS" (παρακαμπτήριος 9Τ)	39° 41'.814	22° 29'.905
10.	Σ10	Γεντίκι 9Τ	39° 42'.289	22° 29'.987
11.	Σ11	Πλησίον σφαγείου Γυρτώνης (9Τ)	39° 44'.288	22° 28'.226

2.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν δύο φορές κατά τη διάρκεια δύο ετών (24/072013 – 23/072014). Από κάθε δειγματοληπτικό σταθμό λήφθηκαν συνολικά τρία υποδείγματα κατ' έτος τα οποία αναμείχθηκαν. Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών υπήρχε μεγάλη ροή νερού, ενώ σε πάρα πολλά σημεία υπήρχαν έντονα στοιχεία θερμικής διαστρωμάτωσης, αφού ως γνωστό το «Ασμάκι», (λόγω του ότι λειτουργεί ως αποθηκευτικός χώρος νερού για την άρδευση των παρακείμενων περιοχών), έχει την ιδιαιτερότητα να αποτελεί ταυτόχρονα ποτάμιο και λιμναίο οικοσύστημα.

Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων συλλέχτηκε ποσότητα 100 - 200 g επιφανειακού ίζηματος (μέχρι βάθους 5 cm) και επί τόπου αφαιρέθηκαν οι μεγάλες πέτρες και τα ξένα σώματα. Ακολούθησε αεροξήρανση των δειγμάτων στο εργαστήριο με περιοδική ανακίνηση μέχρι σταθερού βάρους (48 περίπου ώρες) και τελικό ποσοστό υγρασίας 0 - 7%. Μετά την αεροξήρανση ακολούθησε ξήρανση σε κλίβανο στους 40 °C μέχρι σταθερού βάρους. Στα ξηρά δείγματα ακολούθησε λειτρίβηση και κοσκίνιση με κόσκινο βρογχίδας 2 mm². Προδιαγραφές προετοιμασίας δειγμάτων ίζηματος ορίζονται στο ASTM C 999 (1983). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δοχεία πολυαιθυλενίου και φυλάσσονταν σε ξηραντήρα σε σκιερό μέρος.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του Περιφερειακού Εργαστηρίου Γεωργικών Εφαρμογών και Αναλύσεως Λιπασμάτων (Π.Ε.Γ.Ε.Α.Λ.). Το εργαστήριο εφαρμόζει σύστημα ποιότητας κατά ISO 17025: Για τον προσδιορισμό των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε μέθοδος η οποία βασίζεται στη κατεργασία του δείγματος με 4M HNO₃ (Spesito et al., 1982). Χρησιμοποιήθηκαν 2 g δείγματος ιλύος που τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρησης των 50 ml με πώμα (τύπου falcon) και προστέθηκαν 12,5 ml HNO₃ 4M. Οι φιάλες πωματίστηκαν και ανακινήθηκαν ελαφρά. Στη συνέχεια οι σωλήνες τοποθετήθηκαν σε φούρνο για 16 ώρες σε θερμοκρασία 80 °C. Τα ολικά μέταλλα Cd, Cr, Pb, Ni, Cu, Zn και Hg προσδιορίσθηκαν στην ατομική απορρόφηση (VARIAN 220 FS). Προσδιορίσθηκε ακόμα η οργανική ουσία με την μέθοδο Walkley & Black.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μετά τις χημικές αναλύσεις προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στα Σχήματα 2 και 3. Όπως φαίνεται όλες οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην ιλύ ήταν σημαντικά χαμηλότερες από τις οριακές τιμές για χρησιμοποίηση της ιλύος στη γεωργία, σύμφωνα με την οδηγία 86/278/EOK η οποία επικυρώθηκε με την Υ.Π. 80568/4225/7-8-91.

Η μικρή συγκέντρωση είναι σε πολύ μεγάλο βαθμό φυσιολογική δεδομένου ότι στην περιοχή δεν λειτουργούν μεγάλες βιομηχανίες των οποίων τα απόβλητα να περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Οι τιμές είναι ακόμα πολύ μικρότερες από τις μετρήσεις όλων των προηγούμενων ετών. Σημειώνεται ότι στην περιοχή έχουν αναστείλει τη λειτουργία τους δύο μεγάλα εργοστάσια (παραγωγής οινοπνεύματος και βαφής ενδυμάτων). Παρατήρηση: Με την KYA 80568/4225/91 ενσωματώθηκε στην Ελληνική νομοθεσία η Οδηγία 86/278/EOK, χωρίς τροποποιήσεις. Έχει γίνει μόνο προσθήκη ορίων για το χρώμιο: 500 mg/kg ξηράς ουσίας για το Cr(III) και 10 mg/kg ξηρού για το Cr(VI) (Πίνακας 5).



Σχήμα 2. Μετρηθείσες τιμές επτά βασικών βαρέων μετάλλων σε ιλύ (έτος 2013).



Σχήμα 3. Μετρηθείσες τιμές επτά βασικών βαρέων μετάλλων σε ιλύ για το έτος 2014.

Σε ότι αφορά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των περιόδων 2008-2009 και 2011-2012, σε 60 περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων παρουσίασαν μείωση και σε 50 αύξηση (Πίνακες 2, 3 και 4). Πιο συγκεκριμένα στο σταθμό Σ1 παρατήθηκε αύξηση της τιμής του Cr, Pb και Cu, στους σταθμούς Σ2, Σ3 και Σ4 του Ni και του Cu, στο σταθμό Σ5 του Cr και Cu, στο σταθμό Σ6 του Cr, Ni και Cu, στο σταθμό Σ7 του Cr και Ni, στο σταθμό Σ8 του Pd και Ni, στο σταθμό Σ9 του Cr, Ni και Pd, στο σταθμό Σ10 του Cr και Ni και στο σταθμό Σ11 του Pd και Cu. Στο σταθμό Σ7 (πλησίον εργοστασίου παραγωγής οινοπνεύματος) παρατηρήθηκε πολύ μικρότερη συγκέντρωση Cu, κάτι που δικαιολογείται πλήρως, αφού εδώ και τρία χρόνια το εργοστάσιο έχει διακόψει την λειτουργία του. Η παρουσία Cu σχετίζεται με το πρόσθετο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ένυδρος θειικός χαλκός) που χρησιμοποιείται για την παραγωγή οινοπνεύματος.

Πίνακας 2. Μετρηθείσες τιμές πέντε βασικών βαρέων μετάλλων σε ιλύ (mg/kg) (έτη 2008 και 2009)

Σταθμοί	Cd/Έτος		Cr/Έτος		Pb/Έτος		Ni/Έτος		Cu/Έτος	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
Σ1	0,16	0,18	155	158	14	14	150	152	35,0	36,0
Σ2	0,14	0,13	98	100	11	10	200	201	40,0	40,0
Σ3	0,4	0,5	111	120	12	13	153	158	46,0	46,0
Σ4	0,12	0,15	126	129	14	15	190	191	43,0	45,0
Σ5	0,05	0,05	131	131	14	14	213	219	47,0	48,0
Σ6	0,12	0,13	106	110	11	13	220	223	36,0	37,0
Σ7	0,50	0,54	120	124	58	69	230	232	426,0	430,0
Σ8	0,11	0,11	130	131	11	12	241	242	42,0	44,0
Σ9	0,12	0,11	140	141	12	14	247	249	45,0	47,0
Σ10	0,14	0,13	122	126	16	17	228	230	69,0	71,0
Σ11	0,12	0,18	106	158	18	14	207	152	47,0	36,0

Σε ότι αφορά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των ετών 2013 και 2014 με όλα τα προηγούμενα, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, διαπιστώνεται σημαντική μείωση στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και μικρή αύξηση της οργανικής ουσίας. Η αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας (είναι από τους κύριους παράγοντες ισχυρής συγκράτησης των στοιχείων στο έδαφος, επειδή σχηματίζει σταθερές διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις (χηλικές ενώσεις), (Adriano, 1986), έχει σχέση με την σημαντική ροή νερού καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, η οποία προήλθε από την αυξημένη βροχόπτωση των τελευταίων ετών, αλλά και από τη μεταφορά νερού μέσω της κεντρικής διώρυγας προς τη λίμνη Κάρλα (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Η Οργανική ουσία (%) στους 11 δειγματοληπτικούς σταθμούς.

Σταθμοί	Οργανική ουσία (%) έτος 2009	Οργανική ουσία (%) έτος 2012	Οργανική ουσία (%) έτος 2014
Σ1	0,8	4,5	5,0
Σ2	0,5	1,2	1,8
Σ3	7,3	8,8	8,5
Σ4	1,1	1,3	2,0
Σ5	1,1	1,5	1,6
Σ6	4,4	0,9	2,0
Σ7	6,4	4,0	4,0
Σ8	1,1	3,4	4,0
Σ9	4,9	6,4	6,0
Σ10	8,0	6,8	7,0
Σ11	3,0	5,2	5,3

Τέλος επισημαίνεται ότι η απευθείας εφαρμογή της Ιλύος στο έδαφος υπόκειται στους περιορισμούς της ΚΥΑ 80568/4225/91. Απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.

