

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ MSc ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ ΣΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΚΟΜΠΟΣΤ

Σούμα Κατερίνα

A.M. 91106

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΣΚΟΥΛΛΟΣ Μ.

МЕЛН

ZEPH X.

ΝΙΚΟΛΕΛΗΣ Δ.

Αθήνα, 2013

Η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με τίτλο «Ο ρόλος της ποιότητας της οργανικής ύλης, την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο κόμποτ», εξετάστηκε και εγκρίθηκε ως προς το περιεχόμενο και την παρουσίαση.

Η εξεταστική επιτροπή

Ο επιβλέπων καθηγητής

Σκούλλος Μ.

Τα μέλη

Ζέρη Χ.

Νικολέλης Δ.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους πολύτιμους συνεργάτες μου Χριστίνα Ζέρη και Τατιάνα Κοσάνοβιτς για την επιστημονική καθοδήγησή τους με σκοπό πάντα την επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της έρευνας. Επίσης, ευχαριστώ τους καθηγητές Μ. Σκούλλο και Μ. Λοϊζίδου για την αμέριστη συμβολή τους στην εκπόνηση αυτής της ερευνητικής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ώριμα κόμποστ, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης (OM), η οποία αποτελείται από πολυάριθμους υποκαταστάτες με τους οποίους τα μέταλλα έχουν την τάση να συμπλοκοποιούνται. Γι' αυτό το λόγο, τα ώριμα κόμποστ συμπεριφέρονται στο έδαφος ως φυσικά συστήματα πολύ-υποκαταστατών. Παρά το γεγονός ότι η διαλυτή οργανική ύλη (DOM) των κόμποστ μπορεί να συνεισφέρει σε ένα μικρό ποσοστό στην ολική οργανική ύλη των οικοσυστημάτων, αναγνωρίζεται ως μία σημαντική συνιστώσα η οποία επηρρεάζει αποφασιστικά την κινητικότητα και την τοξικότητα των μετάλλων στο περιβάλλον.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε χημικός χαρακτηρισμός τεσσάρων ειδών κόμποστ διαφορετικής προέλευσης. Χρησιμοποιήθηκε κόμποστ βιομηχανικής παραγωγής, από το Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης και κομποστοποίησης (EMAK), κόμποστ από μονάδα κομποστοποίησης δημοτικής κλίμακας , από σύστημα ΔσΠ (σύστημα Διαλογής στην Πηγή), οικιακό κόμποστ και τέλος ένα εμπορικά διαθέσιμο κόμποστ από φύκια (Posidonia). Στην συνέχεια τα τέσσερα είδη κόμποστ υποβλήθηκαν σε τεστ εκπλυσιμότητας και τα εκπλύματα των κόμποστ αναλύθηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους και συγκεκριμένα φασματομετρία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), φασματομετρία υπέρυθρης – ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis), φθορισμομετρία τρισδιάστατης εκπομπής - διέγερσης (EEM). Τέλος, τα εκπλύματα των κόμποστ χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να γίνει διαχωρισμός της διαλυτής οργανικής ύλης σε κλάσματα, μέσω εκχύλισης από τις ρητίνες DAX-8 και XAD-4. Τα κλάσματα, τα οποία ελήφθησαν ήταν: υδρόφοβο (pho), τρανς υδρόφιλο (T-phi) και υδρόφιλο (phi). Στα κλάσματα αυτά, ερευνήθηκαν οι ιδιότητες συμπλοκοποίησης ορισμένων βαρέων μετάλλων (Cr, Cu, Mn, Ni, Cd, Pb, Zn) που είναι πιθανόν να βρίσκονται στο έδαφος.

ABSTRACT

One of the most alternative uses of biodegradable municipal solid wastes is the process of composting, which aims the production of an added-value product that can be used as a soil fertilizer. Mature composts contain stable organic matter (OM), which consists of the most numerous and most metal-reactive components, behaving as natural multiligand system. Although the amount of compost dissolved OM (DOM) may be small as compared to the bulk OM, it is recognised as an important component that controls the mobility and toxicity of metals in ecosystem.

In present work, several compost samples were taken from different pilot composting units located in Greece. The present study concern the chemical analysis of four types of composts from different substrates. The first sample was an industrial compost, the second from a municipal pilot plant, the third from a domestic pilot system and the fourth was a commercially available compost from sea wrack. The above composts were submitted to leaching test with deionized water and analyzed by spectroscopic methods and especially the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Ultraviolet–visible spectroscopy (UV-Vis), and 3D emission excitation spectrometry (EEM).

Finally, compost leachates were used in order to classify the present DOM to hydrophobic (pho-DOM), trans-hydrophilic (T-phi-DOM), hydrophilic (phi-DOM) and neutral hydrophobic - hydrophilic (N-DOM) fractions, the resins DAX-8 and XAD-4 were used. Binding properties of some heavy metals (Cr, Cu, Mn, Ni, Cd, Pb, Zn) to isolated DOM fractions was investigated. Prediction of the distribution of pollutant through metal concentration that detected in each above fractions, is indicative to each metal stability and mobility and contributes to the ecosystem conservation.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ : ΝΟΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ	4
 1.1 Θεσμικό πλαίσιο διαχείρισης βιοαποδομήσιμων στερεών αποβλήτων 1.2 Προδιαγραφές Βαρέων μετάλλων για την ποιότητα Κόμποστ στην ΕΕ και 	4 8
1.3 Υφιστάμενη κατάσταση διαχείρισης βιοαποβλήτων στην Ελλάδα 1.4 Υφιστάμενες μονάδες κομποστοποίησης στην Ελλάδα	9 11
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2⁰ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ 2.1 Χουμοποίηση 2.1.1 Χουμικές ουσίες 2.1.2 Διαχωρισμός χουμικών ουσιών 2.2 Εκπλυσιμότητα οργανικής ύλης 2.2.1 Έκπλυση εδαφών 2.3 Απορρόφηση βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον 2.4 Αλληλεπίδραση οργανικής ύλης με βαρέα μέταλλα 2.5 Απορρόφηση οργανικής ύλης στο UV-Vis 	13 13 16 17 18 18 19 23
 2.6 Φθορισμός οργανικής ύλης ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3⁰ : Βιβλιογραφική ανασκόπηση 3.1 Χαρακτηρισμός οργανικής ύλης με φασματοσκοπικές μεθόδους 3.2 Διαχωρισμός οργανικής ύλης με χρήση ρητινών 	26 29 29 32
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ⁰ : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	35
4.1 Κόμποστ διπλωματικής εργασίας 4.1.1 Ωριμότητα κόμποστ 4.1.2 Κωδικοποίηση δειγμάτων κόμποστ	35 37 37
 4.2 Πειραματική διαδικασία στερεών δειγμάτων κόμποστ 4.2.1 Προκατεργασία κόμποστ 4.2.2 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στο κόμποστ 4.2.3 Προσδιορισμός ολικού αζώτου (TN) στο κόμποστ 4.2.4 Προσδιορισμός μετάλλων και φωσφόρου στο κόμποστ 4.2.4.1 Χώνευση με μικροκύματα στερεών δειγμάτων 4.2.4.2 Φασματόμετρο Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) 4.2.5 Χαρακτηρισμός οργανικής ύλης 	38 38 40 43 44 45 46 47
4.3.1 Τεστ εκπλυσιμότητας 4.3.2 Προσδιορισμός pH, Αγωγιμότητας και TDS στα εκπλύματα	47 48

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

4.3.3 Προσδιορισμός μετάλλων και φωσφόρου στα εκπλύματα	49
4.3.3.1 Χώνευση εκπλυμάτων με μικροκύματα	49
4.3.3.2 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα στα εκπλύματα	50
4.3.4 Προσδιορισμός ολικού αζώτου στα εκπλύματα	51
4.3.5 Φασματόμετρο υπέρυθρης – ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis	52
4.3.6 Φθορισμόμετρο τρισδιάστατης εκπομπής διέγερσης	52
4.3.7 Διαχωρισμός υδρόφιλων – υδρόφοβων κλασμάτων οργανικής ύλης	53
4.3.7.1 Ενεργοποίηση Ρητινών DAX-8 και XAD-4	53
4.3.7.2 Καθαρισμός ρητινών	54
4.3.7.3 Υπολογισμός ποσότητας ρητινών	54
4.3.7.4 Προετοιμασία στηλών	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ⁰ : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	58
5.1 Χαρακτηρισμός στερεών δειγμάτων κόμποστ	58
5.1.1 Συγκεντρώσεις TOC, TN, TP	58
5.1.2 Υπολογισμός λόγων C/N, C/P	60
5.1.3 Χαρακτηρισμός οργανικής ύλης με FTIR	61
5.1.4 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων	67
5.2 Χαρακτηρισμός εκπλυμάτων κόμποστ	69
5.2.1 pH, αγωγιμότητα	69
5.2.2 Συγκεντρώσεις DOC, TN, TP στα εκπλύματα	70
5.2.3 Χαρακτηρισμός διαλυτής οργανικής ύλης με UV-Vis	72
5.2.4 Χαρακτηρισμός διαλυτής οργανικής ύλης με ΕΕΜ	75
5.2.5 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα	80
5.2.6 Διαχωρισμός διαλυτής οργανικής ύλης με ρητίνες Dax-8 και Xad-4	81
5.2.6.1 Κατανομή διαλυτής οργανικής ύλης	81
5.2.6.2 Κατανομή βαρέων μετάλλων	83
ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ⁰ · ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 1 Νομοθετικό πλαίσιο της Ε.Ε. και της Ελλάδας αναφορικά με την 6 ιεράρχηση της διαχείρισης των βιοαποδομήσιμων στερεών αποβλήτων
- Πίνακας 2 Όρια βαρέων μετάλλων για τα ευρωπαϊκά πρότυπα κόμποστ 8 (mg/kg ξηρής ύλης εκτός από όπου δηλώνεται)
- Πίνακας 3 Εκτίμηση της παραγωγής, σύστασης & εξέλιξης των 10 βιοαποβλήτων, ανά τομέα παραγωγής τους, σε επίπεδο χώρας (τον/έτος)
- Πίνακας 4 Σύσταση (%) των ΑΣΑ ανά περιφέρεια (2011) 11
- Πίνακας 5 Ενώσεις που απαρτίζουν τα διάφορα κλάσματα της DOM 17
- Πίνακας 6 Οι σημαντικότεροι μεταλλικοί οργανικοί υποκαταστάτες 20 ταξινομούνται σύμφωνα με την προτίμησή τους σε ισχυρά, μαλακά και ενδιάμεσα μέταλλα
- Πίνακας 7 Μήκη κύματος που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό 25 της διαλυτής οργανικής ύλης
- Πίνακας 8 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση χαρακτηριστικών 29 κορυφών FTIR, σε υλικό κόμποστ
- Πίνακας 9 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση χαρακτηριστικών 31 κορυφών στο UV-Vis , σε εκπλύματα κόμποστ
- Πίνακας 10 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση χαρακτηριστικών 31 κορυφών φθορισμού διέργεσης-εκπομπής, σε εκπλύματα κόμποστ
- Πίνακας 11 Κωδικοποίηση δειγμάτων κόμποστ 37
- Πίνακας 12 Πρόγραμμα φούρνου μικροκυμάτων για την χώνευση των 45 στερεών δειγμάτων κόμποστ
- Πίνακας 13 Πρόγραμμα φούρνου μικροκυμάτων για την χώνευση των 50 εκπλυμάτων
- Πίνακας 14 Φυσικά χαρακτηριστικά ρητινών DAX-8 και XAD-4 53
- Πίνακας 15 Αποτελέσματα αναλύσεων TOC, TN, TP, K των στερεών 58 δειγμάτων κ1, κ2, κ3, κ4
- Πίνακας 16 Συγκριτικός πίνακας ενδεικτικών αναλογιών των λόγων C/N, C/P 60 με τους λόγους της παρούσας εργασίας
- Πίνακας 17 Χαρακτηριστικές κορυφές FTIR των στερεών δειγμάτων κόμποστ 61

Πίνακας 18	Υπολογισμός λόγων για την αρωματικότητα και την ωριμότητα του κόμποστ	66
Πίνακας 19	Αποτελέσματα αναλύσεων βαρέων μετάλλων των δειγμάτων κόμποστ	67
Πίνακας 20	Τιμές pH και αγωγιμότητας εκπλυμάτων κόμποστ	70
Πίνακας 21	% συγκέντρωση και % έκπλυση από το αρχικό δείγμα, των παραμέτρων DOC, TN, TP στα εκπλύματα κόμποστ	71
Πίνακας 22	Υπολογισμός τιμών SUVA	73
Πίνακας 23	Υπολογισμός κλίσης S	74
Πίνακας 24	Χαρακτηριστικές κορυφές ΕΕΜ των εκπλυμάτων κόμποστ	75
Πίνακας 25	Αποτελέσματα αναλύσεων βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα κόμποστ κ1, κ2, κ3, κ4	80
Πίνακας 26	Συγκέντρωση DOC (mg/l) κλασμάτων, για κάθε έκπλυμα κόμποστ	78
Πίνακας 27	Συγκεντρώσεις μετάλλων (μg/l), στα κλάσματα της DOM, του εκπλύματος κ1 (Παράρτημα)	84
Πίνακας 28	Συγκεντρώσεις μετάλλων (μg/l), στα κλάσματα της DOM, του εκπλύματος κ2 (Παράρτημα)	84
Πίνακας 29	Συγκεντρώσεις μετάλλων (μg/l), στα κλάσματα της DOM, του εκπλύματος κ3 (Παράρτημα)	84
Πίνακας 30	Συγκεντρώσεις μετάλλων (μg/l), στα κλάσματα της DOM, του εκπλύματος κ4 (Παράρτημα)	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1	Υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαχείρισης βιοαποδομήσιμων αποβλήτων στην Ελλάδα	12
Εικόνα 2	Χημικές ιδιότητες χουμικών ενώσεων	14
Εικόνα 3	Χουμικό οξύ εδαφικής προέλευσης	15
Εικόνα 4	Φουλβικό οξύ εδαφικής προέλευσης	15
Εικόνα 5	Σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας	22
Εικόνα 6	Αυτόματος αναλυτής οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer – TOC)	39
Εικόνα 7	Ανάλυση στερεού δείγματος - Μονάδα TOC Analyzer Module SSM- 5000A for TOC-V Series	39
Εικόνα 8	Χειρισμός Λογισμικού - Μονάδα TOC Analyzer TOC-VCSH Shimadzu	39
Εικόνα 9	Χώνευση Gerhard Kjeldatherm KB / KBL	41
Εικόνα 10	Απόσταξη Gerhard Vapodest 30s	41
Εικόνα 11	Σωλήνες χώνευσης	41
Εικόνα 12	Διαδικασία χώνευσης	42
Εικόνα 13	Η αλλαγή χρώματος κατά την τιτλοδότηση	43
Εικόνα 14	Φούρνος μικροκυμάτων Milestone Start D	44
Εικόνα 15	Εξωτερικό του οργάνου ICP-MS Agilent 7700x	45
Εικόνα 16	Σύστημα FT IR	46
Εικόνα 17	Εκπλύματα κόμποστ. Από αριστερά προς δεξιά κ1, κ2, κ3, κ4	48
Εικόνα 18	Mονάδα TNM-1 της Shimadzu για την μέτρηση ολικού αζώτου υγρών δειγμάτων	51

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1	Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας	24
Σχήμα 2	Χαρακτηριστικό φάσμα φθορισμού χουμικών ενώσεων	28
Σχήμα 3	Χαρακτηριστικό φάσμα φθορισμού φουλβικών ενώσεων	28
Σχήμα 4	Διαχωρισμός της οργανικής ύλης, σε υδρόφοβη και υδρόφιλη	57
Σχήμα 5	Φάσμα απορρόφησης δείγματος κόμποστ βιομηχανικής κλίμακας (κ1)	63
Σχήμα 6	Φάσμα απορρόφησης δείγματος κόμποστ βιομηχανικής κλίμακας (κ2)	64
Σχήμα 7	Φάσμα απορρόφησης δείγματος κόμποστ βιομηχανικής κλίμακας (κ3)	64
Σχήμα 8	Φάσμα απορρόφησης δείγματος κόμποστ βιομηχανικής κλίμακας (κ4)	65
Σχήμα 9	% έκπλυση των παραμέτρων DOC, TN, TP στα εκπλύματα κ1, κ2, κ3, κ4	71
Σχήμα 10	Φάσμα UV-Vis εκπλυμάτων κ1, κ2, κ3, κ4	72
Σχήμα 11	Φάσμα φθορισμού εκπλύματος βιομηχανικού κόμποστ (κ1)	78
Σχήμα 12	Φάσμα φθορισμού εκπλύματος βιομηχανικού κόμποστ (κ2)	78
Σχήμα 13	Φάσμα φθορισμού εκπλύματος βιομηχανικού κόμποστ (κ3)	79
Σχήμα 14	Φάσμα φθορισμού εκπλύματος βιομηχανικού κόμποστ (κ4)	79
Σχήμα 15	Επί τοις εκατό % έκπλυση των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα κόμποστ κ1, κ2, κ3, κ4	81
Σχήμα 16	Διαγράμματα κατανομής ολικής συγκέντρωσης DOM % εκπλύματος κ1	82
Σχήμα 17	Διαγράμματα κατανομής ολικής συγκέντρωσης DOM % εκπλύματος κ2	82
Σχήμα 18	Διαγράμματα κατανομής ολικής συγκέντρωσης DOM % εκπλύματος κ3	83
Σχήμα 19	Διαγράμματα κατανομής ολικής συγκέντρωσης DOM % εκπλύματος κ4	83
Σχήμα 20	Συμπεριφορά συμπλοκοποίησης Cr στα κλάσματα της διαλυτής οργανικής ύλης	86

Σχήμα 21	Συμπεριφορά συμπλοκοποίησης Cu στα κλάσματα της διαλυτής οργανικής ύλης	86
Σχήμα 22	Συμπεριφορά συμπλοκοποίησης Cd στα κλάσματα της διαλυτής οργανικής ύλης	86
Σχήμα 23	Συμπεριφορά συμπλοκοποίησης Μη στα κλάσματα της διαλυτής οργανικής ύλης	86
Σχήμα 24	Συμπεριφορά συμπλοκοποίησης Νi στα κλάσματα της διαλυτής οργανικής ύλης	87
Σχήμα 25	Συμπεριφορά συμπλοκοποίησης Pb στα κλάσματα της διαλυτής οργανικής ύλης	87
Σχήμα 26	Συμπεριφορά συμπλοκοποίησης Ζη στα κλάσματα της διαλυτής οργανικής ύλης	87

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην σύγχρονη κοινωνία, η σωστή διαχείριση του περιβάλλοντος ώστε να προσεγγίσει την αειφορία, είναι αναγκαία αφού τα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι τεράστια. Η διαχείριση του περιβάλλοντος πρέπει να πραγματοποιηθεί με τρόπο ώστε να ικανοποιούνται οι ανάγκες των σημερινών γενεών αλλά και των μελλοντικών.