Σημείωση: Τα Zn και Hg μετρήθηκαν για πρώτη φορά και κατά συνέπεια δεν μπορεί να γίνει καμία σύγκριση.

Πίνακας 4. Μετρηθείσες τιμές πέντε βασικών βαρέων μετάλλων σε Ιλύ (mg/kg) (έτη 2011 και 2012)

Σταθμοί	Cd/ έτος		Cr/ έτος		Pb/ έτος		Ni/ έτος		Cu/ έτος	
	2011	2012	2011	2012	2011	2012	2011	2012	2011	2012
Σ1	0,76	0,78	64,1	60,1	49,1	48,1	73,1	79,1	63,0	60,0
Σ2	0,00	0,00	80,8	85,8	9,1	9,2	211,4	218,4	62,0	67,0
Σ3	0,00	0,00	101,2	10242	8,0	8,6	203,2	200,0	53,1	54,9
Σ4	0,00	0,00	90,9	92,9	10,4	11,6	201,7	205,8	43,0	48,1
Σ5	0,00	0,00	91,0	95,0	10,1	12,1	189,1	195,1	54,3	50,6
Σ6	0,00	0,00	204,8	202,8	6,4	7,4	760,7	769,8	40,5	42,3
Σ7	0,11	0,13	130,4	135,4	33,8	31,8	260,3	271,3	89,1	199,3
Σ8	0,00	0,00	120,4	122,4	22,3	24,3	250,2	255,3	40,4	42,9
Σ9	0,00	0,00	191,7	193,7	14,6	12,7	500,1	505,2	40,1	43,0
Σ10	0,00	0,00	180,1	171,1	10,1	12,0	430,6	451,4	43,0	45,0
Σ11	0,10	0,09	74,4	79,4	26,4	29,4	161,2	179,4	59,1	57,4

Πίνακας 5. Οριακές τιμές βαρέων μετάλλων σε ιλύ και έδαφος (Οδηγία 86/278/ΕΟΚ)

A/A	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΟΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ ΙΛΥ ΠΟΥ	ΟΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ ΓΙΑ ΕΔΑΦΟΣ
1.	Χαλκός (Cu)	1000-1750	50-100
2.	Κάδμιο (Cd)	20-40	-
3.	Μόλυβδος ()	750-1200	50-300
4.	Νικέλιο (Ni)	300-400	30-75
5.	Υδράργυρος (Hg)	16-25	-
6.	Αρσενικό (As)		-
7.	Ψευδάργυρος (Zn)	2500-4000	160-300

3.1. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η Στατιστική Ανάλυση έγινε με τη χρήση του στατιστικού πακέτου Minitab (Κουτρουβέλης 1999) και παρουσιάζεται στους πίνακες 6 και 7 και στο Σχήμα 4.

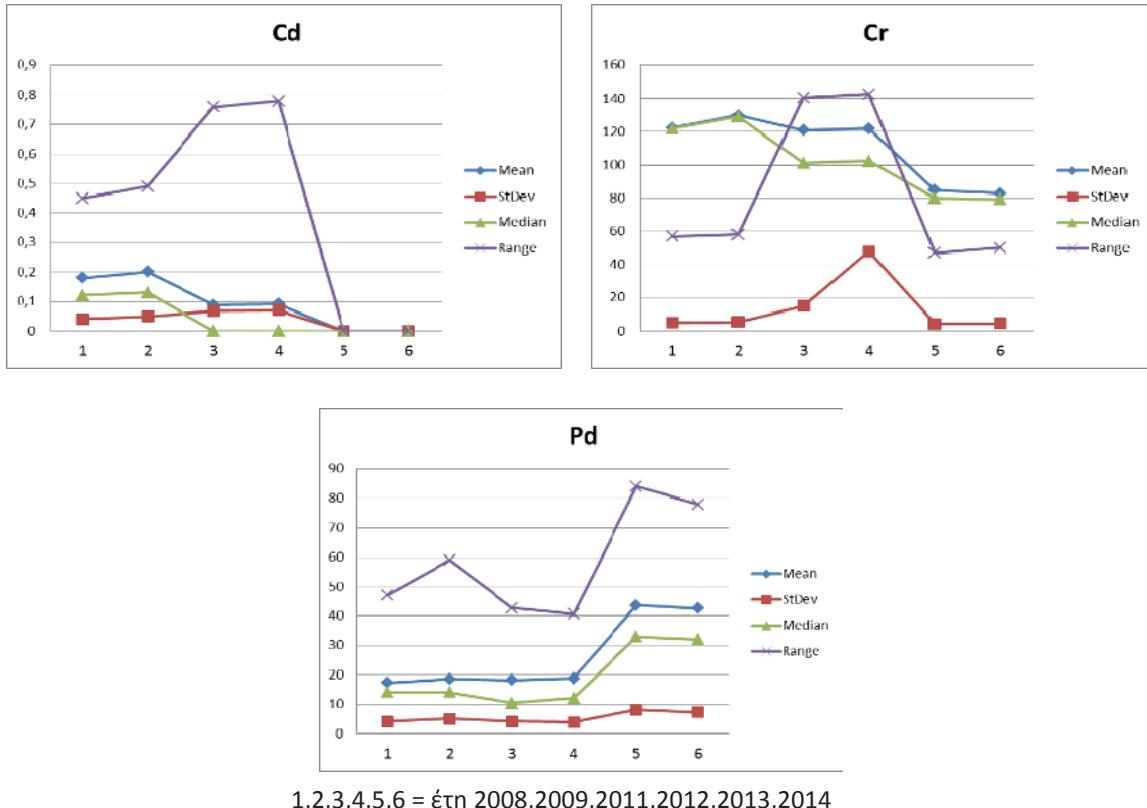
Πίνακας 6. Ανά έτος στο σύνολο των έντεκα σταθμών

	Variable	Mean	StDev	Variance	Min.	Q1	Median	Q3	Max.	Range	IQR
Cd/Έτος	2008	0,18	0,041	0,1381	0,05	0,12	0,12	0,16	0,5	0,45	0,04
	2009	0,200	0,048	0,162	0,05	0,11	0,13	0,18	0,54	0,49	0,07
	2011	0,088	0,068	0,2268	0	0	0	0,1	0,76	0,76	0,1
	2012	0,090	0,070	0,2329	0	0	0	0,09	0,78	0,78	0,09
	2013	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2014	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr/Έτος	2008	122,2	5,03	16,69	98	106	122	131	155	57	25
	2009	129,8	5,35	17,73	100	120	129	141	158	58	21
	2011	120,9	15	49,8	64,1	80,8	101,2	180,1	204,8	140,7	99,3
	2012	121,9	48,1	2317,6	60,1	85,8	102,4	171,1	202,8	142,7	85,3
	2013	84,85	4,39	14,56	63	74,4	80	100	110	47	25,6
	2014	82,85	4,68	15,52	60	72	79,4	102	110	50	30
Pb/Έτος	2008	17,36	4,12	13,66	11	11	14	16	58	47	5
	2009	18,64	5,06	16,79	10	13	14	15	69	59	2
	2011	18,21	4,06	13,47	6,4	9,1	10,4	26,4	49,1	42,7	17,3
	2012	18,84	3,9	12,95	7,4	9,2	12,1	29,4	48,1	40,7	20,2
	2013	43,58	8,07	26,76	16	24	33	68	100	84	44
	2014	42,55	7,3	24,21	20	23	32	59,1	98	78	36,1
Ni/Έτος	2008	207,1	9,74	32,3	150	190	213	230	247	97	40
	2009	204,5	11	36,4	152	158	219	232	249	97	74
	2011	294,7	59	195,7	73,1	189	211,4	430,6	760,7	687,6	241,5
	2012	302,8	59,4	197,1	79,1	195	218,4	451,4	769,8	690,7	256,3
	2013	75,1	16,1	53,5	30	33	43	140	162	132	107
	2014	77,5	18	59,8	20	30	42	149	165	145	119
Cu/Έτος	2008	79,6	34,7	115,2	35	40	45	47	426	391	7
	2009	80	35,1	116,5	36	37	45	48	430	394	11
	2011	53,42	4,47	14,84	40,1	40,5	53,1	62	89,1	49	21,5
	2012	64,6	13,7	45,4	42,3	43	50,6	60	199,3	157	17
	2013	50,04	6,87	22,78	28	32	43	67	102	74	35
	2014	33,67	7,81	25,9	9	16	28	46	92	83	30