Μία από τις σημαντικότερες εκ των παραμέτρων που διέπουν την προστασία του περιβάλλοντος, αφορά στη διαχείριση των οικιακών στερεών αποβλήτων που παράγονται από κάθε μορφής παραγωγική ή καταναλωτική ανθρώπινη δραστηριότητα. Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων με τεχνικές και μεθόδους αντιρρύπανσης, αποτελεί βασική προτεραιότητα τόσο για τις αναπτυγμένες, όσο και για τις αναπτυσσόμενες χώρες.

Το μεγαλύτερο κλάσμα των στερεών αποβλήτων που καταλήγουν στους ΧΥΤΑ αποτελούν τα βιοαποδομήσιμα στερεά απόβλητα, τα οποία ορίζονται ως τα απόβλητα που μπορούν να αποδομηθούν με αερόβιες ή αναερόβιες διεργασίες.

Η σημαντικότητα της ολοκληρωμένης διαχείρισης των βιοαποδομήσιμων στερεών αποβλήτων έγκειται στην εκτροπή τους από τους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων (ΧΥΤΑ), λόγω των υψηλών εκπομπών βιοαερίου με υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο συμβάλλοντας στην κλιματική αλλαγή, και την παράλληλη αξιοποίησή τους με εναλλακτικές χρήσεις της βιοαποδομίσιμης οργανικής ύλης.

Μία από τις σημαντικότερες εναλλακτικές χρήσεις του βιοαποδομήσιμου οργανικού κλάσματος τόσο Διεθνώς, όσο και στην Ελλάδα είναι η διεργασία της κομποστοποίησης. Η αερόβια βιολογική επεξεργασία (κομποστοποίηση) των βιοαποδομήσιμων στερεών αποβλήτων αποτελεί την πλέον απλή, ασφαλή και κατανοητή τεχνολογία με την οποία μπορεί να επιτευχθεί τόσο η σταθεροποίηση του υποστρώματος όσο και η παραγωγή προϊόντος (κόμποστ) προστιθέμενης αξίας το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί ως υλικό για τη βελτίωση, κυρίως, των φυσικών ιδιοτήτων του εδάφους [1].

Πέρα όμως από την καθ΄ αυτή διεργασία, σημασία έχει να βρεθούν και ασφαλείς χρήσεις του κόμποστ. Τα κομποστοποιημένα απορρίμματα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας τους σε διάφορους ρύπους, όπως για παράδειγμα βαρέα μέταλλα, καθιστούν την ανάγκη για την μελέτη της κινητικότητας και της σταθερότητας των ρύπων αυτών, επιβεβλημένη. Ειδικά για τα βαρέα μέταλλα είναι γνωστό ότι η τοξικότητά τους στο οικοσύστημα σχετίζεται με τις χημικές μορφές των μετάλλων και με τον τρόπο σύνδεσής τους με τους οργανικούς υποκαταστάτες. Στη παρούσα διπλωματική εργασία, προσεγγίζεται το ερώτημα αυτό, και μελετάται η κινητικότητα των μετάλλων (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) σε εκπλύματα από κόμποστ σε συνδυασμό με την ποιότητα της οργανικής ύλης των εκπλυμάτων. Παράλληλα, διερευνήθηκε η καταλληλότητα των οπτικών ιδιοτήτων της οργανικής ύλης ως δείκτες σταθερότητας των κόμποστ.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τον χημικό χαρακτηρισμό τεσσάρων ειδών κόμποστ διαφορετικής προέλευσης. Χρησιμοποιήθηκε κόμποστ βιομηχανικής παραγωγής, από το Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης και κομποστοποίησης (ΕΜΑΚ), κόμποστ από μονάδα κομποστοποίησης δημοτικής κλίμακας, από σύστημα ΔσΠ (σύστημα Διαλογής στην Πηγή), οικιακό κόμποστ και τέλος ένα εμπορικά διαθέσιμο κόμποστ από φύκια (Posidonia). Τα τέσσερα διαφορετικά είδη κόμποστ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.

κεφαλαίο 1⁰ Νομικό πλαιδιό

1.1 Θεσμικό πλαίσιο διαχείρισης βιοαποδομήσιμων στερεών αποβλήτων

Τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα αποτελούν μέρος των Αστικών Αποβλήτων και σύμφωνα με την Οδηγία περί υγειονομικής ταφής 1999/31/ΕΚ ορίζονται ως «κάθε απόβλητο που είναι σε θέση να υποστεί αναερόβια ή αερόβια αποσύνθεση», όπως είναι τα απόβλητα τροφών, κηπουρικής, το χαρτί και το ξύλο.

Οι σχετικές οδηγίες της Ευρωπαϊκής ένωσης για τα απόβλητα, θέτουν ποιοτικούς στόχους ανακύκλωσης για το 47% από τα 300 εκ. τόνους αποβλήτων τα οποία παράγονται ετησίως στα κράτη μέλη, ενώ περίπου το 50% αυτής της ποσότητας οδηγείται προς ανακύκλωση.

Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί η εφαρμογή της Οδηγίας 1999/31/ΕΚ για την υγειονομική ταφή σχετικά με την μείωση των βιοαποδομήσιμων αστικών αποβλήτων που καταλήγουν σε ΧΥΤΑ όπου σε συνδυασμό με τους μακροπρόθεσμους και ενδιάμεσους στόχους, λειτούργησε προς την κατεύθυνση αυτή. Ωστόσο, η πλήρης υλοποίηση των στόχων εκτροπής εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση για πολλές χώρες στην ΕΕ όπως και στην Ελλάδα. Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι οι στόχοι που τίθενται σε ευρωπαϊκό επίπεδο παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο σε ότι αφορά την περαιτέρω προώθηση της ανακύκλωσης ανά ρεύμα αποβλήτων και καθιστά επιβεβλημένη την θέσπιση και ενσωμάτωση στόχων στις επερχόμενες μελλοντικές πολιτικές όλων των Κρατών Μελών.

Σε αυτήν την κατεύθυνση προσανατολίζεται ο πρόσφατος ΝΟΜΟΣ 4042 (ΦΕΚ Α 24/ 13-02-2012) σχετικά με «Ποινική προστασία του περιβάλλοντος – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων» που εναρμονίζεται με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ και την Οδηγία 2008/98ΕΚ και θέτει στόχους σχετικά με την διαχείριση των βιοαποβλήτων (άρθρο 41), ενώ ορίζονται τα κατάλληλα μέτρα και οι ελάχιστες απαιτήσεις ανάλογα με την περίπτωση (άρθρο 45) προκειμένου να ενθαρρυνθεί: α) Η χωριστή συλλογή βιολογικών αποβλήτων (βιοαποβλήτων), με σκοπό την κομποστοποίηση ή και την ζύμωση των βιολογικών αποβλήτων, β) Η επεξεργασία των βιολογικών αποβλήτων κατά τρόπο που να διασφαλίζεται υψηλό επίπεδο περιβαλλοντικής προστασίας, γ) Η χρήση περιβαλλοντικά ασφαλών υλικών, τα οποία παράγονται από βιολογικά απόβλητα. Στην Ε.Ε. έχει διαπιστωθεί η ανάγκη και η σημαντικότητα για τη χάραξη κοινής πολιτικής στα Κράτη Μέλη για τη διαχείριση του βιοαποδομήσιμου οργανικού κλάσματος των αποβλήτων. Προς αυτή την κατεύθυνση βαδίζει η Ε.Ε. με τη σύνταξη της **Πράσινης Βίβλου** (COM-2008 811) με την προοπτική διαμόρφωσης νομοθετικού διατάγματος σχετικά με τη διαχείριση των βιοαπορριμμάτων.

Σκοπός της Πράσινης Βίβλου είναι να διερευνηθούν λύσεις για την περαιτέρω ανάπτυξη της διαχείρισης των βιοαπορριμμάτων. Μεταξύ των λύσεων που προτείνονται για τη διαχείριση τους, πέραν της πρόληψης, είναι η διαλογή (στην πηγή ή στα σύμμικτα), η αναερόβια ζύμωση και η κομποστοποίηση, η αποτέφρωση και η υγειονομική ταφή. Η Ε.Ε. προκειμένου να υποστηρίξει τα Κράτη Μέλη στις μελλοντικές νομοθετικές υποχρεώσεις τους θα παρέχει τα κριτήρια, με βάση τα οποία θα γίνει η προώθηση για την αναγνώριση της βέλτιστης περιβαλλοντικά επιλογής αναφορικά με τη διαχείριση των αστικών οργανικών αποβλήτων. Είναι επομένως εμφανής η ιδιαίτερη βαρύτητα που δίνεται στη βιολογική επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων με έμφαση στην κομποστοποίηση και τον καθορισμό ελάχιστων απαιτήσεων διαχείρισης καθώς και ποιοτικών κριτηρίων προκειμένου να εξασφαλιστεί υψηλό επίπεδο προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος [2].

Στον πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζεται συνοπτικά το υφιστάμενο θεσμικό πλαίσιο που σχετίζεται με την διαχείριση των βιοαποβλήτων σε Ευρωπαϊκό και Εθνικό επίπεδο, για τα βιοαποδομήσιμα και τα αστικά απόβλητα εν γένει.

Πίνακας 1 Νομοθετικό πλαίσιο της Ε.Ε. και της Ελλάδας αναφορικά με την ιεράρχηση¹ της διαχείρισης των βιοαποδομήσιμων στερεών αποβλήτων [3]

Ιεράρχηση διαχείρισης	Νομοθεσία Ε.Ε.		Ελληνική Νομοθεσία			
Οδηγία 2008/98/ΕΚ σχετικά με τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών			Αναμένεται η ενσωμάτωση της οδηγίας στο εθνικό δίκαιο			
Γενικό πλαίσιο διαχείρισης	Προγενέστερη - Οδηγία 2006/12/ΕΚ		ΚΥΑ 114218/1997 (ΦΕΚ Β 1016/17.11.97) «Κατάρτιση πλαισίου Προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων» ΚΥΑ 50910/2727/2003 (ΦΕΚ Β 1909/22.12.2003) «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης»			
Πρόληψη & Ελαχιστοποίηση	Οδηγία 2008/1/ΕΚ σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC)		Ν. 2965/2001 (ΦΕΚ 68/Α`/11.3.2005) «Βιώσιμη ανάπτυξη Αττικής και άλλες διατάξεις» Ν. 3325/2005 (ΦΕΚ 270/Α`/23.11.2001) «Ίδρυση και λειτουργία βιομηχανικών, βιοτεχνικών εγκαταστάσεων στο πλαίσιο της αειφόρου ανάπτυξης και άλλες διατάξεις» Σε μερική εναρμόνιση με την Οδηγία 96/61/ΕΟΚ προγενέστερη της Οδηγίας 2008/1/ΕΚ			
	Οδηγία 86/278/ΕΟΚ σχετικά με την προστασία περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τ χρησιμοποίηση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων γεωργία	του η στη	ΚΥΑ 80568/4225/1991 (ΦΕΚ Β 641/7.8.91) «Μέθοδοι, όροι και περιορισμοί για τη χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από την επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων»			
Επαναχρησιμοποίηση & Ανακύκλωση	Κανονισμός 1774/2002/ΕΚ σχετικά με τον καθορ υγειονομικών κανόνων σχετικά με τα ζωικά υποπροϊόντα που δεν προορίζονται για κατανά? από τον άνθρωπο	ισμό ωση	ΠΔ 211/2006 (ΦΕΚ 211/Α'/5.10.2006) «Συμπληρωματικά μέτρα εκτέλεσης του Κανονισμού 1774/2002/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 3ης Οκτωβρίου 2002 για τον καθορισμό υγειονομικών κανόνων σχετικά με τα ζωικά υποπροϊόντα που δεν προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο».			
	οισμού αναθεωρημένων οικολογικών κριτηρίων και των σχετικών απαιτήσεων αξιολόγησης και οικολογικού σήματος σε βελτιωτικά εδάφους και σε καλλιεργητικά μέσα αντίστοιχα					
Ανάκτηση Ενέργειας	Οδηγία 2000/76/ΕΚ σχετικά με την αποτέφρωση των αποβλήτων	КҮА 22	KYA 22912/1117/2005 (ΦΕΚ Β 759/06.06.2005) «Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων»			

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

¹ Αναφορικά με τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης της ροής των βιοαποδομήσιμων στερεών αποβλήτων, η πολιτική που ακολουθεί η Ε.Ε., και κατ' επέκταση τα Κράτη Μέλη, βασίζεται στην ιεράρχηση των επιλογών διαχείρισης κατά σειρά προτεραιότητας (α) την πρόληψη και μείωση της ποσότητας των παραγόμενων αποβλήτων, (β) την ανάκτηση υλικών με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση ή και την ανακύκλωσή τους, (γ) την ανάκτηση ενέργειας και (δ) την ασφαλή διάθεση των υπολειμμάτων σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Υπολειμμάτων (ΧΥΤΥ)

	Οδηγία 2009/28/ΕΚ σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών 2001/77/ΕΚ και 2003/30/ΕΚ	Αναμένεται η ενσωμάτωση της οδηγίας στο εθνικό δίκαιο
Τελική Διάθεση	Οδηγία 1999/31/ΕΚ περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων	KYA 29407/3508/2002 (ΦΕΚ Β 1572/16.12.02) «Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων» KYA 4641/232/2006 (ΦΕΚ Β 168/13-02-06) «Καθορισμός τεχνικών προδιαγραφών μικρών χώρων υγειονομικής ταφής αποβλήτων σε νησιά και απομονωμένους οικισμούς, κατ' εφαρμογή του άρθρου 3 (παρ.4) σε συνδυασμό με το άρθρο 20 (παράρτημα Ι) της υπ' αριθμ. 29407/3508/2002 KYA «Μέτρα και όροι για υγειονομική ταφή των αποβλήτων» (Β' 1572)»

1.2 Προδιαγραφές Βαρέων μετάλλων για την ποιότητα Κόμποστ στην ΕΕ και Διεθνώς

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους στην απόθεση του κόμποστ είναι η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων σε βαρέα μέταλλα καθότι αυτά μπορεί να επηρεάσουν την ανάπτυξη των φυτών, τα χαρακτηριστικά του εδάφους και την ανθρώπινη υγεία. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα όρια βαρέων μετάλλων για τα ευρωπαϊκά πρότυπα στο κόμποστ.