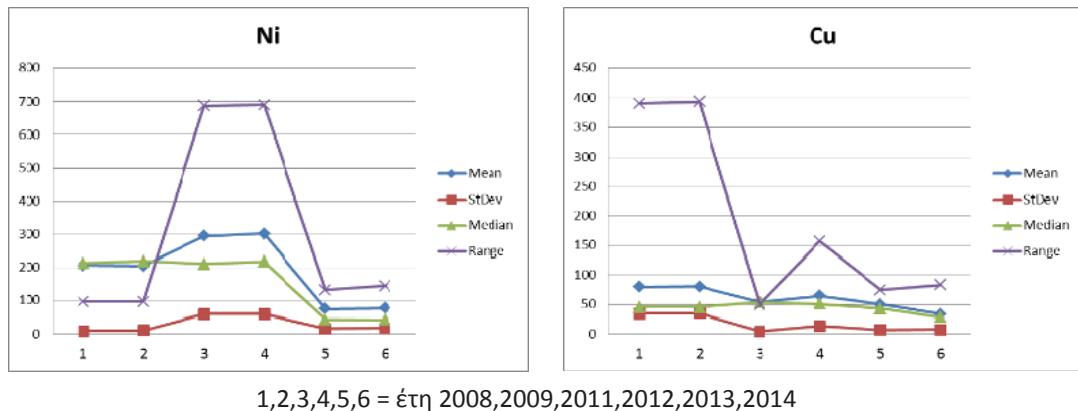
Πίνακας 7. Ανά έτος στο σύνολο των έντεκα σταθμών

	Variable	Mean	StDev	Variance	Min.	Q1	Median	Q3	Max.	Range	IQR
Zn/ έτος	2013	151,1	23,5	77,8	63	99	150	161,2	350	287	62,2
	2014	145,5	19,5	64,6	63	105	135	179,4	300	237	74,4
Hg/ έτος	2013	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2014	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Η τιμή της τυπικής απόκλισης StDev εάν είναι μικρή η μέση τιμή Mean αποτελεί αντιπροσωπευτικό στατιστικό μέτρο για την κατανομή της μεταβλητής .
 Το 50% των παρατηρήσεων απέχει από την διάμεσο Median (+,-) IQR .
 Το 25% των παρατηρήσεων είναι κάτω από Q1 .
 Το 75% των παρατηρήσεων είναι κάτω από Q3 .



1,2,3,4,5,6 = έτη 2008,2009,2011,2012,2013,2014



1,2,3,4,5,6 = έτη 2008,2009,2011,2012,2013,2014

Σχήμα 4. Υπολογισθείσες τιμές των στατιστικών παραμέτρων της μέσης τιμής, της τυπικής απόκλισης, της διαμέσου και του εύρους για τα έτη από 2008 έως 2014 για τα στοιχεία Cd,Cr,Pd,Ni και Cu.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αντωνόπουλος, Β., 2010. *Υδραυλική περιβάλλοντος και ποιότητα επιφανειακών υδάτων*, Εκδόσεις Τζιόλα, σελ. 488.
 Hejny, S., Raspopon, I. M. and Knet, J., 1986. *Studies on shallow lakes and ponds*. Academia, Praha.

- Jamshidi-Zanjani, A and Saeedi, M., 2013. *Metal pollution assessment and multivariate analysis in sediment of Anzali international wetland*. Environmental Earth Sciences, 70 4, 1791-1808.
- Κουτρουβέλης, Ι., 1999. *Βασικά εργαλεία και μέθοδοι για τον έλεγχο της ποιότητας*. Τόμος Α. Πιθανότητες και στατιστική Ι. Μεταπτυχιακό πρόγραμμα Διασφάλιση Ποιότητας, σελ. 147-161.
- Li, P., Qian, H., Howard, K. and Wu, J., 2015. *Heavy metal contamination of Yellow River alluvial sediments, northwest China*, Environmental Earth Sciences, 73, 3403-3415.
- Ray, S. and White, W., 1976. *Selected aquatic plants as indicator species for heavy metal pollution*, Journal of Environmental Science and Health, 11 (12): 717-725.
- Sawidis, T., Stratis, I. and Zachariadis, G. A., 1991. *Distribution of heavy metals in sediments and aquatic plants of the river Pinios (Central Greece)*. Science of the Total Environment, 102, 261-266.
- Sawidis, T., Brown, M. T., Zachariadis, G. and Stratis, I., 2001. *Trace metal concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea*. Environment International, 27, 43 – 47.
- Sposito, G., Lund, L., Chang, A., 1982. *Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases*. Soil Science Society of America Journal, 46, 260–264.
- Walkley, A. and Black, I.A., 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science, 3, 29–37.
- Yu, J., Huang, Z., Chen, T., Qin, D., Zeng, X. and Huang, Y., 2012. *Evaluation of ecological risk and source of heavy metals in vegetable growing soils in Fujian province, China*. Environmental Earth Sciences, 65, 29–37.

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΚΒΟΛΗΣ
ΤΟΥ ΑΓΩΓΟΥ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ «ΑΙΝΕΙΑΣ» Ν. ΜΗΧΑΝΙΩΝΑ,
ΘΕΡΜΑΪΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ**

Χ. Λάκης¹, Α. Παπαζαφειρίου², Σ. Στεφάνου^{3,✉}

¹Α.Π.Θ., Τμ. Γεωπονίας, 54124, Θεσσαλονίκη

²Χαλκιδικής 101, 542 48, Θεσσαλονίκη

³Α.Τ.Ε.Ι. Θεσ/νίκης, Τμ. Τεχνολόγων Γεωπόνων, Σίνδος 57400, Θεσσαλονίκη, ✉ stefst2@cp.teithe.gr

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ποιότητα του θαλάσσιου νερού και των ιζημάτων του πυθμένα στο σημείο εκροής του αγωγού «Αίνεια», στην περιοχή του ανατολικού Θερμαϊκού κόλπου. Για τις ανάγκες της εργασίας πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες, νερού και ιζημάτων πυθμένα από 20 θέσεις δειγματοληψίας. Στα δείγματα νερού μετρήθηκαν η θερμοκρασία, η αγωγιμότητα, και οι συγκεντρώσεις NH_4 , NO_2 , NO_3 , PO_4 και Zn , Cu , Pb , Cd , Fe , Mn και Cr . Στα ιζήματα πυθμένα προσδιορίστηκαν οι ολικές συγκεντρώσεις Zn , Cd , Pb , Cu , Fe , Mn , Cr και Ni . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις παραμέτρους που μετρήθηκαν για τις δύο εποχές του έτους, παρά μόνο για τη θερμοκρασία. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που μετρήθηκαν είναι όλες κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια, για την περίοδο μελέτης.

Λέξεις κλειδιά: Ποιότητα θαλάσσιου νερού, Θερμαϊκός κόλπος, Ιζήματα πυθμένα, Βαρέα μέταλλα

**ESTIMATION OF POLLUTION IN THE COASTAL AREA OF SEWAGE DISCHARGE
FROM THE “AINEIAS” PIPE, N. MIHANIONA, THERMAIKOS GULF**

C. Lakis¹, A. Papazafeirou², S. Stefanou^{3,✉}

¹A.U.Th, School of Agriculture, 54124, Thessaloniki

²Halkidikis 101, 542 48, Thessaloniki

³Α.Τ.Ε.Ι. of Thessaloniki, Dep. of Agric. Techn., Sindos 57400, Thessaloniki, ✉ stefst2@cp.teithe.gr

Abstract

In this study, the quality of sea water and seabed sediments was investigated at the outlet of the wastewater treatment plant “Aineia” in East Thermaikos Gulf. The study was motivated by the observation that there was no presence of algae or other sea creatures on the seabed, which caused concerns for the water quality. 20 samples were collected in February and August 2014 from seawater and sediments. Temperature, EC, NH_4 , NO_2 , NO_3 , PO_4 and Zn , Cu , Pb , Cd , Fe , Mn , Cr concentrations were measured in seawater while in the seabed sediments the total concentrations of Zn , Cd , Pb , Cu , Fe , Mn , Cr and Ni were determined. The results showed that there are no significant differences among the measured parameters for the two sampling periods, except temperature, and that the concentrations measured in the study period are within accepted limits, therefore there is no need for concern as to the water quality.

Key words: Seawater quality, Thermaikos gulf, Seabed sediments, Heavy metals

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση των θαλασσών είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα που επηρεάζεται από τοπικές και χρονικές δράσεις. Η ανθρωπότητα από την αρχή της ύπαρξής της χρησιμοποίησε τα θαλάσσια συστήματα για την διατήρηση και ανάπτυξη των κοινωνιών της. Οι χρήσεις των συστημάτων στις περισσότερες των περιπτώσεων ήταν αλόγιστες και βασισμένες στη θεώρηση ότι τέτοια αχανή συστήματα δεν μπορούν εύκολα να επηρεαστούν ενώ ακόμα και σε μία τέτοια περίπτωση η αποκατάσταση θα ήταν γρήγορη και εύκολη και προπαντός θα γινόταν από την ίδια τη φύση.