Χώρα	Κανονισμός	Cd	Total Cr	Cr VI	Cu	Ni	Pb	Zn
EU ECO Label		1	100	-	100	50	100	300
EC Reg. 2092/91		0.7	70	-	70	25	45	200
Austria	Class A+	0.7	70	-	70	25	45	200
	Class A	1	70	-	150	60	120	500
	Class B	3	250	-	500	100	200	1800
Belgium	Royal Decree, 07.01.1998	1.5	70	-	90	20	120	300
Denmark	Statutory Order Nr.49	0.8	-	-	1000	30	120/60	4000
	Compost after 01.06.2000							
Finland	Decisions of the Ministry of Agriculture and Forestry (46/94)	3	-	-	600	100	150	1500
France	NF COMPOST URBAN	3				200	800	
Germany	RAL	1.5	100	1	100	50	150	400
	Class I	1	70	-	70	35	100	300
	Class II	1.5	100	-	100	50	150	400
Greece		10	510	10	500	200	500	2000
Ireland	Licensing of treatment plants as agreed with EPA	1.5	100	-	100	50	150	350
	Class I	1	100	-	100	50	100	200
	Class II	1.5	150	-	150	75	150	400
Italy	Technical regulation, DCI 27/07/84 (MSWC)	10	500	10	600	200	500	2500
	Draft Decree on the use of MBTC 1 st quality (land reclamation)	3	-	3	300	100	280	1000
	Law on fertilizers (L 748/84; and 03/84) BWC/GC/SSC	1.5	-	0.5	150	50	140	500
Lux	Licensing for plants	1.5	100	-	100	50	150	400
Holland	BOOM compost	1	50	-	60	20	100	200
	BOOM very clean compost	0.7	50	-	25	10	65	75

Πίνακας 2	Όρια βαρέων μετάλλων για τα ευρωπαϊκά πρότυπα κόμποστ (mg/kg ξηρής ύλης εκτός από όπου
	δηλώνεται) [3]

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

Portugal	Degree on sludge (limit value utilized also for MSW)	20	1000		1000	300	750	2500
Spain	B.O.E.n'm. 131.2 June 1998	10	400	-	450	120	300	1100
	Spanish draft on composting Class AA	2	250	-	300	100	150	400
	(Stabilised Biowaste) Class A	5	400	-	450	120	300	1100
	Catalonia draft on composting Class A	2	100	0	100	60	150	400
	(Stabilised Biowaste) Class B	3	250	0	500	100	300	1000
Sweden	Guideline values of QAS	1	100	-	100	50	100	300
Swi/land	Verordnung über umweltgefährdende Stoffe Nr.814.013, 9 Juni 1986, rev.28.12.01	1	100	-	1	120	400	-
UK	UKROFS fertil.org.farming"Composte d Household waste"	0.7	70	0	70	25	45	200
	Soilimprovers and growing media	1.5	100	-	200	50	150	400
Canada		20	-	-	-	180	500	1850
USA	EPA CFR40/503 Sludge Rule	39	-	-	1500	420	300	2800
New Zealand		15	1000	-	1000	200	600	2000
Australia		3	400	-	200	60	200	250

1.3 Υφιστάμενη κατάσταση διαχείρισης βιοαποβλήτων στην Ελλάδα

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 3) παρουσιάζονται εκτιμήσεις σχετικά με τη σύσταση και την εξέλιξη της ποσότητας των βιοαποβλήτων σε επίπεδο χώρας για τις τρεις βασικές κατηγορίες προέλευσης οικιών, βιομηχανίας, εμπορικών δραστηριοτήτων & υπηρεσιών καθώς και τις αντίστοιχες υποκατηγορίες τους. Πίνακας 3 Εκτίμηση της παραγωγής², σύστασης & εξέλιξης των βιοαποβλήτων, ανά τομέα παραγωγής τους, σε επίπεδο χώρας (τον/έτος) [4]

	2012	2013	2015	2020	2025	2030
ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ	5831855	5914672	6086485	6542883	7037736	7563297
ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΑ	3923126	3978247	4093349	4397807	4725343	5071028
ΒΙΟΑΠΟΒΛΗΤΑ	2567867	2599157	2659912	2824699	2984759	314588
ΟΙΚΙΩΝ	2196682	2222775	2272776	2408822	2537969	2669125
ΒΑ-ΤΡΟΦΩΝ & ΤΡΟΦΙΜΩΝ	1678991	1698759	1736485	1839271	1936142	2034274
ΒΑ-ΚΗΠΩΝ & ΠΑΡΚΩΝ	517692	524016	536290	569551	601827	634851
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ	30162	30451	31038	32783	34626	36572
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΦΡΟΥΤΩΝ	2676	2702	2754	2909	3072	3245
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΚΡΕΑΤΟΣ & ΙΧΘΥΩΝ	2600	2625	2675	2826	2985	3152
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΛΟΙΠΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	11833	11946	12176	12860	13584	14347
ΟΙΚΙΑΚΟΥ ΤΥΠΟΥ	13054	13179	13433	14188	14985	15828
ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ &ΥΠΗΡΕΣΙΩΝ	341022	345930	356098	383094	412164	442890
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΛΙΑΝΙΚΗΣ & ΧΟΝΔΡΙΚΗΣ	79718	80865	83242	89553	96348	103531
ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ	68962	69954	72010	77470	83348	89562
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΛΙΑΝΙΚΗΣ & ΧΟΝΔΡΙΚΗΣ	79718	80865	83242	89553	96348	103531
ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ	68962	69954	72010	77470	83348	89562
ΕΣΤΙΑΣΗΣ-ΔΙΑΣΚΕΔΑΣΗΣ	89212	90496	93156	100218	107823	115861
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ	26734	27119	27916	30032	32311	34720
ΓΡΑΦΕΙΑ & ΥΠΗΡΕΣΙΕΣ	25623	25992	26756	28785	30969	33278
ΥΓΕΙΑ & ΚΟΙΝΩΝΙΚΗ ΜΕΡΙΜΝΑ	50773	51504	53018	57037	61365	65940

² Στο χρονικό διάστημα που έγιναν οι παραπάνω εκτιμήσεις δεν είχαν δημοσιευτεί τα αποτελέσματα της απογραφής του 2011 και οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τα πληθυσμιακά στοιχεία και εκτιμήσεις που υπήρχαν έως εκείνη τη στιγμή τους εγκεκριμένους ΠΕΣΔΑ

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

Σύμφωνα με τα υπάρχοντα στοιχεία από τους περιφερειακούς σχεδιασμούς όλων των περιφερειών της χώρας, η σύσταση των αστικών απορριμμάτων (ΑΣΑ) για τις επόμενες 2 δεκαετίες εκτιμάται ως ακολούθως (πίνακας 4).

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ	2012	2013	2015	2020	2025	2030
АП. МАК. ӨРАКН	150931	151871	153745	157949	162772	168964
Κ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ	391194	397606	409994	439320	467422	496262
Δ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ	58930	59117	59464	60804	62241	63917
ΗΠΕΙΡΟΣ	71764	72295	73336	77381	81573	85995
ΘΕΣΣΑΛΙΑ	210890	212545	215755	227885	239328	250441
ΙΟΝΙΩΝ ΝΗΣΩΝ	43778	44319	45354	48420	51346	54145
ΔΥΤΙΚΗ ΕΛΛΑΔΑ	167038	168598	171633	182676	193704	204744
ΣΤΕΡΕΑ ΕΛΛΑΔΑ	143396	144478	146654	155595	165012	174763
ΑΤΤΙΚΗ	909711	923732	950682	1012922	1069214	1124555
ΠΕΛΛΟΠΟΝΗΣΟΣ	123464	125254	128869	138641	149083	159956
Β. ΑΙΓΑΙΟ	53417	52957	52209	51740	52517	54379
Ν. ΑΙΓΑΙΟ	80102	80826	82203	87045	91919	97078
КРНТН	163252	165559	170012		184319	
ΣΥΝΟΛΟ	2567867	2599157	2659912	2824699	2984759	3148588

Πίνακας 4 Σύσταση (%) των ΑΣΑ ανά περιφέρεια (2011) [4]

Κάθε χρόνο παράγονται περίπου 120 - 140 εκ. τόνοι βιοαποβλήτων στην Ε.Ε και σχεδόν 90 εκ. τόνοι είναι απόβλητα τροφών & τροφίμων (food waste)³. Σύμφωνα με το υπάρχον θεσμικό πλαίσιο της Ε.Ε αλλά και κάθε κράτους μέλους χωριστά, για τα βιοαπόβλητα που δεν μπορεί να προληφθεί η δημιουργία τους, θα πρέπει να επιλεγεί ο καλύτερος τρόπος για την επεξεργασία τους λαμβάνοντας υπόψη τις ειδικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή.

1.4 Υφιστάμενες μονάδες κομποστοποίησης στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα υπάρχουν πέντε εργοστάσια Μηχανικής Ανακύκλωσης και Κομποστοποίησης (ΕΜΑΚ). Ένα στην Αττική (Άνω Λιόσια), δύο στην Κρήτη (Χανιά και Ηράκλειο), ένα στις Ιόνιους

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

³ Communication from the commission to the council and the European parliament on future steps in bio-waste management in the European Union COM(2010)235

νήσους (Κεφαλονιά) και ένα στην Πελοπόννησο (Καλαμάτα). Το ΕΜΑΚ της Καλαμάτας δεν λειτουργεί πλέον. Τα ΕΜΑΚ Αττικής, Χανίων, Καλαμάτας και Κεφαλονιάς εφαρμόζουν τη μέθοδο της κομποστοποίησης, ενώ το ΕΜΑΚ του Ηρακλείου εφαρμόζει τη μέθοδο της βιοξήρανσης [4].

ΕΜΑΚ Χανίων: Δυναμικότητα 70.000 τον/ έτος



Προεπεξεργασία Ηρακλείου (Βιολογική Ξήρανση) Δυναμικότητα 75000 τον/ έτος



Εικόνα 1 Υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαχείρισης βιοαποδομήσιμων αποβλήτων στην Ελλάδα

ΕΜΑΚ Άνω Λιοσίων :Δυναμικότητα 250.000 τον/ετος



Μονάδα Μηχανικής Βιολογικής Επεξεργασίας στη ΔΕ Κεφαλληνίας/Ιθάκης Δυναμικότητα 20.000 τον/ έτος



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2⁰ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ

2.1 Χουμοποίηση

Η οργανική ουσία του εδάφους αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή άνθρακα στο οικοσύστημα. Η συγκέντρωση άνθρακα στο έδαφος είναι μεγαλύτερη από ότι στη βλάστηση και την ατμόσφαιρα, ενώ ένα μεγάλο μέρος του (90%) είναι σε σταθερή μορφή χούμου.

Οι συγκεντρώσεις άνθρακα στο έδαφος προέρχονται από τις επιφάνειες των ορυκτών. Τα εδάφη με διαφορετική ορυκτολογία απομονώνουν τον άνθρακα με ποικίλους τρόπους. Η χουμοποίηση, αντιπροσωπεύει μια πολύ σημαντική διαδικασία δέσμευσης του άνθρακα από το έδαφος, προς σχηματισμό πολύπλοκων χημικών ουσιών, που ονομάζονται χουμικές ουσίες. Οι χουμικές ουσίες και οι ιδιότητές τους περιγράφονται παρακάτω αναλυτικά [5].

2.1.1 Χουμικές ουσίες

Η οργανική ύλη χωρίζεται στο χουμικό υλικό (χουμικά οξέα) και στο μη χουμικό υλικό. Το μη χουμικό υλικό είναι κυρίως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, πεπτίδια, αμινοξέα, λίπη, κηροί, ρητίνες, χρωστικές καθώς και άλλες χαμηλού MB ενώσεις άνθρακα. Το μη χουμικό υλικό προσβάλλεται εύκολα από μικροοργανισμούς, οπότε έχει μικρό χρόνο ζωής.

Το χουμικό υλικό είναι προϊόντα που προέρχονται από την αποσύνθεση των φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων. Συναντάται σε εδάφη, ιζήματα και στο νερό. Αποτελεί το 75% κ.β. της οργανικής ύλης στα περισσότερα εδάφη και το 50% κ.β. στα επιφανειακά ύδατα. Αποτελείται από σύμπλεγμα ετερογενών μιγμάτων οργανικών ενώσεων και έχουν χαρακτηριστικό κίτρινο προς καφέ χρώμα (Εικόνα 2).

Το χουμικό υλικό είναι ένα σύνθετο μίγμα από οργανικές ενώσεις (κυρίως αρωματικά οργανικά οξέα), που έχουν προκύψει από οργανικό υλικό, το οποίο έχει αποσυντεθεί και έχει υποστεί διαγέννεση. Η αποσύνθεση του οργανικού υλικού (κυρίως πεπτίδια, λιπίδια και υδατάνθρακες) αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό στα βακτήρια του νερού και σε ένζυμα. Το χουμικό υλικό θεωρείται, ότι είναι το τελικό στάδιο της μικροβιακής αποικοδόμησης των

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

φυτών και των ζωικής προέλευσης προϊόντων μεταβολισμού, δηλαδή είναι πολύ δύσκολο πλέον στο μόριό τους να υποστούν περαιτέρω αλλαγές.



Εικόνα 2 Χημικές ιδιότητες χουμικών ενώσεων [6]

Το χουμικό υλικό μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις ομάδες ανάλογα με τη διαλυτότητά τους σε οξύ ή βάση:

- Χουμικό οξύ (ΗΑ): Το κλάσμα των χουμικών οξέων, που είναι διαλυτό σε βάση, αλλά όχι σε οξύ (Εικόνα 3)
- Φουλβικό οξύ (FA): Το κλάσμα των χουμικών οξέων, που είναι διαλυτό σε βάση και σε οξύ (εικόνα 4)
- Χουμίνη (ή χούμος): Το κλάσμα των χουμικών οξέων, που είναι αδιάλυτο σε βάση και σε οξύ.



Εικόνα 3 Χουμικό οξύ εδαφικής προέλευσης



Εικόνα 4 Φουλβικό οξύ εδαφικής προέλευσης

Η διαδικασία που οδηγεί στο σχηματισμό των χουμικών οξέων καλείται **χουμοποίηση**. Ο σχηματισμός χουμικών ενώσεων προϋποθέτει κατ' αρχήν την αποικοδόμηση των μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων σε ενώσεις μικρού MB και κατόπιν τον οξειδωτικό πολυμερισμό των ενώσεων αυτών. Υπάρχουν θεωρίες σχετικά με το σχηματισμό των χουμικών οξέων στο έδαφος: χημικός πολυμερισμός οργανικών ενώσεων, κυτταρική αυτόλυση, μικροβιακή σύνθεση.

Στον **χημικό πολυμερισμό** οι φυτικοί ιστοί αποικοδομούνται με τη δράση βακτηρίων σε ενώσεις χαμηλού MB, οι οποίες χρησιμοποιούνται από άλλους μικροοργανισμούς ως πηγές άνθρακα και ενέργειας. Τα βακτήρια συνθέτουν προϊόντα, όπως φαινόλες και αμινοξέα, τα οποία εκκρίνονται στο εγγύς περιβάλλον. Αυτά οξειδώνονται και πολυμερίζονται σε χουμικές ενώσεις

Με την κυτταρική αυτόλυση οι χουμικές ουσίες είναι προϊόντα αυτόλυσης φυτικών και μικροβιακών κυττάρων, που λαμβάνει χώρα μετά το θάνατό τους. Κατ΄ αρχάς, από τα κυτταρικά υπολείμματα σχηματίζονται ενώσεις μικρού MB καθώς και ελεύθερες ρίζες με τη βοήθεια αυτολυτικών ενζύμων. Οι ενώσεις αυτές καθώς και οι ελεύθερες ρίζες είτε συμπυκνώνονται είτε πολυμερίζονται και σχηματίζουν το χουμικό υλικό. Και με αυτή την θεωρία η φύση του τελικού προϊόντος που παράγεται είναι ανεξάρτητη από το υλικό από το οποίο προέρχεται.

Τέλος, στην **μικροβιακή σύνθεση**, οι μικροοργανισμοί του εδάφους χρησιμοποιούν φυτικούς ιστούς ως πηγή άνθρακα και ενέργειας και συνθέτουν μεγαλομοριακές ενώσεις εντός ή στην επιφάνεια του κυττάρου τους. Οι ενώσεις αυτές απελευθερώνονται στο έδαφος μετά το θάνατο του κυττάρου. Αυτό είναι το πρώτο στάδιο της χουμοποίησης, το οποίο ακολουθείται από περαιτέρω αποικοδόμηση σε χουμικό και φουλβικό οξύ, και τελικά σε CO₂ και H₂O [7-13].

2.1.2 Διαχωρισμός φυσικής οργανικής ύλης

Η φυσική οργανική ύλη (NOM - Natural Organic Matter), εκτός των οργανισμών και της ανθρωπογενούς προέλευσης οργανική ύλη, διαθέτει πολλές ιδιότητες και αποτελείται από πολύπλοκες ενώσεις, οι περισσότερες από τις οποίες δεν έχουν ακόμη προσδιοριστεί. Λαμβάνοντας υπόψη την πολυμορφία των φυσικών διεργασιών σύνθεσης και αποικοδόμησης της οργανικής ύλης ο αριθμός των συστατικών σε αυτό το μίγμα της οργανικής σύνθεσης μπορεί να θεωρηθεί άπειρος και επομένως είναι πολύ δύσκολο να γίνει πλήρης διαχωρισμός. Κατά συνέπεια, όλες οι μελέτες για την NOM προσανατολίζονται στον διαχωρισμό ομάδων ενώσεων και όχι σε μεμονωμένες ενώσεις, με διάφορες κάθε φορά τεχνικές.

Η ΝΟΜ διαχωρίζεται σε τρείς μεγάλες ομάδες ενώσεων που είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια. Το φυσικό μέγεθος των οργανικών ενώσεων παίζει σημαντικό ρόλο για την διάκριση της σωματιδιακής και της διαλυμένης ΝΟΜ. Το όριο αυτού του διαχωρισμού έχει οριστεί να είναι η χρήση μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0.45 μm.

Σε στερεά δείγματα η πιο κλασσική μέθοδος διαχωρισμού οργανικής ύλης είναι, η διάκρισή της σε υδρόφοβο και υδρόφιλο κλάσμα (όπως και στην παρούσα διπλωματική εργασία). Τα στερεά δείγματα εκχυλίζονται σε υδρόφοβα και υδρόφιλα οξέα [14].

Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται οι ενώσεις που απαρτίζουν τη διαλυτή οργανική ύλη (DOM) [6].

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

	Κλάσμα	Οργανικές Ενώσεις
Υδρόφοβο	Υδρόφοβες Βάσεις	Πεπτίδια, Πρωτεΐνες
κλάσμα pho	Υδρόφοβα Οξέα	Χουμικές ενώσεις (χουμικά και φουλβικά οξέα)
Ουδέτερο Υδρόφοβο κλάσμα pho-N	Υδρόφοβες ουδέτερες ενώσεις	Υδρογονάνθρακες, φυτοφάρμακα, καρβονυλικές ενώσεις
Υδρόφιλο κλάσμα	Υδρόφιλες Βάσεις	Αμινοξέα, Αμινοσάκχαρα, πεπτίδια, πρωτεΐνες
phi	Υδρόφιλα Οξέα	Σάκχαρα, λιπαρά οξέα, υδροξυλοξέα
T-phi	Τρανς (ενδιάμεσης πολικότητας) υδρόφιλες ενώσεις	Πολυσακχαρίτες
Ουδέτερο Υδρόφιλο κλάσμα phi-N	Υδρόφιλες ουδέτερες ενώσεις	Ολιγοσακχαρίτες, πολυσακχαρίτες
T- phi-N	Ουδέτερες τρανς υδρόφιλες ενώσεις	Πρωτεΐνες

Πίνακας 5 Ενώσεις που απ	αρτίζουν τα διάφορα	κλάσματα της DOM
--------------------------	---------------------	------------------

2.2 Εκπλυσιμότητα οργανικής ύλης

Το έδαφος αποτελεί τον τελικό αποδέκτη πολλών φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων αλλά και αποβλήτων. Μέσω του νερού της βροχής η έκπλυση των παραπάνω προϊόντων οδηγείται στα υπόγεια ύδατα και στα υδατικά συστήματα. Η έκπλυση αυτή, περιλαμβάνει βιοφυσικούς μηχανισμούς και διαδικασίες ανταλλαγής χημικών ουσιών που μπορεί να οδηγήσει σε επιβάρυνση σε χημικούς ρύπους των υδατικών συστημάτων.

Ο όρος «έκπλυση» συμπεριλαμβάνει δύο έννοιες: τη διήθηση του νερού μέσω των πόρων του εδάφους, καθώς και την διάλυση/προσρόφηση των χημικών ουσιών από την διήθηση αυτή. Οι παράμετροι που πρέπει να ελέγχονται κατά την έκπλυση των εδαφών είναι η απόσταση σε χιλιοστά που διανύει το νερό μέσα στο έδαφος, η ποσότητα του νερού που εκπλένει και η συγκέντρωση των χημικών ουσιών στο έκπλυμα.

Το έδαφος είναι ένα πορώδες μέσο το οποίο περιλαμβάνει μία πολύπλοκη διάταξη μεταξύ τριών φάσεων: στερεών, υγρών και αέριων, χωρίς όμως τα φαινόμενα διάχυσης να είναι όμοια και στις τρεις φάσεις [15].

2.2.1 Έκπλυση εδαφών

Η έκπλυση των χημικών ουσιών του εδάφους μπορεί να παρομοιαστεί σαν μια διήθηση του νερού της βροχής από τους πόρους του εδάφους και είναι το αποτέλεσμα ενός συμπλέγματος βιοφυσικών και βιοχημικών διεργασιών, αλληλοεξαρτώμενων μεταξύ τους.

Οι βιοφυσικοί μηχανισμοί καθορίζουν την ποσότητα του νερού που αποβάλλεται από το ριζικό σύστημα, και προορίζεται για υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα. Οι επικρατούσες καιρικές συνθήκες, η φύση της φυτικής κάλυψης και οι ιδιότητες του εδάφους αλληλεπιδρούν για να καθορίσουν την ποσότητα του στραγγίσματος του νερού. Οι βιοχημικές διαδικασίες ανταλλαγής, παραγωγής, και διάσπασης, ελέγχουν την συγκέντρωση της χημικής ουσίας που θα εκπλυθεί.

Η δομή του εδάφους τυπικά αποτελείται από συσσωματώματα, σχισμές/κενά και από βιογενείς μακροπόρους. Η διάταξη των πόρων του εδάφους επηρεάζει την ταχύτητα και έκταση των της ροής του νερού [15].

2.3 Απορρόφηση βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον

Ορισμένα μέταλλα είναι απαραίτητα για τη φυσιολογική ανάπτυξη των φυτών, των ζώων και των ανθρώπων. Μετά το πέρας της βιομηχανικής περιόδου, το περιβάλλον έχει υποβληθεί σε εκπομπές και εναπόθεση ανθρωπογενών χημικών ουσιών, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων. Κατά συνέπεια, ορισμένες από αυτές τις χημικές ουσίες έχουν συσσωρευτεί στα διάφορα οικοσυστήματα, τόσο σε υδρόβια όσο και στα χερσαία, σε τέτοιο βαθμό ώστε σε πολλές περιπτώσεις να βιοσυσσωρεύονται σε υπέρογκα επίπεδα με αποτέλεσμα να θέτουν σε κίνδυνο την ευημερία των ζώντων οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων και των καταναλωτών (π.χ. τα ζώα και τον άνθρωπο).

Τα φορτισμένα ιόντα μετάλλων, έλκονται από το φορτισμένη επιφάνεια του εδάφους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις ή μέσω σχηματισμού ειδικών δεσμών. Αυτή η συγκράτηση φορτισμένων διαλυμένων ουσιών από την φορτισμένη επιφάνεια του εδάφους, διακρίνεται σε ειδική και μη ειδική προσρόφηση. Η μη ειδική προσρόφηση είναι μια διαδικασία στην οποία, τα φορτισμένα ιόντα εξισορροπούνται με τα φορτισμένα σωματίδια του εδάφους μέσω ηλεκτροστατικών έλξεων. Εάν η μη ειδική προσρόφηση ελέγχει αποκλειστικά την απορρόφηση ενός μετάλλου, τότε η προσροφητική ικανότητα του εδάφους ακολουθείται από την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του μετάλλου αυτού (CEC - Cation exchange capacity). Ωστόσο, σε πολλά εδάφη η ποσότητα του μετάλλου που απορροφάται μπορεί να υπερβαίνει την CEC του εδάφους. Αυτό συμβαίνει διότι εκτός από την μη ειδική προσρόφηση, συμβάλλουν και άλλες διαδικασίες στην συνολική προσρόφηση όπως η ειδική προσρόφηση, η καθίζηση και η συμπλοκοποίηση.

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH και από τα οργανικά και ανόργανα ανιόντα. Αυτό συμβαίνει γιατί, πρώτον, τα ανόργανα ανιόντα σχηματίζουν ιονικά ζεύγη με μέταλλα, μειώνοντας έτσι προσρόφηση τους από τα σωματίδια εδάφους, δεύτερον η ειδική προσρόφηση των υποκατάστατων ανιόντων, είναι πιθανόν να αυξήσουν το αρνητικό φορτίο των σωματιδίων του εδάφους, αυξάνοντας έτσι την προσρόφηση των κατιόντων των μετάλλων και τρίτον ειδικά προσροφημένα ανιόντα (π.χ. φωσφορικά) συχνά ανταγωνίζονται με ανιόντα μετάλλων, όπως αρσενικού As και σεληνίου Se, με την τελική εκρόφηση τους [16].

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο κόμποστ μειώνεται, όσο αυξάνεται η διάρκεια της κομποστοποίησης και αυτό οφείλεται σε διαδικασίες οι οποίες συνδέουν σταθερότερα τα μέταλλα με την οργανική ύλη [17, 18, 19].

2.4 Αλληλεπίδραση οργανικής ύλης με βαρέα μέταλλα

Η σημαντικότερη ιδιότητα των χουμικών ενώσεων είναι η συμπλεκτική τους ικανότητα. Η συμπλεκτική τους ικανότητα οφείλεται στο γεγονός, ότι το μόριό τους περιέχει μεγάλο αριθμό συμπλεκτικών ομάδων, που δρουν ως περιφερειακοί υποκαταστάτες (ligands). Οι περιφερειακοί υποκαταστάτες είναι δότες ηλεκτρονίων. Πιο κοινοί δότες ηλεκτρονίων είναι τα άτομα του αζώτου Ν, του οξυγόνου Ο και του θείου S.

Τα μεταλλικά ιόντα στο κόμποστ σπάνια βρίσκονται σε ελεύθερη κατάσταση. Εμφανίζονται κυρίως σε αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Η κατανομή και ο διαχωρισμός των μεταλλικών ιόντων ιδιαίτερα σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές, είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες διαδικασίες και διέπονται από μια ποικιλία αντιδράσεων, μεταξύ των οποίων είναι και η συμπλοκοποίηση.

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

Τα μεταλλικά κατιόντα, μπορούν να υποδιαιρεθούν σε τρεις κατηγορίες σε σχέση με τη δραστικότητά τους με οργανικούς περιφερειακούς υποκαταστάτες (Ligands):

- τα «ισχυρά» (Hard) κατιόντα, όπως μέταλλα αλκαλικών γαιών Ca²⁺ και Mg²⁺, τα οποία κατά κύριο λόγο εμπλέκονται με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις σχηματίζοντας αδύναμα σύμπλοκα μόνο με σκληρούς υποκαταστάτες οξυγόνου (O),
- τα «μαλακά» (Soft) κατιόντα, όπως Cd²⁺, Pb²⁺, και Hg²⁺, τα οποία τείνουν να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με υποκαταστάτες αζώτου (N) και μαλακούς υποκαταστάτες θείου (S) και
- τα «ενδιάμεσα» κατιόντα, που συμπεριλαμβάνονται τα περισσότερα μέταλλα, όπως Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, και Mn²⁺ που έχουν ενδιάμεσο χαρακτήρα μεταξύ ισχυρών και μαλακών μετάλλων, και τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα τόσο με ισχυρούς υποκαταστάτες όσο και με μαλακούς.

Οι πιο σημαντικές λειτουργικές ομάδες που κάνουν μεταλλικούς δεσμούς, ταξινομούνται σύμφωνα με την προτίμησή τους σε ισχυρά, μαλακά και ενδιάμεσα μέταλλα, στον πίνακα 6.

Πίνακας 6 Οι σημαντικότεροι μεταλλικοί οργανικοί υποκαταστάτες ταξινομούνται σύμφωνα με την
προτίμησή τους σε ισχυρά, μαλακά και ενδιάμεσα μέταλλα

Υποκαταστάτες που προτιμούνται από «ισχυρά» μέταλλα	Υποκαταστάτες που προτιμούνται από «ενδιάμεσα» μέταλλα	Υποκαταστάτες που προτιμούνται από «μαλακά» μέταλλα
$-C \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -C \end{pmatrix} -C \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -C \end{pmatrix}$ (Ester) (Carboxylate) -OH (Alcoholic and phenolic)	$-NH_2$, =NH, =N (Primary, secondary, tertiary amino groups) -NH-C	R [–] (Alchil anion) –SH, –S [–] (Sulfhydryl, sulfide)
∖ C=O, –O– (Carbonyl) (Ether)		-S-S-, -S- (Disulfide) (Thioether)

Τα «ισχυρά» μεταλλικά κατιόντα, έχουν την ικανότητα να συμπλοκοποιούνται με υποκαταστάτες όπως οξυγόνο Ο, άζωτο Ν και θείο S, με την εξής σειρά προτίμησης: Ο > N > S,

ενώ η αντίστροφη σειρά παρατηρείται για τα «μαλακά» μέταλλα. Σε υποκαταστάτες που αποτελούνται από δισχιδής θέσεις, τα «ισχυρά» μεταλλικά κατιόντα έχουν την ικανότητα να συμπλοκοποιούνται με την εξής σειρά: (O, O) > (O, N) > (N, N) > (N, S), ενώ η αντίστροφη παρατηρείται για τα «μαλακά» μέταλλα. Σε γενικές γραμμές, οι υποκαταστάτες οξυγόνου (O) της οργανικής ύλης ενώνονται ευκολότερα με «ισχυρά» ή «ενδιάμεσα» μέταλλα, οι υποκαταστάτες αζώτου (N) και θείου (S) ενώνονται ευκολότερα με «ενδιάμεσα» ή «μαλακά» μέταλλα, οπότε ο ανταγωνισμός των αντιδράσεων μεταξύ των «ισχυρών» και των «μαλακών» μετάλλων, στο να δεχτούν ηλεκτρόνια από κάποιον υποκατάστατη της οργανικής ύλης, είναι σχεδόν μηδενικός. Ωστόσο, ο τύπος, η πηγή και η συγκέντρωση της υπάρχουσας οργανικής ύλης μπορεί να επηρεάσει την ένωση μετάλλου – υποκαταστάτη.

Οι χουμικές ουσίες, δηλαδή τα χουμικά και φουλβικά οξέα είναι ευρέως αναγνωρισμένα ως πολύ-υποκαταστάτες, αφού αποτελούνται από πολυάριθμα συστατικά (70 – 80 %) που ενώνονται με μέταλλα. Δηλαδή, τα συστατικά αυτά που περιέχουν, αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό θέσεων δέσμευσης ανά μόριο, γι΄ αυτό συμπεριφέρονται ως φυσικά συστήματα πολύ-υποκαταστατών.

Οι δεσμοί μεταλλικών ιόντων με χουμικές ουσίες μπορεί να δώσουν μονοπυρηνικά σύμπλοκα, με την κεντρική ομάδα να είναι είτε το μακρομόριο της χουμικής ουσίας ή το μεταλλικό ιόν, αλλά και πολυπυρηνικά σύμπλοκα διαφόρων στοιχειομετριών.

Αρκετές έρευνες δείχνουν ότι αρωματικά καρβοξύλια και φαινολικές ομάδες παίζουν σημαντικό ρόλο στη σύνδεση 1:1, μεταλλικών ιόντων με χουμικά και φουλβικά οξέα, προς σχηματισμό χηλικών συμπλόκων που συμμετέχουν δύο καρβοξυλικές ομάδες (COOH) φθαλικού τύπου (Εικόνα 5α) ή μία καρβοξυλική ομάδα (COOH) με μία φαινολική ομάδα, σαλικυλικού τύπου (Εικόνα 5β). Μη αρωματικές καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες, όπως για παράδειγμα του πυροσταφυλικού και γλυκολικού οξέος (Εικόνες 5γ και 5δ), μπορούν επίσης να εμπλέκονται σε ιονικές συνδέσεις μετάλλων με χουμικά και φουλβικά οξέα.

Τα πιο σταθερά σύμπλοκα πιστεύεται ότι σχηματίζονται με τις πιο ισχυρά όξινες καρβοξυλικές ομάδες (COOH), ενώ τα λιγότερο σταθερά σύμπλοκα σχηματίζονται με τις πιο ασθενείς όξινες καρβοξυλικές (COOH) και φαινολικές (OH) ομάδες. Άλλοι πιθανοί συνδυασμοί περιλαμβάνουν δύο φαινολικές ομάδες (OH), κινόνη, NH₂, και σουλφυδρυλο ομάδες (–HS), σε συζευγμένες κετονικές δομές (Εικόνα 5ε). Μεταλλοϊόντα μπορεί επίσης να προσδεθούν με δύο (ή περισσότερων) μόρια χουμικών ουσιών, σχηματίζοντας σύμπλοκα 2:1 (Εικόνες 5στ και 5ζ)

ή/και χηλικά σύμπλοκα (Εικόνες 5η και 5θ). Τέλος, είναι δυνατόν να σχηματιστούν σύμπλοκα με δομή αλυσίδας, λόγω μεγάλης αναλογίας μετάλλου-HS, οπότε συσσωματώνονται και καταβυθίζονται.

Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται ανάμεσα στα μεταλλοϊόντα και στις χουμικές ουσίες, μπορεί να είναι δύο ειδών : (1) σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας, που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμών ομοιοπολικού χαρακτήρα μεταξύ του/των ατόμου/ων του υποκαταστάτη και του μεταλλοϊόντος, και (2) σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας, που προκύπτουν από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του/των ατόμου/ων του υποκαταστάτη και του μεταλλοϊόντος [20].

Οι εικόνες 5α-5κ δείχνουν τον σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας, αλλά δύνανται να αντιπροσωπεύουν και σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας, εφόσον τα κατιόντα παραμένουν διαλυτά (π.χ. εικόνα 5k).