Οι επιπτώσεις της ρύπανσης μπορεί να είναι άμεσες ή έμμεσες. Οι άμεσες επιπτώσεις ακολουθούν συνήθως μεγάλα επεισόδια ρύπανσης κατά τα οποία ρυπογόνες ουσίες εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον (κυρίως σε κλειστούς κόλπους) σε μεγάλες συγκεντρώσεις, συνήθως μετά από ατυχήματα, και προκαλούν αποτελέσματα σε μικρό χρονικό διάστημα και σε μεγάλο αριθμό μελών μιας βιοκοινωνίας (θάνατος ψαριών). Τα θαλάσσια συστήματα μπορεί να παραμείνουν νεκρά ή έντονα επηρεασμένα για μεγάλο χρονικό διάστημα ή να μην μπορούν να ανακάμψουν αν δεν ληφθούν τα κατάλληλα διορθωτικά μέτρα. Τα έμμεσα αποτελέσματα της ρύπανσης είναι ίσως πιο επικίνδυνα και πιο εκτεταμένα από τα άμεσα διότι επιδρούν στις θαλάσσιες βιοκοινωνίες και τα οικοσυστήματα για μεγάλο χρονικό διάστημα, επηρεάζοντας όλα τα τροφικά επίπεδα και τις αλληλεξαρτήσεις των οργανισμών. Έτσι, ενώ δεν εμφανίζεται άμεση εξόντωση θαλάσσιων οργανισμών, υπάρχουν επιδράσεις στις διαδικασίες αναπαραγωγής, στην αντοχή των οργανισμών σε ασθένειες, στη διάρκεια ζωής τους - πολλοί δε από τους οποίους δεν κατορθώνουν να φθάσουν ούτε ως την πρώτη αναπαραγωγή - μείωση της αφθονίας και των αποθεμάτων, βιοσυσσώρευση τοξικών μετάλλων και οργανικών ουσιών κλπ. (Ντούλα, 2003).

Οι ρύποι που μπορεί να βρεθούν στο νερό επηρεάζουν με διάφορους τρόπους και διαφορετική ένταση τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του, ενώ σε ακραίες καταστάσεις μπορούν να προκαλέσουν ακόμα και το θάνατο θαλάσσιων οργανισμών. Όλοι οι οργανισμοί πάντως δεν επηρεάζονται με το ίδιο τρόπο ή στον ίδιο βαθμό από τη ρύπανση καθώς κάποιοι είναι περισσότερο ανθεκτικοί από άλλους ή ακόμα κάποιοι βιοσυσσωρεύουν ρύπους σε μεγαλύτερο βαθμό (Ντούλα, 2003).

Τα παραπάνω έχουν κυρίως έντονες επιδράσεις σε περιοχές που τα ύδατα δεν ανανεώνονται γρήγορα ή εύκολα όπως είναι οι κλειστοί κόλποι και ιδιαίτερα αυτοί στους οποίους αναπτύσσονται εμπορικές και βιομηχανικές δραστηριότητες με συνεχείς απορρίψεις αποβλήτων μεγάλου ρυπαντικού φορτίου για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Η μόλυνση και η ρύπανση του Θερμαϊκού κόλπου είναι ένα πρόβλημα που έχει απασχολήσει τα τελευταία χρόνια πάρα πολλούς ερευνητές και επιστήμονες καθώς έχει περιβαλλοντικές, κοινωνικές και οικονομικές συνέπειες. Ο Θερμαϊκός κόλπος αποτελεί σημαντικό όσο και εξαιρετικά ευαίσθητο οικοσύστημα, ως πεδίο άσκησης αλιευτικών, τουριστικών, ναυτιλιακών δραστηριοτήτων, ως τελικός αποδέκτης των εκροών μιας εκτενέστατης περιοχής, που περιλαμβάνει το μητροπολιτικό κέντρο της Θεσσαλονίκης και την πεδιάδα της Κεντρικής Μακεδονίας και συνδέεται μέσω των μεγάλων ποταμών με την FYROM και την Δυτική Μακεδονία, και ως αναπόσπαστο στοιχείο της ποιότητας ζωής και περιβάλλοντος του ευρύτερου πολεοδομικού συγκροτήματος της Θεσσαλονίκης (Karako Georgis et al., 2006; Nikolaidis, 2004; Nikolaidis et al., 2006; Raftopoulou and Dimitriadis, 2010). Παρόλα αυτά, επιβαρύνεται με ρύπους προερχόμενους από βιομηχανικές δραστηριότητες, αστικά λύματα, γεωργικές απορροές και πετρελαιοειδή.

Η συγκεκριμένη εργασία δεν μελετά το πρόβλημα σε ολόκληρο τον Θερμαϊκό κόλπο αλλά στο ανατολικό τμήμα του, κοντά στο Αγγελοχώρι, όπου εκβάλλει ο αγωγός εξόδου της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων - βοθρολυμάτων «Αίνεια». Μετρήθηκαν φυσικοχημικές παράμετροι στα νερά και στα ιζήματα του πυθμένα, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα με τις επιτρεπόμενες τιμές και τέλος αποτυπώθηκαν τα στοιχεία αυτά σε ένα χαρτογραφικό υπόβαθρο. Αφορμή για τη μελέτη αυτή ήταν η παρατήρηση των τοπικών οστρακοκαλλιεργητών ότι στην γύρω περιοχή από την έξοδο του αγωγού δεν παρατηρείται ανάπτυξη φυκών και άλλων θαλάσσιων ζωντανών οργανισμών στον πυθμένα, γεγονός που τους δημιούργησε ανησυχία για την ποιότητα των καλλιεργειών τους.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Περιοχή μελέτης

Η περιοχή μελέτης αποτελεί τμήμα του ανατολικού Θερμαϊκού κόλπου, και συγκεκριμένα κοντά στην περιοχή αγωγού εξόδου της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων – Βοθρολυμάτων «Αίνεια» στο Αγγελοχώρι. Η «Αίνεια» δέχεται ένα μέρος των αστικών λυμάτων από τους δήμους Θερμαϊκού και Θέρμης, καθώς και μεγάλο αριθμό βυτίων καθημερινά, ενώ με την ολοκλήρωση των αποχετευτικών δικτύων θα καλύψει όλες τις τουριστικές περιοχές. Η εγκατάσταση, η οποία εγκαινιάστηκε το 1997, μπορεί να επεξεργάζεται στο πρώτο στάδιο σχεδιασμού της α' φάσης 29.000 m^3 την ημέρα. Αρχικά επεξεργαζόταν μικρές ποσότητες αστικών λυμάτων από τη Μηχανιώνα και το Αγγελοχώρι μέσω δικτύου και τριών αντλιοστασίων αλλά κυρίως βοθρολύματα, τα οποία οδηγούνταν εκεί με βυτιοφόρα οχήματα. Σημειώνεται ότι ήδη σήμερα λειτουργούν ο κεντρικός αποχετευτικός αγωγός των τουριστικών περιοχών, τα οκτώ νέα αντλιοστάσια, καθώς και το αποχετευτικό δίκτυο των άνω της οδού Θεσσαλονίκης - Μηχανιώνας περιοχών του δήμου Θερμαϊκού, τα λύματα των οποίων οδηγούνται στην «Αίνεια» προς επεξεργασία.

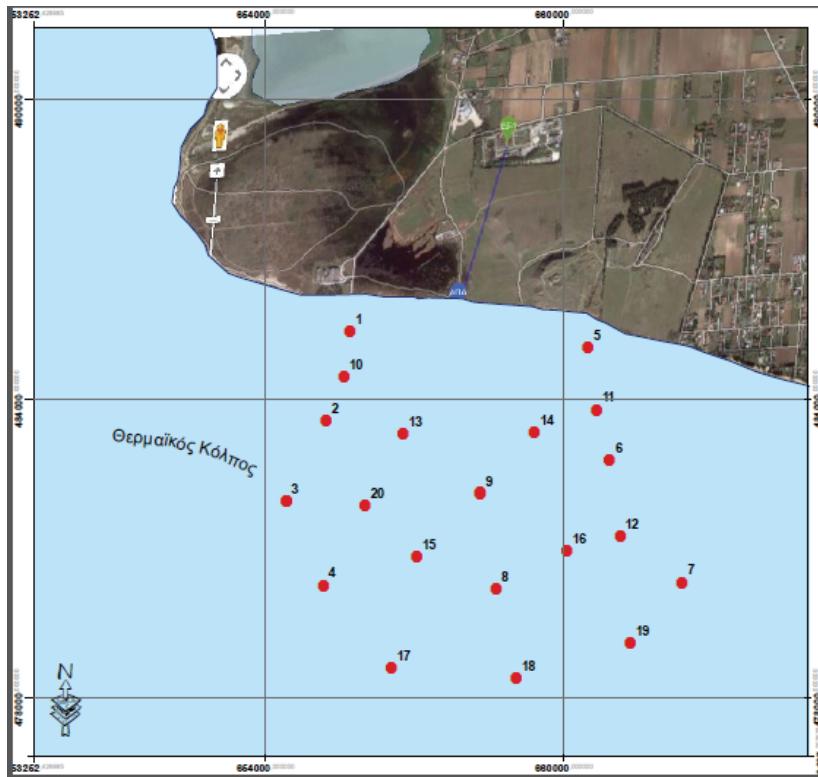
Σήμερα επεξεργάζονται στην ΕΕΛ «Αίνεια» με δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία και ταυτόχρονη απομάκρυνση αζώτου κατά μέσο όρο 2.500 m^3 την ημέρα βοθρολύματα και 5.000 m^3 την ημέρα αστικά λύματα με πολύ καλά αποτελέσματα. Συνολικά το 2006 επεξεργάστηκαν $2.650.000 \text{ m}^3$ λυμάτων και εξυπηρετήθηκαν 46.355 βυτία (πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2015).