Εικόνα 5α Συμπλοκοποίηση φθαλικού τύπου

Εικόνα 5β Συμπλοκοποίηση σαλικυλικού τύπου





Εικόνα 5γ και 5δ Συμπλοκοποίηση με μη αρωματικές καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες



Εικόνα 5ε Συμπλοκοποίηση κετονικού τύπου



Εικόνες 5στ και 5ζ Συμπλοκοποίηση με δύο (ή περισσότερα) μόρια χουμικών ενώσεων



Εικόνες 5η και 5θ Συμπλοκοποίηση προς σχηματισμό χηλικών







Εικόνα 5κ Συμπλοκοποίηση εξωτερικής στοιβάδας

 $\underbrace{\mathbf{M}}_{\mathsf{OH}}^{\mathbb{I}} + \mathbf{M}^{2+}(\mathsf{H}_{2}\mathsf{O})_{n} \rightleftharpoons \underbrace{\mathbf{M}}_{\mathsf{O}^{*---}}^{\mathbb{I}}(\mathsf{H}_{2}\mathsf{O})_{n}\mathbf{M}^{2+}$

2.5 Απορρόφηση οργανικής ύλης στο UV-Vis

Η απορρόφηση στην υπεριώδη (100 – 400 nm) και ορατή (400 – 700) περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η φύση της διαλυτής οργανικής ύλης (DOM) [21].

Κύρια πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ο ήλιος και διακρίνεται σε τρείς τύπους. Την UV-A ακτινοβολία που κυμαίνεται μεταξύ 315 και 400 nm, την UV-B ακτινοβολία που κυμαίνεται μεταξύ 280 και 315 nm και την UV-C ακτινοβολία που κυμαίνεται μεταξύ 100 και 280 nm.

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων



Σχήμα 1 Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Θεωρείται πως η απορρόφηση της DOM οφείλεται κυρίως στους αρωματικούς δακτυλίους οι οποίοι είναι υποκατεστημένοι με ποικίλες ομάδες, όπως μονο- και πολύ-υποκατεστημένες φαινόλες και διάφορα αρωματικά οξέα. Εκτιμάται πως οι χρωμοφόρες ομάδες σχετίζονται κυρίως με το κλάσμα του χουμικού υλικού και πως η συνεισφορά άλλων ομάδων, όπως οι καρβονυλικές, στη συνολική απορρόφηση είναι πολύ μικρή.

Γενικά, υπάρχει συμφωνία των ερευνητών πως υφίσταται γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκεντρώσεως της DOM και της απορρόφησης σε υδατικά διαλύματα. Η σύσταση της DOM, όμως, είναι πολύπλοκη, ο αριθμός των ομάδων στις οποίες οφείλεται η απορρόφηση είναι πολύ μεγάλος και οι συγκεντρώσεις τους είναι άγνωστες, όποτε ο διαχωρισμός του συνολικού φάσματος σε επιμέρους φάσματα των διαφόρων ομάδων είναι αδύνατος. Μάλιστα, εκτός από κάποιες εξαιρέσεις, το συνολικό φάσμα υπεριώδους αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ευρύ και χωρίς ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Η συνήθης χρήση του από τους ερευνητές εστιάζεται λοιπόν στη μέτρηση των απορροφήσεων σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, ως ένδειξη της συνολικής συγκέντρωσης της DOM ή ως συσχέτιση του ποσοστού αρωματικότητας και μοριακού βάρους [22, 23]. Στον Πίνακα 7 δίνονται διάφορα μήκη κύματος που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό της DOM, καθώς και τα χαρακτηριστικά της DOM με τα οποία συσχετίστηκαν.

Πίνακας 7 Μήκη κύματος που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό της διαλυτής οργανικής ύλης [14]
Μήκος κύματος pm	Τύπος ακτινοβολίας	Συσχετιζόμενη ιδιότητα DOM
254	UV - C	Αρωματικότητα
260		
260	0v-C	Αρωματικοτητά
272	UV - C	Αρωματικότητα, Μεγάλο ΜΒ
280	UV - C	Αρωματικότητα, Μεγάλο ΜΒ
350	UV - A	Αοωματικότητα
200		

Οι απορροφήσεις στα μήκη κύματος που αναφέρονται στον πίνακα 7, χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση των χαρακτηριστικών της DOM κατά τις διαδικασίες διαχωρισμού, ενώ μπορούν να αποτελέσουν εναλλακτικές παραμέτρους παρακολούθησης της συγκέντρωσης της DOM. Έχει φανεί πως αν και η διαλυτή οργανική ύλη διαφορετικής προέλευσης έχει διαφορετικές ιδιότητες, εντούτοις τα φάσματα υπεριώδους είναι παρόμοια. Γενικά, η απορρόφηση αυξάνεται με αύξηση του βαθμού αρωματικότητας και του μοριακού βάρους των χουμικών ενώσεων [24].

Έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι συσχέτισης των απορροφήσεων στο υπεριώδες με τις ιδιότητες της DOM. Χρήσιμη παράμετρος θεωρείται η ειδική απορρόφηση υπεριώδους SUVA (Specific Ultraviolet Adsorption), η οποία ισούται με το λόγο του συντελεστή απορρόφησης στο μήκος κύματος 254 a(254) (m⁻¹) προς τη συγκέντρωση της διαλυτής οργανικής ύλης (σε mg/l) [25].

Έτσι, έχει προκύψει πως η SUVA εξαρτάται από τη συγκέντρωση, την αρωματικότητα και μοριακό βάρος των χουμικών ενώσεων [26, 27].

Η παράμετρος SUVA, είναι ένας ποιοτικός δείκτης, της αφθονίας των χρωμοφόρων ομάδων σε ένα διάλυμα και επίσης δίνει πληροφορίες σχετικά με την αρωματικότητα των χουμικών ενώσεων. Σύμφωνα με βιβλιογραφία [28] για SUVA(254) > 3 L·mg⁻¹·m⁻¹, το διάλυμα αποτελείται από υδρόφοβες οργανικές ενώσεις. Πολύ υψηλές τιμές SUVA(254) >> 3 L·mg⁻¹·m⁻¹ υποδηλώνουν ότι η οργανική ύλη αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από χρωμοφόρες ενώσεις. Οι οργανικές ενώσεις που απαρτίζουν το υδρόφοβο κλάσμα είναι παράγωγα λιγνίνης, αρωματικά μόρια, νουκλεϊκά οξέα, κινόνες, υδρογονάνθρακες και λιπαρά οξέα. Στη βιβλιογραφία τις περισσότερες φορές ο δείκτης SUVA(254) έχει χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό του ίδιου κόμποστ δαφορετικής ωρίμανσης.

2.6 Φθορισμός οργανικής ύλης

Η ένταση και το μήκος κύματος του φθορισμού μπορεί να επηρεαστούν από πολλές παραμέτρους. Ειδικότερα, άτομα και ιόντα με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως αλογόνα και μέταλλα, μειώνουν την απόδοση φθορισμού, μίας φθορίζουσας οργανικής ένωσης. Αυξάνοντας τα π-ηλεκτρόνια, αυξάνεται και ο φθορισμός και μετατοπίζει τα μήκη κύματος εκπομπής σε μεγαλύτερες τιμές. Η στερεοχημική δομή επίσης ενός μορίου, γενικά μειώνει τον φθορισμό, ενώ αυξάνοντας τη μοριακή ακαμψία ο φθορισμός αυξάνεται. Οι ομάδες με διπλούς δεσμούς (δέκτες ηλεκτρονίων), όπως καρβονύλια και καρβοξύλια, μειώνουν σε μεγάλο βαθμό την ένταση φθορισμού, ενώ το αντίθετο ισχύει για ομάδες δότες ηλεκτρονίων όπως υδροξείδια, αλκοξείδια, και αμινομάδες.

Περιβαλλοντικοί παράγοντες μπορούν επίσης να επηρεάσουν τον φθορισμό σε ένα δείγμα. Για παράδειγμα, η απόδοση φθορισμού μειώνεται από την αύξηση της θερμοκρασίας, ή από την αύξηση της ιξώδους του διαλύτη. Επίσης, το μήκος κύματος φθορισμού μετατοπίζεται προς μικρότερες ή μεγαλύτερες τιμές με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη.

Λόγω της μοριακής πολυπλοκότητας της δομής των χουμικών ενώσεων, τα φάσματα φθορισμού τους αντιπροσωπεύουν, τις περισσότερες φορές, τη συνισταμένη των φασμάτων από έναν αριθμό διαφορετικών φθοριζόντων μορίων. Αν και η αναγνώριση αυτών των διαφορετικών φθοριζουσών ουσιών των χουμικών και φουλβικών οξέων είναι δύσκολη, διάφορες υποθέσεις έχουν προταθεί για την πιθανή χημική τους φύση.

Τα φάσματα φθορισμού <u>διέγερσης</u> των χουμικών και φουλβικών οξέων στο χώμα διαθέτουν μια σειρά από διακριτές κορυφές των οποίων η ακριβής θέση και η σχετική ένταση εξαρτάται από την προέλευση και τη φύση τους. Ειδικότερα, οι χαρακτηριστικές κορυφές των χουμικών οξέων είναι δύο σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους στην περιοχή περίπου 450 έως 465 nm, που συχνά συνοδεύεται με μία άλλη κορυφή σε ένα ενδιάμεσο μήκος κύματος 390 έως 395 nm. Αντίθετα, τα φουλβικά οξέα γενικά παρουσιάζουν μια κύρια κορυφή διέγερσης σε μία ενδιάμεση περιοχή γύρω στα 390 nm, με πρόσθετες δευτερεύουσες κορυφές σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Τα φάσματα φθορισμού <u>εκπομπής</u> των χουμικών και φουλβικών οξέων στο χώμα, γενικά αποτελούνται από μία ευρεία ζώνη περίπου σε ένα μήκος κύματος που κυμαίνεται από περίπου 500 έως 520 nm για τα χουμικά οξέα και από 445 έως 465 nm για τα φουλβικά οξέα.

Η συνολική ένταση φθορισμού των φουλβικών είναι γενικά μεγαλύτερη από αυτή των χουμικών οξέων.

Σε εδάφη τροποποιημένα με εδαφοβελτιωτικά κόμποστ οι χαρακτηριστικές κορυφές των χουμικών και φουλβικών ενώσεων εμφανίζονται μετατοπισμένες προς χαμηλότερα μήκη κύματος. Αυτό δείχνει την παρουσία απλούστερων δομικών μονάδων με χαμηλό βαθμό πολυμερισμού και συζευγμένων χρωμοφόρων καθώς και μικρότερο βαθμό χουμοποίησης [29].

Εκτός από τις χουμικές και φουλβικές ενώσεις μια άλλη κατηγορία ενώσεων με χαρακτηριστικά φάσματα φθορισμού είναι τα αμινοξέα (τυροσίνη ex/em 274/303, τρυπτοφάνη ex/em 280/348 και φαινυλαλανίνη ex/em 257/282). Οι ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως ανιχνεύονται από τις κορυφές με χαμηλά μήκη κύματος τόσο διέγερσης (<295nm) όσο και εκπομπής (<350 nm) και όταν πρόκειται για φυσική οργανική ύλη προσομοιάζουν κυρίως στον φθορισμό της τυροσίνης ή/και της τρυπτοφάνης καθώς η φαινυλαλανίνη δεν ανιχνεύεται σε δείγματα φυσικής διαλυτής οργανικής ύλης [30].

Όσον αφορά στον φθορισμό των μεταλλικών ιόντων, είναι δυνατόν να καλύψουν το φθορισμό των χουμικών ουσιών (μεγάλη επίδραση απόσβεσης), όπως για παράδειγμα μεταλλικά ιόντα, όπως ο χαλκός Cu²⁺, ο τρισθενής σίδηρος Fe³⁺, ο δισθενής σίδηρος Fe²⁺, το νικέλιο Ni²⁺, και το χρώμιο Cr³⁺, λόγω ενδομοριακής ενέργειας, από τον σχηματισμό δυνατών συμπλόκων. Το μαγγάνιο Mn²⁺ και ο μόλυβδος Pb²⁺, τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα με ασθενέστερα χουμικά οξέα, δείχνουν λιγότερη επίδραση απόσβεσης, ενώ το κάδμιο Cd²⁺ και το κάλιο K²⁺, δεν δείχνουν επίδραση απόσβεσης.

Κατά την αλληλεπίδραση των χουμικών ενώσεων με μεταλλικά ιόντα, παρατηρούνται συχνά μετατοπίσεις των κορυφών. Για παράδειγμα, τα σύμπλοκα χαλκού Cu²⁺ και τρισθενούς σιδήρου Fe³⁺ με φουλβικά οξέα του κόμποστ προκαλούν μια μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος εκπομπής. Αντίθετα, οι κορυφές διέγερσης των φουλβικών που συμπλοκοποιούνται με Ni²⁺, μετατοπίζονται προς μικρότερα μήκη κύματος [31].

Στο σχήμα 2, παρατίθεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα φθορισμού (standard HA) χουμικών ενώσεων και στο σχήμα 3, ένα χαρακτηριστικό φάσμα (standard FA) φουλβικών [32].



Σχήμα 2 Χαρακτηριστικό φάσμα φθορισμού χουμικών ενώσεων





Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3⁰

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στην ενότητα αυτή γίνεται αναφορά σε προηγούμενες εργασίες ερευνητών που έχουν χρησιμοποιήσει όμοιες αναλυτικές τεχνικές με την παρούσα διπλωματική εργασία. Οι τεχνικές που αναλύονται είναι φασματοσκοπικές μέθοδοι και συγκεκριμένα φασματομετρία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), φασματομετρία υπέρυθρης – ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis), φθορισμομετρία τρισδιάστατης εκπομπής - διέγερσης (EEM). Επίσης γίνεται αναφορά σε εργασίες που αφορούν τον διαχωρισμό της διαλυτής οργανικής ύλης σε κλάσματα με χρήση ρητινών DAX-8 και XAD-4.

Οι ερμηνείες των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας στηρίζονται σ' αυτές τις προηγούμενες έρευνες.

3.1 Χαρακτηρισμός οργανικής ύλης με φασματοσκοπικές μεθόδους

Στα στερεά δείγματα κόμποστ πραγματοποιήθηκε ανάλυση FTIR, ώστε να γίνει χαρακτηρισμός της οργανικής ύλης που περιέχεται σε αυτά. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 8), γίνεται μία συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση, σχετικά με το υλικό κόμποστ, και φαίνονται οι κορυφές και η ερμηνεία που δίνεται, σε κάθε ερευνητική δραστηριότητα.

a/a	Κορυφές cm ⁻¹	Ερμηνεία	Υλικό	Πηγή
	3386-3412	Δόνηση τάσης δεσμών OH and NH		
	2928-2930	Αποσύνθεση αλειφατικών δομών κατά την διάρκεια της κομποστοποίησης / χουμοποίησης	Κόμποστ (από	
	1740	COOH ομάδες (pH=4 Αρχικά)	πράσινα	Lucimar L. F.
1.	1644-1652	COO ⁻ ομάδες (pH=7.7 Μετά από 30 μέρες)	απόβλητα και	et al 2010
	1511 1410-1450 1220-1230	Αρωματικός δακτύλιος, δόνηση τάσης μονομερών λιγνίνης (Ώριμα κόμποστ)	υπολείμματα εσπεριδοειδών)	[33]
	950-1170	Αποικοδόμηση υδατανθράκων		

Πίνακας 8 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση χαρακτηριστικών κορυφών FTIR, σε υλικό κόμποστ

a/a	Κορυφές cm ⁻¹	Ερμηνεία	Υλικό	Πηγή
	2832-2928	Αλειφατικό CH ₃ , δόνηση τάσης Μεθυλένιο CH ₂ (inlet zone, middle zone)		
	1650-1637	Αρωματικός δεσμός C = C και C = Ο ομάδες (middle and outlet zone)		
2.	1424	Δόνηση κάμψης ΟΗ ομάδων από καρβοξυλικά οξέα. Δόνηση τάσης CO ₂ από καρβοξυλικές ομάδες και ομάδες αλειφατικού CH2 από αλκάνια. Δόνηση τάσης C = Ο δεσμού από ανθρακικά. (middle and outlet zones)	Κόμποστ (από απόβλητα	Muntjeer Ali
	1380	Νιτρικά , οι οργανικές ενώσεις μειώνονται ενώ οι ανόργανες ενώσεις αυξάνονται κατά της διάρκεια της αποσύνθεσης	λαχανικων) Καλοκαιρινή περίοδος	[34]
	1320	Πρωτοταγής και δευτεροταγής αρωματικές αμίνες (middle and outlet zone)		
	1048	Βιοχημικές αλλαγές κατά την αποικοδόμηση πολυσακχαριτών (middle and outlet zone)		
	768 573	Αρωματικοί δακτύλιοι, αλογονούχες ενώσεις και δεσμοί αλογονο-μετάλλων (middle and outlet zone)		
	2853-2923	Ισχυρός αλειφατικός δεσμός ομάδων C-H		
	1712 1210	Δεσμοί καρβοξυλικών ομάδων		
	1655	Ισχυρός ακόρεστος δεσμός C=C	κομποστ (απο	Miiki ot al
3.	1529	Διαλελυμένα αμίδια, που δηλώνουν πολυπεπτιδικές δομές	οικιακά και βιομηχανικά	1997[35]
	1024	Ισχυρός δεσμός C=Ο υδατανθράκων	απορλητα	
	1712 1220	Δεσμοί C=O και C-O/O-Η από καρβοξυλικές ομάδες		
4.	1600-1620	Αρωματικός δεσμός C=C και δεσμός υδρογόνου C=O συζευγμένων κετονών	Κόμποστ	Serramia N. et
	2900-2940	Δόνηση τάσης αλειφατικού C–Η		ai 2013 [50]
	3411	Δόνηση τάσης δεσμών -ΟΗ και δόνηση τάσης δεσμών –ΝΗ πρωτεϊνών, καθώς επίσης και ακεταμιδικές ομάδες από κλάσματα γιτίνος		
	2927 2856	Δόνηση τάσης ασύμμετρων και συμμετρικών μεθυλομάδων		
	1646	Δόνηση τάσης δεσμού C=Ο και αναδόμηση δεσμών NH (amide l)		
5.	1541	Συνδυασμός δόνησης κάμψης δεσμού –NH (amide II) και δόνησης τάσης –CN , πρωτεϊνών	κομποστ (απο υπολείμματα	Xingjian Xu et al 2012 [37]
	1384	COO ⁻ (amide III)	πουλερικων)	
	1313	Δόνηση τάσης C−N, αμινομάδων		
	1235 1077	Ομάδες –SO ³ και δόνηση τάσης δεσμού C–N, αμινομάδων		
	883	Δόνηση τάσης δεσμού –CH		
	500 700	Αποτύπωμα, αντιπροσωπεύει φωσφορικές και θειϊκές ομάδες		

Στα εκπλύματα των τεσσάρων δειγμάτων κόμποστ, πραγματοποιήθηκε ανάλυση στο UV-Vis, ώστε να γίνει χαρακτηρισμός της διαλυτής οργανικής ύλης που περιέχεται σε αυτά. Στον πίνακα 9, γίνεται μία συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση, σχετικά με εκπλύματα κόμποστ, και φαίνονται οι κορυφές και η ερμηνεία που δίνεται, σε κάθε ερευνητική δραστηριότητα.

Πίνακας 9 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση χαρακτηριστικών κορυφών στο UV-Vis , σε εκπλύματα

a/a	Κορυφές nm UV-Vis	Ερμηνεία	Υλικό	Πηγή
1.	180 205 250	Ηλεκτρονική μετάπτωση ενώσεων τύπου βενζολίου, σε συνδυασμό με πολικά λειτουργικές ομάδες, όπως υδροξύλια, καρβονύλια, καρβοξύλια.	Κόμποστ (Έκπλυμα από οικιακά απόβλητα)	Vieyra F.E. M et al. 2009 [38]
2.	250-300 460-480 600-700	Αρωματικές ή ακόρεστες ενώσεις και η απορρόφησή τους στον διπλό δεσμό (C=C, C=O και N=N) Οργανική ύλη στην αρχή της χουμοποίησης Ένδειξη ισχυρά χουμοποιημένων ενώσεων με μεγάλο ποσοστό αρωματικών	Κόμποστ (Έκπλυμα από βιολογική λάσπη και πράσινα απόβλητα)	Albrecht R. et al 2011 [39]
3.	254 465	ενώσεων. Υψηλή συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα	Κόμποστ (Έκπλυμα κόμποστ από διάφορα υλικά)	Zmora-Nahum S. et al 2007 [21]

κόμποστ

Τέλος, στα ίδια εκπλύματα κόμποστ, πραγματοποιήθηκε ανάλυση φθορισμού (3D excitation / Emission), ώστε να γίνει χαρακτηρισμός της διαλυτής οργανικής ύλης που περιέχεται σε αυτά. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 10), γίνεται μία συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση, σχετικά με εκπλύματα κόμποστ, και φαίνονται οι κορυφές και η ερμηνεία που δίνεται, σε κάθε ερευνητική δραστηριότητα.

Πίνακας 10 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση χαρακτηριστικών κορυφών φθορισμού διέργεσηςεκπομπής, σε εκπλύματα κόμποστ

a/a	Κορυφές nm Ex / Em	Ερμηνεία	Υλικό	Πηγή
1.	340 / 437 455 / 513 325 / 508	Παρουσία δομών πολυσακχαριτών, χαμηλές συγκεντρώσεις ενώσεων φθορίου τύπου κινονών, ελεύθερες οργανικές ρίζες και υποκαταστάτες δοτών ηλεκτρονίων όπως υδοξυλ-, μεθοξυλ- ομάδες. Απλές δομές συστατικών από ετερογενή μόρια χαμηλού MB και χαμηλού επιπέδου πολυσυμπύκνωσης συζευγμένων χρωμοφόρων και ατελής χουμοποίησης.	Κόμποστ (από αστικά στερεά απόβλητα)	Plaza C. et al. 2006 [40]
2.	220-230 / 350-370 230 / 420-440 340 / 420-440	Πρωτεϊνικές ομάδες Χουμικές και φουλβικές ομάδες	Κόμποστ	Zhu T. et al 2011 [41]
3.	220 / 340 280 / 340 220 / 410	Τρυπτοφάνη και διαλυτά μικροβιακά υποπροϊόντα, φουλβικά οξέα και χουμικά οξέα	Κόμποστ	Guang-Hui Y. 2011 [42]

a/a	Κορυφές nm Ex / Em	Ερμηνεία	Υλικό	Πηγή
	230 / 420	 Χουμικές και φουλβικές ουσίες (ώριμο		
4.	330 / 420	κόμποστ)		
	220 / 340	Χομμικές και φουλβικές ομσίες Τομπτοφάνη	Kóuzozz	Guang-Hui Y.
	280 / 340	και διαλυτά μικροβιακά υποπροϊόντα,	κομποστ	2010 [43]
	220 / 410	ο / 410 φουλβικά οξέα και χουμικά οξέα (Ανώριμο		
	330 / 410	κομποστ)		
	220-230 / 300-350	Πρωτεϊνικής φύσεως ουσίες		WoiT at al
5.	230 / 420-440	Χομμικές και φομλβικές ενώσεις	Κόμποστ	2012 [44]
	340 / 420-440			
	250 / 350	Απλές αρωματικές πρωτεΐνες, όπως η		
6.	τυροοινη		Dissolved Organic Matter	Chen W. et al.
	280 / 380	Χουμικές ουσίες	Organie Matter	2003 [43]
	< 280		Κόμποστ	
7.	> 280	Τυροσίνη, Τρυπτοφάνη, φαινόλες, χουμικές και φουλβικές οργανικές ενώσεις	(Έκπλυμα από οικιακά απόβλητα)	Vieyra F.E. M. et al. 2009 [38]

3.2 Διαχωρισμός οργανικής ύλης με χρήση ρητινών

Η ερευνητική ομάδα του Thomas M. Hayes, χρησιμοποίησε τις ρητίνες XAD-8 και XAD-4, προκειμένου να διαχωρίσουν την διαλυτή οργανική ύλη στο χουμικό και φουλβικό υλικό. Το διάλυμα που χρησιμοποίησαν ήταν έκπλυμα από χώμα εδαφικών καλλιεργειών. Τα επιμέρους κλάσματα που λήφθηκαν από τις ρητίνες, υποβλήθηκαν σε μία σειρά αναλύσεων ώστε να διευκρινιστούν οι διαφορές ανάμεσα στα διάφορα κλάσματα [46].

Ο Giovanni Gigliotti και η ομάδα του, ασχολήθηκαν με την χημική σύνθεση της διαλυτής οργανικής ύλης εκπλυμάτων κόμποστ, βιολογικής λάσπης και άλλων στερεών αποβλήτων. Τα διαλύματα εκχυλίστηκαν από την ρητίνη XAD-8, ώστε να διαχωριστεί η διαλυτή οργανική ύλη σε υδρόφιλη και στην συνέχεια να χαρακτηριστεί. Παρόμοια έρευνα έγινε και από τον Riccardo Spaccini και την ομάδα του, όπου διαχώρισε την διαλυμένη οργανική ύλη από εκχύλισμα κόμποστ, σε υδρόφιλα και σε υδρόφοβα κλάσματα, ώστε να προσδιοριστεί η μοριακή δομή της [47, 48].

Η ομάδα του Amery F. χρησιμοποίησε την ρητίνη DAX-8 Οι περισσότερες μέθοδοι για να διαχωρίσει την φυσική οργανική ύλη, σε κλάσματα υδρόφιλα, υδρόφοβα οξέα και υδρόφοβα ουδέτερα. Με βάση των απορροφήσεων των κλασμάτων στο UV υπολογίστηκαν οι συντελεστές SUVA και συγκρίθηκαν μεταξύ τους. Τους συντελεστές SUVA, χρησιμοποίησαν και ο Mohammad Hassouna και η ερευνητική του ομάδα, οι οποίοι ασχολήθηκαν με εκχύλισμα από χώμα εδάφους, απομονώνοντας και αυτοί κλάσματα από τις ρητίνες XAD-8 και XAD-4 [49, 50].

Επίσης, ο Haw-Tarn Lin [51] και η ομάδα του, διερεύνησαν την τάση για συμπλοκοποίηση του αρσενικού με χουμικές ενώσεις, διαχωρίζοντας έκπλυμα κόμποστ σε κλάσματα με χρήση της ρητίνης XAD-8.

Τέλος, ο Shuang Xue [52], διερεύνησαν την επίδραση που έχει στον υδροφόρο ορίζοντα, η έκπλυση του εδάφους. Μελέτησαν τα χαρακτηριστικά φθορισμού της διαλυμένης οργανικής ύλης, αφού την είχαν διαχωρίσει σε κλάσματα με τις ρητίνες XAD-8 και XAD-4. Τα κλάσματα της οργανικής ύλης που διαχώρισε ήταν, υδρόφοβα οξέα, υδρόφοβα ουδέτερα, τρανς υδρόφιλα ουδέτερα και υδρόφιλα.

Οι παραπάνω ερευνητικές εργασίες, είναι αρκετά βοηθητικές ώστε να πραγματοποιηθεί η παρούσα εργασία. Παρόλα αυτά όμως, διαπιστώνεται ένα κενό στην βιβλιογραφία σχετικά με την τάση των μετάλλων που υπάρχουν στο κόμποστ, να συμπλοκοποιούνται σε διαφορετικά κλάσματα της οργανικής ύλης. Αυτό έχει νόημα να ερευνηθεί, αφού τα στερεά αστικά απόβλητα που καταλήγουν στους ΧΥΤΑ, με πιθανή έκπλυσή τους από το νερό της βροχής, καταλήγουν στον υδροφόρο ορίζοντα, πλήττοντας αυτόν και κατ' επέκταση το οικοσύστημα.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4⁰

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Κόμποστ διπλωματικής εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά είδη κόμποστ και αναλύονται παρακάτω.

Κόμποστ βιομηχανικής κλίμακας

Το βιομηχανικό κόμποστ που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από το Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης και Κομποστοποίησης των Άνω Λιοσίων στην Αττική.

Ανά έτος στο εργοστάσιο εισάγονται 375000 τόνοι σύμμεικτων απορριμμάτων, 40000 τόνοι κλαδιών και χόρτων ή υλικών ρυθμιστικών του πορώδους του οργανικού κλάσματος και 85000 τόνοι βιολογικής ιλύος από το σταθμό επεξεργασίας λυμάτων της πόλεως των Αθηνών στην Ψυττάλεια. Τα παραγόμενα προϊόντα, σε ετήσια βάση είναι 10000 τόνοι συμπιεσμένων σιδηρούχων, 1500 τόνοι συμπιεσμένων αλουμινούχων, 100000 τόνοι κόμποστ και 110000 τόνοι σταθμό το σταθμό γυνοι συμπιεσμένων.

Η Κομποστοποίηση πραγματοποιείται σε κλειστό κτίριο με εγκατάσταση ελέγχουαπόσμησης του αέρα. Το ομογενοποιημένο κλάσμα οργανικών, λάσπης και υλικών ρυθμιστικών του πορώδους οδηγείται και διαστρώνεται σε διαμήκη κανάλια τα οποία διαθέτουν υπόγειους αγωγούς και θυρίδες αερισμού στο δάπεδο. Το παραγόμενο κόμποστ από την έξοδο της κομποστοποίησης οδηγείται προς ραφινάρισμα. Το ραφινάρισμα αποσκοπεί στο διαχωρισμό του κόμποστ από ξένες προσμίξεις, κυρίως γυαλί, σκληρά πλαστικά, χαλίκια, φίλμ πλαστικών ή οργανικά που ελαττώνουν την εμπορική του αξία. Μετά το ραφινάρισμα οδηγείται στη μονάδα ωρίμανσης στην οποία το υλικό διαμορφώνεται σε σωρούς και παραμένει επί 4 εβδομάδες προκειμένου να ολοκληρωθούν οι διεργασίες χουμοποίησης [53].

Κόμποστ Δημοτικής κλίμακας

Το κόμποστ δημοτικής κλίμακας που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από ένα πιλοτικό σύστημα κομποστοποίησης που έχει στηθεί στο δήμο Νάξου. Ο όρος δημοτική ή κοινοτική κομποστοποίηση αφορά τις δραστηριότητες που γίνονται σε ένα συγκεκριμένο χώρο όπου οι κάτοικοι από ένα δήμο, μια γειτονιά, περιοχή ή συγκρότημα κατοικιών μπορούν να συγκεντρώσουν τα απόβλητά τροφών και κήπου τους για κομποστοποίηση σε κατάλληλους κάδους, κουτιά ή σωρούς. Τα τελευταία χρόνια οι περισσότερες προσπάθειες των δήμων για κομποστοποίηση ακολουθούν το σύστημα διαλογής στην πηγή (**ΔσΠ**). Με τον όρο **Διαλογή** στην Πηγή (**ΔσΠ**) εννοείται η διαδικασία με την οποία γίνεται διαχωρισμός των απορριμμάτων σε επιμέρους υλικά ή ομοιογενείς κατηγορίες συστατικών με σκοπό την ανάκτηση χρήσιμων υλικών πριν αυτά αναμειχθούν με την υπόλοιπη μάζα των απορριμμάτων. Ένα σύστημα ΔσΠ των βιοαποβλήτων κήπου από τα υπόλοιπα απόβλητα που παράγονται σε κάθε σπίτι, από τους ίδιους τους κατοίκους.

Οικιακό κόμποστ

Το οικιακό κόμποστ που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από έναν οικιακό εμπορικά διαθέσιμο κομποστοποιητή. Η οικιακή κομποστοποίηση αποτελεί μια σύγχρονη και αποτελεσματική πρακτική για τη μείωση των αποβλήτων και μια καλή επιλογή επεξεργασίας στην πηγή. Το οικιακό αυτό κόμποστ παράγεται με αναλογίες 2/3 κλαδεμάτων και το 1/3 από οργανικά απόβλητα κουζίνας.

Κόμποστ από φύκια

Το κόμποστ από φύκια που χρησιμοποιήθηκε είναι εμπορικά διαθέσιμο και προέρχεται από τη βιολογική ζύμωση φυκών της θάλασσας (ξερά φύκια από τις παραλίες, ξερά φύλλα ελιάς κτλ) του γένους "Posidonia oceanica" χωρίς καμία προσθήκη χημικών στην διαδικασία.

Η επιχείρηση ασχολείται με την κομποστοποίηση οργανικών υλών στην Κεφαλονιά από το 1999. Ξεκίνησε ένα πρωτοποριακό πιλοτικό πρόγραμμα λιπασματοποίησης ντόπιων οργανικών υλών και συγκεκριμένα του φυκιού "Posidonia Oceanica" για την παραγωγή φυσικού λιπάσματος. Το παραγόμενο βιολογικό φυσικό λίπασμα "POSIDONIA" COMPOST HELLAS βασίζεται στην ανακύκλωση των φυκιών, που εκβράζονται στις ακτές, από καθαρές θάλασσες της Ελλάδας και επιλεγμένων προϊόντων της γεωργίας και της κτηνοτροφίας [54].

4.1.1 Ωριμότητα κόμποστ

Τα δείγματα κόμποστ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι κόμποστ με διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης. Αναλυτικότερα, το κόμποστ βιομηχανικής κλίμακας, έχει χρόνο ωρίμανσης 6 μήνες. Το κόμποστ δημοτικής κλίμακας, έχει χρόνο ωρίμανσης 3 μήνες. Το οικιακό κόμποστ, έχει χρόνο ωρίμανσης 1 μήνα και τέλος το κόμποστ από φύκια, έχει χρόνο ωρίμανσης 1 χρόνο.

Ο χρόνος ωρίμανσης των δειγμάτων κόμποστ, παίζει βασικό ρόλο στις συγκεντρώσεις των χουμικών ενώσεων στην διαλυτή οργανική ύλη (DOM), γεγονός που ερευνάται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

4.1.2 Κωδικοποίηση δειγμάτων κόμποστ

Για λόγους ευκολίας στα αποτελέσματα και στην συζήτηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας τα δείγματα κόμποστ που χρησιμοποιήθηκαν θα ακολουθούν την παρακάτω κωδικοποίηση (πίνακας 11).

Δείγμα	Κωδικοποίηση
Κόμποστ βιομηχανικής κλίμακας	к1
Κόμποστ δημοτικής κλίμακας	к2
Οικιακό κόμποστ	к3
Κόμποστ από φύκια	к4

Πίνακας 11	Κωδικοποίηση	δειγμάτων κόμποστ
------------	--------------	-------------------

4.2 Πειραματική διαδικασία στερεών κόμποστ

4.2.1 Προκατεργασία κόμποστ

Τα στερεά δείγματα κόμποστ που αναλύθηκαν απαιτούν μία διαδικασία προκατεργασίας προκειμένου να είναι τα δείγματα σε σωστή μορφή, ώστε να αναλυθούν περαιτέρω.