2.2. Δειγματοληψία

Για τις ανάγκες της εργασίας αυτής έγιναν δύο δειγματοληψίες, η μία κατά τον Φεβρουάριο του 2014 και η άλλη τον Αύγουστο του ίδιου έτους. Οι δειγματοληψίες περιελάμβαναν δείγματα νερού που ελήφθησαν 1 m πάνω από την επιφάνεια του πυθμένα και ιζημάτων πυθμένα, από 20 θέσεις δειγματοληψίας όπως φαίνονται στην Εικόνα 1.

Για κάθε σημείο δειγματοληψίας προσδιορίστηκαν οι γεωγραφικές συντεταγμένες μέσω GPS σύμφωνα με το σύστημα ΕΓΣΑ87. Επιτόπου μετρήθηκε η θερμοκρασία ενώ στο εργαστήριο μετρήθηκαν φυσικοχημικές παράμετροι, όπως η αγωγιμότητα, αλλά και χημικές παράμετροι όπως το αμμώνιο, τα νιτρικά, τα φωσφορικά, τα νιτρώδη και οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όπως ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb) ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn), το χρώμιο (Cr) και το κάδμιο (Cd) (American Public Health Association, 1999).

Τα δείγματα ιζημάτων, μετά την άφιξή τους στο εργαστήριο, χωνεύτηκαν με βασιλικό νερό (3:1 HCl:HNO₃) σε υάλινα ποτήρια πάνω σε μια ηλεκτρική εστία για 2 ώρες και αραιώθηκαν σε συγκεκριμένο όγκο με αποσταγμένο νερό (ASTM D4698-92, 2007). Στη συνέχεια προσδιορί-



Εικόνα 1. Θέσεις δειγματοληψίας νερού και ιζημάτων πυθμένα.

στηκαν οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όπως ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb) ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn), το χρώμιο (Cr), το κάδμιο (Cd) και το νικέλιο (Ni). Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων προσδιορίστηκαν σε συσκευή ICP.

Ένα μέρος του ιζήματος μεταφέρθηκε σε κλίβανο όπου παρέμεινε σε θερμοκρασία 110°C για 1 ώρα μέχρι την οριστική απομάκρυνση του κατακρατηθέντος νερού και στη συνέχεια ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας. Ο προσδιορισμός του οργανικού υλικού έγινε με τη μέθοδο LOI (Lost on Ignition – απώλεια στην πύρωση) (Αλιφραγκής, 2010).

2.3. Επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Η στατιστική ανάλυση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ανάλυσης της διακύμανσης (Analysis of Variance) σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0,05$. Η εύρεση διαφορών μεταξύ των μέσων όρων έγινε με το κριτήριο της Ελάχιστης Σημαντικής Διαφοράς (LSD). Όλες οι παραπάνω αναλύσεις έγιναν με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου JMP[®] 7.0 της SAS (Sall et al., 2007), ενώ η χαρτογραφική απόδοση των αποτελεσμάτων έγινε με τη χρήση του πακέτου ArcGIS 9.3 της ESRI.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι συγκεντρώσεις των παραμέτρων που μετρήθηκαν στο θαλασσινό νερό και στα ιζήματα του πυθμένα για τους μήνες Φεβρουάριο και Αύγουστο φαίνονται στους Πίνακες 1 και 2, αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις του ανόργανου αζώτου με τη μορφή κυρίως των νιτρικών ιόντων, είναι υψηλότερες τον Φεβρουάριο σε σχέση με τον Αύγουστο στο Θερμαϊκό κόλπο. Οι χαμηλότερες, έως και μηδενικές τιμές το καλοκαίρι εξηγούνται αν ληφθεί υπόψη η κατανάλωση από την πρωτογενή παραγωγή (φυτοπλαγκτόν). Με μόνο κριτήριο την συγκέντρωση των

Πίνακας 1. Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των παραμέτρων που μετρήθηκαν στο νερό της θάλασσας κατά τον Φεβρουάριο και τον Αύγουστο του 2014.

Στοιχεία με το ίδιο γράμμα δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά

Παράμετρος	Φεβρουάριος	Αύγουστος
Θερμοκρασία	13.64 ± 0.30 ^a	27.20 ± 0.33 ^b
Αλατότητα	37.60 ± 0.19 ^a	36.16 ± 0.38 ^b
NH ₄	0.04 ± 0.03 ^a	0.04 ± 0.08 ^a
NO ₂	0.01 ± 0.02 ^a	0.01 ± 0.02 ^a
NO ₃	1.25 ± 0.48 ^a	0.80 ± 0.64 ^a
PO ₄	0.06 ± 0.09 ^a	1.32 ± 0.39 ^a
Fe	45.5 ± 20.12 ^a	45.00 ± 23.1 ^a
Zn	8.98 ± 2.85 ^a	9.39 ± 10.28 ^a
Cu	13.54 ± 5.17 ^a	7.85 ± 5.76 ^b
Mn	206.9 ± 33.09 ^a	218.80 ± 43.31 ^a
Pb	16.83 ± 6.60 ^a	16.29 ± 3.62 ^a
Cd	1.08 ± 1.53 ^a	0.48 ± 0.21 ^a
Cr	4.05 ± 4.17 ^a	5.37 ± 4.46 ^a

Πίνακας 2. Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των παραμέτρων που μετρήθηκαν ιζήματα του πυθμένα κατά τον Φεβρουάριο και τον Αύγουστο του 2014.

Στοιχεία με το ίδιο γράμμα δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά

Παράμετρος	Φεβρουάριος	Αύγουστος
Οργανική ουσία	3,87 ± 1,74	
CaCO ₃	13,80 ± 5,09	
Fe	19,71 ± 6,45 ^a	26,45 ± 6,87 ^b
Zn	74,80 ± 43,36 ^a	77,73 ± 30,91 ^a
Cu	45,61 ± 9,42 ^a	36,98 ± 14,05 ^b
Mn	129,68 ± 37,01 ^a	155,76 ± 38,71 ^b
Pb	42,98 ± 7,78 ^a	34,12 ± 12,03 ^b
Cd	0,94 ± 0,54 ^a	0,86 ± 0,58 ^a
Cr	65,17 ± 8,56 ^a	49,61 ± 19,24 ^b
Ni	45,74 ± 6,19 ^a	49,09 ± 10,60 ^a

νιτρικών, ο Θερμαϊκός κόλπος θα έπρεπε να χαρακτηριστεί σαν μεσοτροφικός έως και ευτροφικός κόλπος. Όμως, περιοριστικός παράγοντας στον ευτροφισμό του Θερμαϊκού κόλπου είναι ο φωσφόρος, ο οποίος κυμαίνεται σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα. Γι' αυτό το λόγο τελικά ο Θερμαϊκός κόλπος χαρακτηρίζεται ως ολιγοτροφικός (Υπουργείο Μακεδονίας Θράκης, 2008).

Όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα, και με βάση τις τιμές που δίνονται στην διεθνή βιβλιογραφία (US EPA, 1982, 1980b; GERM - Geochemical Earth Reference Model, 1998; Reimann and Caritat, 1998; ATSDR, 2000; Szefer, 2002; Nozaki, 2005) δεν υπάρχει πρόβλημα ρύπανσης από ανόργανα στοιχεία στην περιοχή του Ανατολικού Θερμαϊκού κόλπου, στην εκβολή του αγωγού εξόδου της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων – Βοθρολυμάτων «Αίνεια», στο Αγγελοχώρι. Μάλιστα παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις του Cd και του Cr στην περιοχή μελέτης είναι μη ανιχνεύσιμες τόσο κατά το Φεβρουάριο όσο και κατά τον Αύγουστο του 2014.

Ωστόσο παρέμεινε η απορία γιατί δεν παρατηρείται ανάπτυξη φυκών και άλλων θαλάσσιων ζωντανών οργανισμών στον πυθμένα. Η απάντηση βρίσκεται στις φυσικοχημικές σταθερές, την θερμοκρασία και την πυκνότητα.