Τα δείγματα μεταφέρονται σε φούρνο ξήρανσης για 12 ώρες στους 105 ± 5 °C. Ακολουθεί τοποθέτηση σε ξηραντήρα με silica gel για 15 min, μέχρι το στερεό δείγμα να φτάσει στην θερμοκρασία δωματίου. Το δείγμα μεταφέρεται με μικρές ποσότητες διαδοχικά σε πορσελάνινη κάψα, όπου λειοτριβείται με πορσελάνινο γουδί. Τα αλεσμένα δείγματα υποβάλλονται σε κοσκίνισμα για την παραλαβή του κλάσματος με διάμετρο κόκκων μικρότερη των 500 μm και αποθηκεύονται σε πλαστικά δοχεία.

4.2.2 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στο κόμποστ

Ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα στα στερεά δείγματα κόμποστ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer – TOC) με την διαδικασία της καταλυτικής οξείδωσης (εικόνες 6, 7, 8) και είναι βασισμένη στο πρότυπο EN-ISO 13137: 2001 [55-57].

Ο οργανικός άνθρακας στο κόμποστ, όπως και σε άλλα υλικά (έδαφος, υλίες, ιζήματα) βρίσκεται σε διάφορες μορφές. Λόγω της ποικιλομορφίας των οργανικών ενώσεων του άνθρακα, ο ποσοτικός προσδιορισμός όλων των επιμέρους οργανικών συστατικών της φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης δεν είναι δυνατός, οπότε αναγκαία βασίζεται στις μετρήσεις της συνολικής ποσότητας οργανικού άνθρακα (του ολικού οργανικού άνθρακα).

Η παρούσα μέθοδος είναι έμμεση - ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) προκύπτει από την διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων των μετρήσεων του ολικού άνθρακα (TC) και του ολικού ανόργανου άνθρακα (TIC).

Για την μέτρηση του ολικού άνθρακα, το σκαφίδιο με το στερεό δείγμα εισάγεται στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται στους 900 °C) στον σωλήνα καύσης και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει και τελικά καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive InfraRed gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το εύρος μετρήσεων είναι από 0.2 - 30 mg/kg C.



Εικόνα 6 Αυτόματος αναλυτής οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer – TOC)





Εικόνα 7Εικόνα 8Ανάλυση στερεού δείγματος - Μονάδα TOC AnalyzerΧειρισμός Λογισμικού - Μονάδα TOC Analyzer TOC-
Module SSM-5000A for TOC-V SeriesV_{CSH} Shimadzu

Για την μέτρηση του ανόργανου άνθρακα, το δείγμα οξυνίζεται με φωσφορικό οξύ (H₃PO₄ 85%) και εισάγεται στον φούρνο στους 200°C. Τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

 $Me_2CO_3 + 2HCI \rightarrow CO_2 + 2MeCI + H_2O$

$$MeHCO_3 + HCI \rightarrow CO_2 + MeCI + H_2O$$

Κατόπιν διαβιβάζεται από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε οδηγείται στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται. Το εύρος μετρήσεων είναι από 0.1 - 20 mg/kg C.

Το ΤC και ΤΙC υπολογίζεται ως εξής (1) και (2):

$$TC (\%) = (m_2 / m_1) \cdot 100$$
(1)

$$TIC (\%) = (m_4 / m_3) \cdot 100$$
⁽²⁾

όπου:

- m₁ = η μάζα δείγματος που ζυγίστηκε για την μέτρηση του οργανικού άνθρακα σε mg
- m_2 = η μάζα του ολικού άνθρακα στο δείγμα σε mg
- m₃ = η μάζα δείγματος που ζυγίστηκε για την μέτρηση του ανόργανου άνθρακα σε mg
- m4 = η μάζα του ανόργανου άνθρακα στο δείγμα σε mg

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας του ΤΟC επιτυγχάνεται από την διαφορά των τιμών του TC και TIC σύμφωνα με την εξίσωση (3):

όπου:

TOC = το περιεχόμενο του ολικού οργανικού άνθρακα στο αρχικό δείγμα
 %

4.2.3 Προσδιορισμός ολικού αζώτου (TN) στο κόμποστ

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του ολικού αζώτου στα δείγματα κόμποστ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση συστημάτων χώνευσης Gerhardt Kjeldatherm και απόσταξης Gerhardt Vapodest (εικόνες 9, 10,11). Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο EN-ISO 11261: 1995 [58-62].

Στην κλασσική μέθοδο Kjeldahl πραγματοποιείται η μετατροπή του οργανικού αζώτου και του ελεύθερου αμμωνίου σε άλας θειικού αμμωνίου κατά την χώνευση των στερεών δειγμάτων κόμποστ παρουσία θειικού οξέος και καταλυτών. Στην συνέχεια η αμμώνια αποστάζεται και προσδιορίζεται ογκομετρικά με τιτλοδότηση. Τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα δεν διασπώνται με την χώνευση κατά Kjeldahl οπότε πρέπει να γίνει μετατροπή τους σε αμμωνιακά.

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων



Εικόνα 9 Χώνευση Gerhard Kjeldatherm KB / KBL



Εικόνα 10 Απόσταξη Gerhard Vapodest 30s



Εικόνα 11 Σωλήνες χώνευσης

Στην τροποποιημένη μέθοδο κατά Kjeldahl, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Η μετατροπή (αναγωγή) των νιτρικών (N-NO₃) και νιτρωδών ενώσεων (N-NO₂) σε αμμωνιακά γίνεται με χρήση σαλικυλικού οξέος και θειοθειϊκού νατρίου.

Η διαδικασία της μεθόδου ουσιαστικά μπορεί να χωριστεί σε τρία μέρη: **(1) χώνευση, (2) απόσταξη** και **(3) τιτλοδότηση**.

<u>Χώνευση δείγματος</u>: Ζυγίστηκε κατάλληλη ποσότητα των δειγμάτων κόμποστ περίπου 1 gr και προεπεξεργάζονται πριν την χώνευση με το διάλυμα του σαλικυλικού οξέος διαλυμένου στο πυκνό θειϊκό οξύ. Οι νίτρο-ενώσεις που σχηματίζονται σε όξινο περιβάλλον στην αντίδραση του σαλικυλικού οξέος με το νιτρικό άζωτο των δειγμάτων, ανάγονται σε άμινοενώσεις υπό θέρμανση του δείγματος με θειοθειϊκό νάτριο. Στην συνεχεία το μίγμα θερμαίνεται στους 400°C και πραγματοποιείται χημική αποσύνθεση του δείγματος. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα διάλυμα θειϊκού αμμωνίου. Η γενική εξίσωση (1) για την χώνευση ενός οργανικού δείγματος φαίνεται παρακάτω:

$$(R_3)N + H_2SO_4 \xrightarrow{catalyst} (NH_4)_2SO_4 + H_2O + CO_2 + άλλα υποπροϊόντα$$
(1)

Σε ειδικό σωλήνα καύσης μεταφέρεται ποσοτικά η ζυγισμένη ποσότητα στερεού δείγματος, και στη συνέχεια 20 ml του διαλύματος σαλικυλικού οξέος σε θειϊκό οξύ. Ο σωλήνας ανακινείται μέχρις ότου το οξύ να αναμιχθεί καλά με το στερεό δείγμα. Το μίγμα αφήνεται για 24 ώρες. Στην συνέχεια προσθέτονται 2.5 g θειοθειϊκού νάτριου και το μίγμα θερμαίνεται στους 170±10 °C στην ειδική συσκευή καύσης Gerhard Kjeldatherm KB / KBL για

30 λεπτά (μέχρι ο αφρισμός να σταματήσει). Ύστερα, ο σωλήνας ψύχεται και προστίθονται 5.5 g μίγματος καταλύτη (διοξείδιο του τιτανίου TiO₂). Ο σωλήνας ξανατοποθετείται στην συσκευή καύσης όπου θερμαίνεται ήπια έως συνθηκών έντονου βρασμού για 2 ώρες στους 400 ± 10 °C. Στο τέλος της χώνευσης ο σωλήνας αφήνεται να κρυώσει και μεταφέρεται στη συσκευή απόσταξης Vapodest. Η διαδικασία χώνευσης για τον προσδιορισμό ολικού αζώτου στα στερεά κόμποστ φαίνεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 12).



Εικόνα 12 Διαδικασία χώνευσης

<u>Απόσταξη αμμωνίας:</u> Μετά τον σχηματισμό του θειϊκού αμμωνίου, η αμμωνία ελευθερώνεται σε αλκαλικό περιβάλλον (2). Στην συνεχεία η αμμωνία αποστάζεται και δεσμεύεται σε διάλυμα βορικού οξέος (3), όπου και προσδιορίζεται έμμεσα.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \xrightarrow{\theta \notin \rho \mu \alpha \nu \sigma \eta} Na_2SO_4 + 2NH_3 \uparrow + 2 H_2O$$
(2)

$$4H_{3}BO_{3} + 2NH_{3} \rightarrow (NH_{4})_{2}B_{4}O_{7} + 5H_{2}O$$
(3)

<u>Τιτλοδότηση</u>: Το ποσό παρούσας αμμωνίας (ως εκ τούτου το ποσό παρόντος αζώτου στο δείγμα) καθορίζεται με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα θειϊκού οξέος (4) παρουσία καταλλήλου δείκτη.

$$(\mathsf{NH}_4)_2\mathsf{B}_4\mathsf{O}_7 + \mathsf{H}_2\mathsf{SO}_4 \xrightarrow{\mathsf{MI5}} (\mathsf{NH}_4)_2\mathsf{SO}_4 + 4\mathsf{H}_3\mathsf{BO}_3 \tag{4}$$

Το απόσταγμα συλλέγεται σε κωνική φιάλη και ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα θειϊκού οξέος 0.1Μ μέχρι τελικού σημείου με αλλαγή χρώματος από πράσινο σε βιολετί (εικόνα 13).





Εικόνα 13 Η αλλαγή χρώματος κατά την τιτλοδότηση

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο σε mg/g υπολογίζεται από παρακάτω τύπο:

$$TN(mg/g) = \frac{(V_{\Delta} - V_T) \times c(H^+) \times M_N}{m}$$

όπου

Εναλλακτικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο εκφράζεται σε % Ν με ακόλουθο τύπο:

4.2.4 Προσδιορισμός μετάλλων και φωσφόρου στο κόμποστ

Ο προσδιορισμός των μετάλλων καδμίου (Cd), χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb), μαγγανίου (Mn), νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn), καλίου (K) και του φωσφόρου στα στερεά δείγματα κόμποστ, πραγματοποιήθηκε με χρήση Φασματόμετρου Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), αφού προηγουμένως πραγματοποιήθηκε χώνευση των

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

στερεών δειγμάτων με μικροκύματα. Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο US EPA Method 3005A.

4.2.4.1 Χώνευση με μικροκύματα στερεών δειγμάτων

Η διαδικασία χώνευσης με μικροκύματα (εικόνα 14) πραγματοποιήθηκε με ισχυρά οξέα (νιτρικό οξύ, ή εναλλακτικά, νιτρικό οξύ και υδροχλωρικό οξύ) στην οποία υποβλήθηκαν τα στερεά δείγματα προκειμένου να διαλυτοποιηθούν πλήρως το στερεό και να δημιουργηθούν διαλύματα για την μέτρηση των περιεχόμενων μετάλλων και φωσφόρου. Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο US EPA Method 3051 [63-65].



Εικόνα 14 Φούρνος μικροκυμάτων Milestone Start D

Τα ξηραμένα στερεά δείγματα κόμποστ υποβλήθηκαν σε χώνευση με νιτρικό οξύ χρησιμοποιώντας την θέρμανση με μικροκύματα στην κατάλληλη μονάδα του φούρνου μικροκυμάτων. Η οξείδωση της οργανικής ουσίας που γίνεται στην διάρκεια της χώνευσης παρουσιάζεται με τυπική αντίδραση:

$$(CH_2)_x + 2HNO_3 \rightarrow CO_2 (g) + NO + 2H_2O$$

Μετά την πραγματοποίηση της χώνευσης και αφού το περιεχόμενο έλθει σε θερμοκρασία δωματίου, ακολουθεί διήθηση ή φυγοκέντριση ή αφήνουμε το τυχόν μη διαλυτοποιημένο (π.χ. ενώσεις πυριτίου) μέρος του στερεού να καθιζάνει.

Σύμφωνα με την μέθοδο US EPA 3051, το πρόγραμμα του φούρνου μικροκυμάτων για την χώνευση των στερεών δειγμάτων κόμποστ περιγράφεται στον πίνακα 12 :

BHMA	ΧΡΟΝΟΣ	Τ1	Τ2	ΠΙΕΣΗ
1	15 min	175 ° C	100 ° C	45 Bar
2	15 min	175 ° C	100 ° C	45 Bar

Πίνακας 12 Πρόγραμμα φούρνου μικροκυμάτων για την χώνευση των στερεών δειγμάτων κόμποστ

4.2.4.2 Φασματόμετρο Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) (εικόνα 15) βασίζεται στην διέγερση του διαλυμένου δείγματος με πλάσμα αργού (ICP) και τον διαχωρισμό και ανίχνευση των ιόντων που σχηματίζονται από το δείγμα με φασματόμετρο μάζας, με βάση το λόγο μάζας *m* προς το φορτίο τους *z* (*m/z*). Σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (περισσοτέρων από 75 στοιχείων) μπορούν να προσδιορίσουν σε περιοχές συγκεντρώσεων ιχνών, με όρια ανίχνευσης 0.01 - 0.1 ppb. Επιτρέπει τον άμεσο προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σ' ένα διάλυμα και τον προσδιορισμό της αναλογίας ισοτόπων (isotopic ratio) [66-68].



Εικόνα 15 Εξωτερικό του οργάνου ICP-MS Agilent 7700x

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα δείγματα σε mg/kg⁻¹ υπολογίζονται με τον εξής τρόπο:

$$C(mg \cdot kg^{-1}) = \frac{(C_{\chi\omega\nu} - C_{\tau\nu\varphi\lambda\dot{o}}) \cdot V_{\chi\omega\nu}}{m}$$

Όπου: **C**_{χων} = η συγκέντρωση του μετάλλου του προς ανάλυση δείγματος

C_{τυφλό} =η συγκέντρωση του μετάλλου του τυφλού της διαδικασίας χώνευσης

m = η ξηρή μάζα του στερεού δείγματος κόμποστ που ζυγίστηκε για την χώνευση

4.2.5 Χαρακτηρισμός οργανικής ύλης

Στα στερεά δείγματα κόμποστ πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις, προκειμένου να χαρακτηριστεί η περιεχόμενη οργανική ύλη. Οι μετρήσεις έγιναν με χρήση του Φασματόμετρου υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (**FT IR** – Fourier Transformated Infrared Spectrometer). Η μέτρηση του στερεού κόμποστ στο FT IR, είναι άμεση και σύντομη. Δεν απαιτούνται περαιτέρω αντιδραστήρια και εξοπλισμός [68].

Το σύστημα του FT-IR αποτελείται από το φασματοφωτόμετρο και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (εικόνα 16). Η επικοινωνία του οργάνου με τον υπολογιστή γίνεται μέσω θύρας USB.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από την περιοχή του ορατού μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων και υποδιαιρείται στις περιοχές:

- Εγγύς IR (near IR) 0.8 2.5 μ (12500 4000 cm⁻¹)
- Μέσου IR (middle IR) 2.5 25 μ (4000 400 cm⁻¹)
- Άπω IR (far IR) 25 1000 μ (400 10 cm⁻¹)



Εικόνα 16 Σύστημα FT IR

Η κύρια περιοχή που παρουσιάζει ενδιαφέρον για αναλυτικούς σκοπούς είναι το μέσο IR, από 4000 εώς 400 κυματαριθμούς, cm⁻¹ (κυματαριθμός = $1/\lambda$, οπού λ =μήκος κύματος σε cm).

Η υπέρυθρη φασματομετρία είναι οπτική μέθοδος ανάλυσης και στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η υπέρυθρη φασματομετρία διερευνά τις μοριακές δονήσεις και μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή της ουσίας. Διακρίνουμε 2 περιοχές, αυτή των χαρακτηριστικών ομάδων (4000 – 1400 cm⁻¹) που οι ζώνες απορρόφησης και οφείλονται στη δόνηση ομάδων και στην περιοχή με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου (1400 – 600 cm⁻¹) που αποτελεί και τη κύρια περιοχή χαρακτηρισμού του μορίου.

Η εσωτερική διάταξη των εξαρτημάτων ενός φασματόμετρου FTIR η λειτουργία έχει ως εξής: Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μία προσκρούει στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται στο κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά λίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή. Το κυριότερο εξάρτημα είναι το συμβολόμετρο με το κινητό κάτοπτρο. Βάση του σήματος που εξέρχεται του συμβολομέτρου παίρνουμε το συμβολόγραμμα που είναι συνάρτηση της θέσης του κινούμενου κατόπτρου και δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Με τη βοήθεια ενός laser He-Ne μετριέται επακριβώς η θέση του κινούμενου κατόπτρου. Η τελική εικόνα ενός φάσματος FT-IR είναι η αποκωδικοποίηση του συμβολογράμματος με τον μετασχηματισμό Fourier.