Όταν το φώς του ήλιου πέφτει στη θάλασσα η θερμότητα απορροφάται περισσότερο από τα επιφανειακά στρώματα αυξάνοντας τη θερμοκρασία τους, ελαττώνοντας ταυτόχρονα τη πυκνότητά τους. Στη συνέχεια η θερμότητα που απορροφήθηκε με τη βοήθεια του ανέμου, των ρευμάτων και της ατμοσφαιρικής πίεσης μεταφέρεται σε μεγαλύτερο βάθος. Τα στρώματα που δημιουργούνται δεν μπορούν πλέον να αναμειχθούν λόγω διαφορετικής πυκνότητας (όπως το νερό με το λάδι). Το αποτέλεσμα είναι η θερμοκρασία να μην ελαττώνεται ομαλά με το βάθος. Δημιουργείται λοιπόν μια περιοχή με έντονη θερμοκρασιακή μεταβολή, οποία ονομάζεται θερμοκλινές. Το θερμοκλινές σχηματίζεται την άνοιξη, ακολουθεί κάθετη πορεία προς το βυθό και τελικά καταστρέφεται το χειμώνα με την ανάμειξη των υδάτων και την εξίσωση της θερμοκρασίας σχεδόν σε όλα τα βάθη. Το εύρος του θερμοκλινούς και η θερμοκρασιακή μεταβολή που παρουσιάζει εξαρτώνται από την εποχή, τη μέρα, την ώρα και φυσικά το τόπο.

Η δεύτερη παράμετρος που παίζει ρόλο είναι η πυκνότητα. Το θαλασσινό νερό περιέχει κατά μέσο όρο 32-38 g/L αλάτι και μέχρι 1000 mg/L SS (αιωρούμενα στερεά). Το νερό που εκβάλλεται από τον αγωγό εξόδου της «Αίνειας» είναι σχεδόν καθαρό, και ως πιο αραιό ανεβαίνει προς τα πάνω. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με τα θαλάσσια ρεύματα της περιοχής και το θερμοκλινές έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία στρωμάτων με διαφορετικές πυκνότητες και περιεκτικότητα σε αλάτι, τα οποία έχουν τη μορφή γλώσσας. Αυτά τα ρεύματα δεν είναι σταθερά αλλά μεταβάλλονται διαρκώς, ακόμα και μέσα στη διάρκεια της ημέρας. Οι οργανισμοί λοιπόν που ζουν στο περιβάλλον του πυθμένα δεν μπορούν να ανταπεξέλθουν σε αυτές τις διαρκείς μεταβολές και προτιμούν άλλες, πιο σταθερές περιοχές. Το φαινόμενο παύει να υφίσταται μετά από κάποια απόσταση από τον αγωγό εξόδου καθώς η στήλη του νερού ομογενοποιείται. Μία λύση για την αποφυγή του φαινομένου αυτού θα ήταν η προσθήκη στα επεξεργασμένα λύματα ποσότητας θαλάσσιου αλατιού από αλυκές ώστε να υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε θαλασσινό νερό και ιζήματα του πυθμένα που πραγματοποιήθηκαν κατά τους μήνες Φεβρουάριο και Αύγουστο του 2014, δεν υπάρχει πρόβλημα ρύπανσης από ανόργανα στοιχεία στην περιοχή μελέτης. Το πρόβλημα που παρατήρησαν οι οστρακοκαλλιεργητές και το οποίο τους ανησύχησε, οφείλεται στις διαφορετικές πυκνότητες και θερμοκρασίες ανάμεσα στο θαλασσινό νερό και στο νερό που εκβάλλεται από τον αγωγό του βιολογικού καθαρισμού. Το φαινόμενο θα μπορούσε να αποφευχθεί με την προσθήκη αλατιού στο νερό του βιολογικού καθαρισμού.

Πάντως, παρά το γεγονός ότι δεν παρατηρούνται προβλήματα, δεν θα πρέπει να υπάρξει εφησυχασμός αλλά να γίνεται συνεχής και συστηματική παρακολούθηση των φυσικοχη-

μικών και βιολογικών παραμέτρων στο νερό, τα ιζήματα και τους θαλάσσιους οργανισμούς του κόλπου για τη διαρκή εκτίμηση της τροφικής κατάστασής του. Τέλος, θα πρέπει να γίνεται συνεχής σωστή και επιστημονική ενημέρωση και ευαισθητοποίηση του κοινού, μέσω των ΜΜΕ και του διαδικτύου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αλιφραγκής, Δ., 2010. *Περιγραφή – Δειγματοληψία – Εργαστηριακές Αναλύσεις Δασικών Εδαφών και Φυτικών Ιστών*. Εκδόσεις Αϊβάζη. Θεσσαλονίκη, σελ. 230
- ASTM D4698-92, 2007. *Standard Practice for Total Digestion of Sediment Samples for Chemical Analysis of Various Metals*. ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2000. *Drinking water health advisory for manganese*. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA
- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed.* L.S. Clesceri, A.E. Greenberg and A.D. Eaton (eds).
- GERM (Geochemical Earth Reference Model), 1998. *Chemical characterization of the Earth, its major reservoirs and the fluxes between them*. <http://earthref.org/GERM/>
- Karageorgis, A.P., Kapsimalis, V., Kontogianni, A., Skourtos, M., Turner, K.R. and Salomons, W., 2006. *Impact of 100-year human interventions on the deltaic coastal zone of the Inner Thermaikos Gulf (Greece): A DPSIR framework analysis*. Environmental Management 38:304-315.
- Nikolaidis, G., 2004. *Monitoring of harmful algal blooms at the marine area of Thessaloniki Prefecture*. Final report submitted to the Fisheries Directorate of the Prefecture of Thessaloniki, Greece.
- Nikolaidis, N.P., Karageorgis, A.P., Kapsimalis, V., Marconis, G., Drakopoulou, P., Kontoyiannis, H., Krasakopoulou, E., Pavlidou, A. and Pagou, K., 2006. *Circulation and nutrient modeling of Thermaikos Gulf, Greece*. Journal of Marine Systems 60:51-62.
- Nozaki, Y., 2005. *A fresh look at element distribution in the North Pacific*. AGU <http://www.agu.org/eos.elec/97025e.html>)
- Ντούλα, Μ., 2003. *Φαινόμενα ρύπανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον - Επιπτώσεις στις βιοκοινωνίες. Ινστιτούτο Εδαφολογίας Αθηνών*. Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας
- Raftopoulou, E.K. and Dimitriadis, V.K., 2010. *Assessment of the health status of mussels *Mytilus galloprovincialis* along Thermaikos Gulf (Northern Greece): An integrative biomarker approach using ecosystem health indices*. Ecotoxicology and Environmental Safety 73:1580-1587.
- Reimann, C. and Caritat, P., 1998. *Chemical elements in the environment*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Sall, J., Creighton, L. and Lehman, A., 2007. *JMP® Start Statistics: A Guide to Statistics and Data Analysis Using JMP®, Fourth Edition*. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Szefer, P., 2002. *Metal pollutants and radionuclides in the Baltic Sea – an overview*. Oceanologia 44:129–178.
- U.S. EPA, 1982. *An expose and risk assessment for lead*. Washington DC. Office of Water Regulation Standard. Monitoring and data, Support Division, USEPA 440/4-85/010, NTIS PB85 – 220 606.
- U.S. EPA, 1980. *Exposure and risk assessment for zinc*. Office of Water Regulations and Standards (WH-553) EPA 440/4-81-016. PB85-212009.

Υ.ΠΕ.Κ.Α., 2015. *Εθνική βάση δεδομένων των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων*. Βάση Δεδομένων Παρακολούθησης Λειτουργίας Υδατικό Διαμέρισμα: 10 - Κεντρική Μακεδονία «ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ - ΤΟΥΡΙΣΤΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ».<http://astikalimata.ypeka.gr>

Υπουργείο Μακεδονίας Θράκης, 2008. *Μελέτη της ρύπανσης του Θερμαιϊκού κόλπου και προτάσεις για την άμεση αντιμετώπισή της*. Φορέας Υλοποίησης: Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Α.Π.Θ. Επιστημονικός Υπεύθυνος προγράμματος: Κων/νος Φυτιάνος

ΕΚΠΛΥΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΠΑΡΑΣΙΤΙΚΟΥ ΦΑΡΜΑΚΟΥ EPRINOMEKTIN ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΕΣ ΣΤΗΛΕΣ

Β. Λίτσκας^{1,2}, Χ. Παρασκευάς^{3,✉}, Ξ. Καραμανλής¹, Γ. Μπατζίας⁴

¹Τομέας Ζωικής Παραγωγής, Ιχθυολογίας, Οικολογίας και Προστασίας Περιβάλλοντος,
Τμήμα Κτηνιατρικής, Α.Π.Θ., 54124.

² Εργαστήριο Αειφορικής Γεωργίας, Τμήμα Γεωπονικών Επιστημών,
Βιοτεχνολογίας και Επιστήμης Τροφίμων, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου,
Αρχ. Κυπριανού 30, 3036, Λεμεσός

³ Τομέας Εγγείων Βελτιώσεων, Εδαφολογίας και Γεωργικής Μηχανικής, Τμήμα Γεωπονίας Α.Π.Θ.,
54124 Θεσσαλονίκη ✉ paraskevasb@gmail.com

⁴ Τομέας Δομής και Λειτουργίας Ζωικών Οργανισμών, Τμήμα Κτηνιατρικής Α.Π.Θ., 54124.

Περίληψη

Η eprinomectin ανήκει στις αβερμεκτίνες (π.χ. abamectin, ivermectin κ.άλ.) και χρησιμοποιείται παγκοσμίως στην κτηνιατρική. Μελετήθηκε η μετακίνησή της σε εδαφικές στήλες μετά από εφαρμογή υδατικού διαλύματος (0.01 M CaCl₂) για διάστημα 30 ημερών. Μετά το τέλος της περιόδου αυτής έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης της στο στραγγιστικό νερό και στις εδαφικές στρώσεις. Η συγκέντρωση της eprinomectin βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου στα δείγματα του στραγγιστικού διαλύματος ενώ εντοπίστηκε μέχρι το βάθος των πρώτων 10 cm των εδαφικών στηλών. Επομένως, ο κίνδυνος ρύπανσης των υπογείων νερών με eprinomectin αναμένεται μικρός. Τα αποτελέσματα μπορεί να είναι χρήσιμα στο σχεδιασμό οικοτοξικολογικών μελετών με την eprinomectin στο εδαφικό περιβάλλον.

Λέξεις κλειδιά: Αντιπαρασιτικά φάρμακα, αβερμεκτίνες, εδαφικό περιβάλλον, προσρόφηση

MOBILITY OF THE ANTIPARASITIC DRUG EPRINOMEKTIN IN SOIL COLUMNS

V. Litskas^{1,2}, C. Paraskevas^{3,✉}, X. Karamanlis¹, G. Batzias⁴

¹Department of Animal Structure and Function, Laboratory of Ecology and Environmental Protection,
School of Veterinary Medicine, A.U.Th., 54124 Thessaloniki

²Laboratory of sustainable agriculture, Department of Agriculture, Biotechnology and Food Science,
Cyprus University of Technology, Arch. Kyprianou 30, 3036 Limasol

³Department of Hydraulics, Soil Science and Agricultural Engineering, School of Agriculture, A.U.Th.,
54124 Thessaloniki ✉ paraskevasb@gmail.com

⁴Department of Animal Structure and Function, Laboratory of Pharmacology, School of Veterinary
Medicine, A.U.Th., 54124 Thessaloniki

Abstract

Eprinomectin is a globally used antiparasitic drug. We studied its behavior in soil columns according to the protocol OECD 312. After 30 days of 0.01 M CaCl₂ solution application the drug was not detected in the drainage water daily collected. The drug was detected in a depth of 10 cm in the soil columns. Therefore the risk for groundwater contamination after the application of contaminated manure in agricultural fields is assessed as low. Our results could be useful in eprinomectin environmental assessment and the design of ecotoxicological studies for this drug.

Key words: antiparacitic drugs, avermectins, soil environment, chromatography, adsorption

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ρύποι όπως είναι τα φυτοφάρμακα, τα κτηνιατρικά φάρμακα αλλά και τα φάρμακα που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος μπορεί να καταλήξουν στο εδαφικό περιβάλλον μετά από εφαρμογή στις καλλιέργειες (φυτοφάρμακα), εφαρμογή της κοπριάς ως λίπασμα (κτηνιατρικά φάρμακα) ή άρδευση με επεξεργασμένα αστικά λύματα (αντιβιοτικά και λοιπές φαρμακευτικές ενώσεις). Για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τις ουσίες αυτές είναι απαραίτητη η γνώση της δυνατότητας μετακίνησης τους στο εδαφικό περιβάλλον προς τα υπόγεια νερά (OECD 2004, Αντωνόπουλος 2003). Διάφορες μέθοδοι είναι διαθέσιμες για την εκτίμηση της έκτασης της μετακίνησης των ουσιών αυτών στο έδαφος, όπως είναι η μελέτη της προσρόφησης τους στα εδαφικά υλικά (OECD, 2000). Για μη ιονιζόμενες ουσίες ο συντελεστής επιμερισμού στην οκτανόλη και το νερό (n -octanol/water partition coefficient, K_{ow}) χρησιμοποιείται επίσης για την εκτίμηση της ικανότητας μετακίνησης των ουσιών αυτών στο έδαφος (OECD, 2004). Επιπλέον, η έκπλυση των ρύπων σε εδαφικές στήλες (OECD, 2004) αποτελεί πειραματική μέθοδο για την εκτίμηση της δυνατότητας μετακίνησης τους στο εδαφικό περιβάλλον (Wierenga & van Genuchten, 1989, Αντωνόπουλος, 1999, Αντωνόπουλος, 2000, Αντωνόπουλος, 2003, OECD, 2000, Abu-Zreig and Abu-Ashour, 2004, Kay et al., 2005, Drillia et al., 2005, Wehrhan et al., 2007, Wehrhan et al., 2007, Serrano et al., 2013, Dusek et al., 2015).

Οι μακροκυκλικές λακτόνες, όπου ανήκει και η eprinomectin (EPM), χρησιμοποιούνται ευρέως και σε παγκόσμιο επίπεδο στην κτηνιατρική (ivermectin, doramectin, EPM), στη γεωργία (abamectin) και στις ιχθυοκαλλιέργειες (emamectin benzoate). Η EPM προς το παρόν επιτρέπεται να χρησιμοποιείται αποκλειστικά στα βοοειδή ενώ μελετάται η δυνατότητα χρήσης της στα αιγοπρόβατα αλλά και στις ιχθυοκαλλιέργειες. Οι κυριότερες φυσικοχημικές της ιδιότητες παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες της eprinomectin. Δεδομένα από Merck & co. (1996) και Litskas et al. (2011)

Παράμετρος	Τιμές
Διαλυτότητα στο νερό	3.5 mg/L (pH 7.3)
Τάση ατμών	5.33×10^{-9} bar (22.5 °C)
Συντελεστής επιμερισμού οκτανόλη/νερό	K_{ow} 5.4 (υδατικό διάλυμα, pH 6.8)
Συντελεστής προσρόφησης/εκρόφησης	K_d^{ads} 6.4 - 21.4/ K_d^{des} 23.2 - 124.6
Υδρόλυση	DT ₅₀ (pH 7) 2026 ημέρες
Διάσπαση στο έδαφος	DT ₅₀ 64 ημέρες (αερόβιες συνθήκες)

Σε αντίθεση με ορισμένες άλλες αβερμεκτίνες, ελάχιστες δημοσιεύσεις υπάρχουν για τη μελέτη της τύχης της EPM στο περιβάλλον (Litskas et al., 2011; 2013). Ο σκοπός της έρευνας ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς της EPM σε εδαφικές στήλες, ακολουθώντας το πειραματικό πρωτόκολλο OECD 312 (OECD, 2004).

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τη μελέτη της έκπλυσης (μετακίνησης) της EPM στο έδαφος χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο OECD 312 (2004) «Έκπλυση σε στήλες εδάφους». Για την υλοποίηση των πειραμάτων με το πρωτόκολλο OECD 312 δημιουργήθηκαν τέσσερις στήλες, τρεις από τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τους πειραματισμούς με την EPM και μία ως μάρτυρας (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Διάταξη των εδαφικών στηλών που χρησιμοποιήθηκαν στον πειραματισμό.

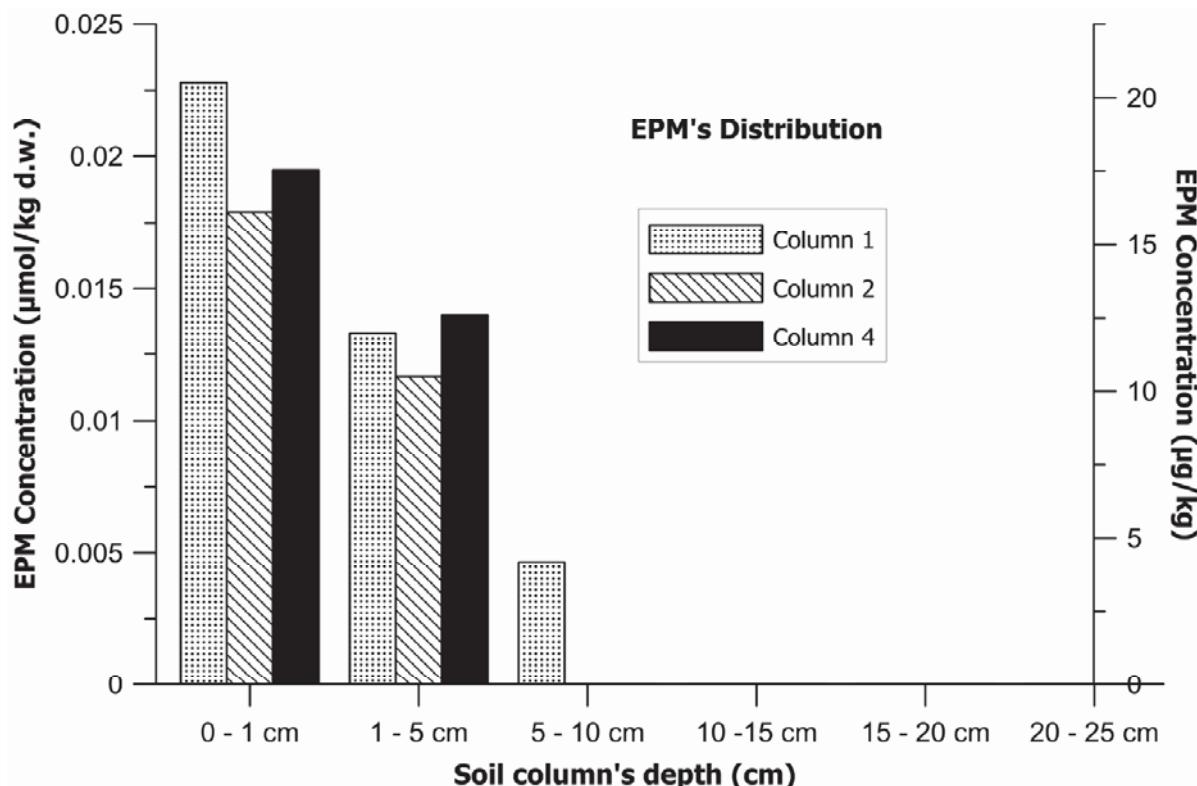
Οι στήλες ήταν από πολύ-βινυλο-χλωρίδιο (PVC), είχαν εσωτερική διάμετρο 10 cm και μήκος 30 cm. Για την πλήρωση τους με έδαφος μέχρι το ύψος των 24 cm, εφαρμόστηκε η εξής τεχνική: το έδαφος τοποθετήθηκε εντός των στηλών, σε στρώσεις των 0.5 cm με ενδιάμεση άρδευση με υδατικό διάλυμα 0.01 M CaCl_2 ώστε να επιτευχθεί καλύτερη συμπίεση του εδαφικού υλικού. Με σκοπό να περιοριστεί το φαινόμενο της πλευρικής ροής πάνω στα τοιχώματα των στηλών και να οδηγηθεί η ροή προς το κέντρο της εδαφικής στήλης τοποθετήθηκαν δύο εσωτερικοί δακτύλιοι (0.5 mm πάχος και 10 cm διάμετρος) σε βάθος 5 cm και 15 cm από την επιφάνεια του εδάφους. Το ύψους του εδαφικού υλικού έφτανε στα 24 cm και προστέθηκε 1 cm χαλαζιακής άμμου, η οποία περιείχε και την EPM και χαλίκι για να προστατευτεί η επιφάνεια από τις σταγόνες, κατά την εφαρμογή του υδατικού διαλύματος. Ποσότητα 10 µg EPM προστέθηκε στην επιφάνεια των εδαφικών στηλών. Τελικά, κάθε στήλη περιείχε 2125 g εδάφους (ξηρό βάρος). Η εφαρμοζόμενη δόση του υδατικού διαλύματος (0.01 M CaCl_2) ήταν 168 mL ανά ημέρα και η διάρκεια του πειράματος 30 ημέρες. Το στραγγιστικό νερό συλλεγόταν καθημερινά και ο προσδιορισμό της συγκέντρωσης της EPM σε αυτό αλλά και στο έδαφος, μετά το τέλος του πειράματος, έγιναν με βάση τις μεθόδους που περιγράφονται στις εργασίες των Litskas et al. (2010; 2011). Οι φυσικές ιδιότητες του εδαφικού υλικού δίνονται στον Πίνακα 2. Το έδαφος περιέχει ποσότητες ιλύος, αργίλου και οργανικής ουσίας, υλικά στα οποία προσροφάται η EPM (Litskas et al. 2011). Το έδαφος επιλέχθηκε ως αντιπροσωπευτικό τμήματος των ελληνικών και μεσογειακών γεωργικών εδαφών.

Πίνακας 2. Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδαφικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση των εδαφικών στηλών. Μέση τιμή και τυπικό σφάλμα ($n=4$)

Παράμετρος	Τιμές	Παράμετρος	Τιμές
Άμμος (%)	28 (2)	pH (1:5 0.01 M CaCl ₂)	7.1 (0.2)
Ιλύς (%)	52 (6)	Οργανική ουσία (%)	1.28 (0.2)
Άργιλος (%)	20 (2)	C.E.C. (meq/kg)	32.10 (0.9)

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η EPM δεν εντοπίστηκε σε κανένα από τα δείγματα στραγγιστικού νερού που συλλέγονταν καθημερινά για διάστημα 30 ημερών. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ισχυρή προσρόφηση του φαρμάκου στο έδαφος (Litskas et al., 2011). Η κατανομή της στις εδαφικές στρώσεις των τριών στηλών που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας, η EPM μετά από εφαρμογή 645.7 mm διαλύματος 0.01 M CaCl₂ παρέμεινε στα πρώτα 5 cm του εδάφους των στηλών. Παρόλα αυτά, το γεγονός ότι η διάσπασή της είναι βραδεία στο έδαφος (Litskas et al., 2013) μπορεί να ενέχει κινδύνους για τη συσσώρευσή της στα πρώτα εκατοστά των αγρών που εφαρμόζεται κοπριά ρυπασμένη με το αντιπαρασιτικό αυτό φάρμακο.



Σχήμα 2. Συγκέντρωση της EPM στις διάφορες εδαφικές στρώσεις των στηλών.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή εφαρμόστηκε το πρωτόκολλο 312 του OECD για τη μελέτη της έκπλυσης της EPM στο έδαφος. Οι αναλυτικές μέθοδοι που αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο μας για τον προσδιορισμό της σε δείγματα εδάφους και στραγγιστικού νερού εφαρμόστηκαν με επιτυχία στον πειραματισμό αυτόν. Μετά από την επιτυχή κατασκευή των εδαφικών στη-

λών και την έκπλυση η EPM παρέμεινε στα πρώτα 10 cm. Συνεπώς, ο κίνδυνος για τη μεταφορά της φαρμακευτικής ένωσης στα υπόγεια νερά είναι περιορισμένος. Παρόλα αυτά και δεδομένου ότι είναι ανθεκτική στη διάσπαση στο έδαφος η EPM μπορεί να συσσωρευτεί στα πρώτα εκατοστά των γεωργικών εδαφών με συνέπειες για τα είδη του εδαφικού οικοσυστήματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abu-Zreig, M., & Abu-Ashour, J., 2004. *Chloride and atrazine transport through saturated soil columns*. Toxicological & Environmental Chemistry 86, 181–190.
- Αντωνόπουλος, Β.Ζ. 1999. *Υδρολογία της ακόρεστης ζώνης του εδάφους*. Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
- Αντωνόπουλος, Β., 2000. *Μεταφορά μάζας και προσρόφηση ουσιών σε εδαφικά υλικά*, Πρακτικά 8ου Πανελλήνιου Συνεδρίου ΕΥΕ, Απρ/2000, Αθήνα, σελ. 443-450
- Αντωνόπουλος, Β., 2003. *Ποιότητα και ρύπανση υπόγειων νερών*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Drillia, P., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 2005. *Fate and mobility of pharmaceuticals in soil matrices*. Chemosphere, 60, 1034-1044.
- Dusek, J., Dohnal, M., Snehota, M., Sobotkova, M., Ray, C., and Vogel, T. 2015. *Transport of bromide and pesticides through an undisturbed soil column: A modeling study with global optimization analysis*. Journal of Contaminant Hydrology 175-176, 1–16.
- Kay, P., Blackwell, P.A., Boxall, A., 2005. *Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land*. Chemosphere, 60, 497-507.
- Litskas, V.D., Batzias, G.C., Karamanlis, X.N., Kamarianos, A.P., 2010. *Analytical procedure or the determination of Eprinomectin in soil and cattle faeces*. J Chromatography B, 878, 1537-1542.
- Litskas, V.D., Karamanlis, X.N., Batzias, G.C., Kamarianos, A.P., 2011. *Sorption of the anti-parasitic drug eprinomectin in three soils*. Chemosphere, 82, 193-198.
- Litskas, V.D., Karamanlis, X.N., Batzias, G.C., Tsioris, S.E., 2011. *Are the paracitidal avermectins resistant to dissipation in the environment? The case of eprinomectin*. Environment International, 60, 48-55.
- Merck & Co., 1996. *Ivomec Eprinex (eprinomectin) pour-on for beef and dairy cattle: environmental assessment*. Report NADA 141-079EA. Rahway, NJ, USA.
- OECD, 2000. *Guideline for the testing of chemicals 106: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method*. OECD, Paris, France.
- OECD, 2004. *Guideline for the testing of chemicals 312: Leaching in soil columns*. OECD, Paris, France.
- Serrano, S., Vlassopoulos, D., Garrido, F., and O'Day, P.A., 2013. *A Combined Site-Specific Metals Sorption and Transport Model for Intact Soil Columns*. Vadose Zone Journal 12).
- Wehrhan, A., Kasteel, R., Simunek, J., Groeneweg, J., Vereecken, H. 2007. *Transport of sulfadiazine in soil columns - Experiments and modelling approaches*. Journal of Contaminant Hydrology 89, 107–135.
- Wierenga, P.J., van Genuchten, M.T. 1989. *Solute transport through small and large unsaturated soil columns*. Ground Water 27, 35–42.