4.3 Πειραματική διαδικασία εκπλυμάτων κόμποστ

4.3.1 Τεστ εκπλυσιμότητας

Στο δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε τεστ εκπλυσημότητας με νερό στα στερεά δείγματα κόμποστ. Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο EN ISO 12457.

Τα στερεά δείγματα ξηραμένα και λειοτριβημένα, ζυγίζονται 50 gr και τοποθετούνται σε κλειστά γυάλινα δοχεία με πώμα. Στην συνέχεια προστίθενται 500 ml υπερκαθαρό νερό,

αγωγιμότητας 18,2 MΩ, ώστε η αναλογία υγρού προς στερεού να είναι 1:10 (L/S = 1/10). Το μίγμα αφήνεται για 24 ώρες σε ήπια ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου.

Τέλος, από κάθε ποτήρι λαμβάνεται το εκχύλισμα και διηθείται από ηθμό 0.45 μm. Τα εκπλύματα από τα στερεά δείγματα κόμποστ που λήφθηκαν τελικά φαίνονται στην εικόνα 17.



Εικόνα 17 Εκπλύματα κόμποστ. Από αριστερά προς δεξιά κ1, κ2, κ3, κ4

4.3.2 Προσδιορισμός pH, Αγωγιμότητας και TDS στα εκπλύματα

Το pH αποτελεί μέτρηση της δραστηριότητας των υδρογονοϊόντων και εκφράζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης τους σε δεδομένη θερμοκρασία. Είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την ανάλυση και επεξεργασία των αποβλήτων. Η μέθοδος βασίζεται στο Standard Methods, 21st edition (part 4500, 2510).

Αρχικά ρυθμίζεται το πεχάμετρο χρησιμοποιώντας ρυθμιστικά διαλύματα με pH 4, 7, 10 (δημιουργία καμπύλης αναφοράς). Ακολούθως βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και μετρείται η ένδειξη στην κλίμακα του pH-μετρου. Καταγράφουμε το pH και την θερμοκρασία. Κατόπιν πλένεται το ηλεκτρόδιο με αποσταγμένο νερό και επαναλαμβάνεται η μέτρηση του δείγματος. Σε περίπτωση των δειγμάτων με μεγάλη περιεκτικότητα αιρούμενων στερεών αναδεύουμε καλά το διάλυμα με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για καλή ομογενοποίηση.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Αγωγιμότητα είναι το ρεύμα προς την διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται σε δυο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα διάλυμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, το σθένος τους, την κινητικότητά τους, τη συγκέντρωσή τους, τη θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύματος, καθώς και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού, με την οποία γίνεται η μέτρηση. Σε ένα υδατικό διάλυμα, η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων στο υγρό.

Αρχικά ρυθμίζεται το αγωγιμόμετρο χρησιμοποιώντας δυο πρότυπα διαλύματα με αγωγιμότητα 84 μS/cm και 1413 μS/cm. Ακολούθως βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και μετρείται η ένδειξη στην κλίμακα του αγωγιμόμετρου. Κατόπιν πλένεται το ηλεκτρόδιο με αποσταγμένο νερό και επαναλαμβάνεται η μέτρηση του δείγματος.

Η σχέση μεταξύ της αγωγιμότητας και των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) εκφράζεται αναλόγως της εφαρμογής – κατά προσέγγιση.

Αρχικά ρυθμίζεται το αγωγιμόμετρο χρησιμοποιώντας δυο πρότυπα διαλύματα TDS 6,44 ppm και 1382 ppm. Ακολούθως βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και μετράται η ένδειξη στην κλίμακα του αγωγιμόμετρου. Κατόπιν πλένεται το ηλεκτρόδιο με αποσταγμένο νερό και επαναλαμβάνεται η μέτρηση του δείγματος.

4.3.3 Προσδιορισμός μετάλλων στα εκπλύματα

Ο προσδιορισμός των μετάλλων καδμίου (Cd), χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb), μαγγανίου (Mn), νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn), στα εκπλύματα, πραγματοποιήθηκε με χρήση Φασματόμετρου Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), όπως και στα στερεά δείγματα (βλ. παράγραφο 4.2.4.2) αφού προηγουμένως πραγματοποιήθηκε χώνευση των εκπλυμάτων με μικροκύματα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας τους σε οργανική ύλη.

4.3.3.1 Χώνευση εκπλυμάτων με μικροκύματα

Η μέθοδος χώνευσης των εκπλυμάτων διαφοροποιείται συγκριτικά με την χώνευση των στερεών δειγμάτων κόμποστ που περιγράφονται παράγραφο 4.2.4.1. Η μέθοδος χώνευσης των εκπλυμάτων βασίζεται στο πρότυπο US EPA Method 3015.

Σύμφωνα με την μέθοδο US EPA 3015, το πρόγραμμα του φούρνου μικροκυμάτων για την χώνευση των εκπλυμάτων περιγράφεται στον πίνακα 13 :

BHMA	ΧΡΟΝΟΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 1	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 2	ΠΙΕΣΗ
1	10 min	170 ° C	95 ° C	45 Bar
2	10 min	170 ° C	95 ° C	45 Bar

Πίνακας 13 Πρόγραμμα φούρνου μικροκυμάτων για την χώνευση των εκπλυμάτων

Μετά την πραγματοποίηση της χώνευσης και αφού το περιεχόμενο έλθει σε θερμοκρασία δωματίου, ακολουθεί διήθηση ή φυγοκέντριση ή αφήνουμε το τυχόν μη διαλυτοποιημένο (π.χ. ενώσεις πυριτίου) μέρος του στερεού να καθιζάνει.

4.3.3.2 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα στα εκπλύματα

Ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα στα εκπλύματα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer – TOC)(εικόνα 8) και είναι βασισμένη στο πρότυπο US EPA 4151.

Η μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα στα εκπλύματα είναι έμμεση - ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) προκύπτει από την διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων των μετρήσεων του ολικού άνθρακα (TC) και του ολικού ανόργανου άνθρακα (TIC). Επίσης, η μετρήσεις των υγρών δειγμάτων διαφοροποιείται σε κάποια σημεία συγκριτικά με τις μετρήσεις των στερεών δειγμάτων που αναλύονται στην παραγραφο..., όπως περιγράφεται παρακάτω.

Για την μέτρηση του ολικού άνθρακα, το δείγμα εισάγεται απ' ευθείας στο σωλήνα καύσης που και οξειδώνεται (καίγεται στους 720°C) στον σωλήνα καύσης και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης και καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

Για την μέτρηση του οργανικού άνθρακα, το δείγμα οξυνίζεται με υδροχλωρικό οξύ (HCl 2N) σε pH χαμηλότερο από 3. Κατόπιν διαβιβάζεται από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται.

4.3.4 Προσδιορισμός ολικού αζώτου στα εκπλύματα

Ο προσδιορισμός ολικού αζώτου στα εκπλύματα πραγματοποιήθηκε με χρήση του αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer – TOC)Total Organic Analyzer (TOC-V) στον οποίο έχει ενσωματωμένη μονάδα για την μέτρηση ολικού αζώτου σε υγρά δείγματα TNM-1 της Shimadzu. Η μέθοδος είναι σύμφωνη με την διαδικασία American Society for Test Method's (ASTM) D5176.



Εικόνα 18 Μονάδα TNM-1 της Shimadzu για την μέτρηση ολικού αζώτου υγρών δειγμάτων

Η μέθοδος TNM-1, βασίζεται στην ανάφλεξη-οξείδωση (combustion oxidation) του δείγματος και ανίχνευση διοξειδίου του αζώτου με χημειοφωταύγεια (chemiluminescence). Τα δείγματα που περιέχουν άζωτο εισάγονται στο πλούσιο με οξυγόνο, αναφλεγόμενο σωλήνα με καταλύτη πλατίνας (Pt) στους 720 °C. Το περιεχόμενο άζωτο μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου (NO), το οποίο επιπλέον οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂) με παρουσία όζοντος και εκ των υστέρων ανιχνεύεται στον ανιχνευτή χημειοφωταύγειας.

Nitrogen compounds + $O_2 \rightarrow NO$ NO + $O_3 \rightarrow NO_2 + O2 + hv$

4.3.5 Φασματόμετρο υπέρυθρης – ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis)

Τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους και ορατού ελήφθησαν με τη χρήση φασματοφωτόμετρου UV/Vis/NIR Lambda 19 της Perkin Elmer στην περιοχή των 100-700nm. Για την επιλογή του μήκους κύματος χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας με διπλό φράγμα περίθλασης.

Ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται λυχνία δευτερίου για την περιοχή του υπεριώδους και λυχνία βολφραμίου για την περιοχή του ορατού, ενώ ως ανιχνευτής χρησιμοποιείται φωτοπολλαπλασιαστής.

Τα εκπλύματα κόμποστ, διηθήθηκαν από μεμβράνες 0.2 μm. Για τη λήψη φασμάτων απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες Hellma 100-QX με οπτική διαδρομή 10 mm. Το όριο ανίχνευσης (Detection Limit - DL) του οργάνου είναι σε 0.99 m⁻¹ για κυψελίδα 10 mm.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σάρωση των φασμάτων των κλασμάτων της DOM στην περιοχή 200 έως 600 nm, με κατάλληλες αραιώσεις των εκπλυμάτων, ώστε να έχουν DOC < 10 mg/l. Στην συνέχεια υπολογίστηκε η παράμετρος SUVA 254.

4.3.6 Φθορισμόμετρο τρισδιάστατης εκπομπής διέγερσης

Τα εκπλύματα κόμποστ προκειμένου να μπορούν να μετρηθούν στο φασματοφθορισμόμετρο, αραιώθηκαν έτσι ώστε να έχουν ολικό διαλυτό άνθρακα DOC < 10 mg/l.</p>

Τα φάσματα φθορισμού ελήφθησαν χρησιμοποιώντας το φασματοφθορισμόμετρο Fluorolog-3-21 της Jobin Yvon. Το όργανο αυτό περιέχει διπλό φράγμα περίθλασης στο μονοχρωμάτορα διέγερσης για αποτελεσματικότερη μείωση της παράσιτης ακτινοβολίας και μονό στο μονοχρωμάτορα εκπομπής. Το μήκος κύματος της διέγερσης από 200nm ως 500nm ανά 10 nm, της εκπομπής ήταν από 250 nm ως 600 nm ανά 2 nm, ενώ το εύρος σχισμής ήταν 5 nm τόσο για τη διέγερση όσο και για την εκπομπή. Το όργανο ρυθμίστηκε να λαμβάνει το σήμα χρόνο απόκρισης 1200nm/min. 0 ανιχνευτής του οργάνου είναι με φωτοπολλαπλασιαστής με τάση λειτουργίας 800V. Τα φάσματα ελήφθησαν υπό γωνία 90° για ελαχιστοποίηση της παράσιτης ακτινοβολίας. Για τη λήψη φασμάτων φθορισμού χρησιμοποιήθηκαν οι κυψελίδες Hellma 101-QS με οπτική διαδρομή 10 mm [43].

4.3.7 Διαχωρισμός υδρόφιλων – υδρόφοβων κλασμάτων οργανικής ύλης και μετάλλων

Η μέθοδος διαχωρισμού κλασμάτων της διαλυτής οργανικής ύλης (DOM) των εκπλυμάτων κόμποστ, πραγματοποιήθηκε με στήλες που έχουν πληρωθεί με μη ιονικά υλικά για την κατακράτηση των υδρόφοβων κλασμάτων, και με ιονικά υλικά για την κατακράτηση των υδρόφιλων κλασμάτων.

Η μέθοδος στηρίζεται στη διαφορετική πολικότητα των οργανικών μορίων, τα οποία περνώντας μέσα από μία σειρά στηλών με διαφορετικά πληρωτικά υλικά (μη ιονικές και ιονικές ρητίνες), κατακρατούνται σε διαφορετικό βαθμό, ανάλογα με το βαθμό συγγένειας που εμφανίζουν ως προς το υλικό των στηλών. Σύμφωνα με την κατακράτησή τους, τα διάφορα κλάσματα χαρακτηρίζονται συμβατικά ως υδρόφοβα και υδρόφιλα οξέα και βάσεις. Στις μη ιονικές ρητίνες, που στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η ρητίνη DAX-8, συγκρατούνται οι υδρόφοβες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των χουμικών ενώσεων, ενώ στις ιονικές ρητίνες, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η ρητίνη XAD-4, συγκρατούνται τα υδρόφιλα συστατικά της οργανικής ύλης [48].

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 14) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των ρητινών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, αναλυτικά.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	DAX-8	XAD-4
Εμπορική Ονομασία	Supelite DAX8 Resin	Amberlite XAD4 Resin
Ειδική Επιφάνεια	140 cm²/gr	750 cm ² /gr
Πορώδες	0.524 0	cm ³ /cm ³
Μέση διάμετρος πόρων	24 nm	0.5-0.7 mm

Πίνακας 14	Φυσικά χαρακτηριστικά	ρητινών	ν DAX-8 και	XAD-4
------------	-----------------------	---------	-------------	-------

4.3.7.1 Ενεργοποίηση Ρητινών DAX-8 και XAD-4

Ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα ρητίνης (25 g) σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL και προστίθεται ποσότητα μεθανόλης ώστε να καλυφθεί το υλικό της ρητίνης. Αναδεύεται ήπια για περίπου 1 λεπτό. Στην συνέχεια αφήνεται σε ηρεμία για 15 λεπτά. Αποχύνεται προσεκτικά η μεθανόλη και η ρητίνη ξεπλένεται με νερό. Ανάδευση του μίγματος ακολουθούμενη από συνθήκες ηρεμίας για 5-10 min.

4.3.7.2 Καθαρισμός ρητινών

Οι ρητίνες αναγεννούνται και καθαρίζονται μετά από κάθε διαφορετικό δείγμα. Οι ρητίνες ξεπλένονται με νερό και ύστερα με NaOH 0.1N, έως ότου η συγκέντρωση DOC να είναι < 10 mg/L.

4.3.7.3 Υπολογισμός ποσότητας ρητινών

Η διαφοροποίηση των υδρόφοβων-υδρόφιλων ιδιοτήτων καθορίζεται από την πολικότητα της ένωσης που προσδιορίζεται και την αναλογία της ποσότητας της ρητίνης και του όγκου του δείγματος που θα διέλθει μέσω της ρητίνης. Καθώς πολλές οργανικές ενώσεις εμφανίζουν κάποια συγγένεια ως προς τη μη ιονική ρητίνη (και υδρόφιλες και υδρόφοβες), ο διαχωρισμός των υδρόφοβων και υδρόφιλων ιδιοτήτων δεν είναι ακριβής, αλλά καθορίζεται συμβατικά. Έτσι, στην περίπτωση της κλασματοποίησης διαλυτής οργανικής ύλης, ως υδρόφοβες θεωρούνται οι ενώσεις που παραμένουν στη μη ιονική ρητίνη σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%. Αντίστοιχα, ως υδρόφιλες χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που εκλούονται από την ίδια στήλη σε ποσοστό πάνω από 50%, σε συγκεκριμένη αναλογία ποσοτήτων υλικού της ρητίνης και νερού (δείγματος) [69].

$V = 2V_{DV} (1+k)$

όπου V: συνολικός όγκος του δείγματος που διέρχεται από τη στήλη, mL V_{DV}: κενός όγκος της ρητίνης, (Dead Volume) mL Στον κενό όγκο (Dead Volume), συμπεριλαμβάνεται ο κενός όγκος ανάμεσα στους πόρους της ρητίνης (εξωτερικός- Inter Volume), αλλά και ο κενός όγκος μέσα στους πόρους της ρητίνης (εσωτερικός- Intra Volume) k: συντελεστής χωρητικότητας (Capacity Factor)

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

DAX-8 / XAD-4: Στην παραπάνω σχέση, ο συντελεστής χωρητικότητας (Capacity Factor), θεωρείται ότι λαμβάνει την τιμή 50 για μία υποθετική ένωση, η οποία κατακρατείται κατά 50% και εκλούεται κατά 50%. Ο όγκος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1 L, αραιωμένο 1:10. Για V = 1 L, k = 50, είναι V_{DV} = 9.8 mL. Είναι όμως γνωστό ότι ε = V_{DV}/V_{BV}, όπου ε το πορώδες της ρητίνης και V_{BV} ο συνολικός όγκος της στήλης με την ρητίνη (Bed Volume). Το πορώδες της ρητίνης είναι 0.6 cm³/cm³, οπότε το V_{BV} είναι 16.3 mL. Στην πράξη, και για την αποφυγή φαινομένων κορεσμού, χρησιμοποιήθηκαν 20 mL ρητίνης για την πλήρωση κάθε στήλης.

4.3.7.4 Προετοιμασία στηλών

Χρησιμοποιήθηκαν προχοϊδες των 50 ml, διαμέτρου 1 cm. Τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας στον πυθμένα κάθε στήλης για στήριξη του υλικού της ρητίνης και έγινε πλήρωση της στήλης με την απαραίτητη ποσότητα εναιωρήματος ρητίνης.

Για να εξασφαλιστεί ικανοποιητική κατακράτηση, ο ρυθμός φόρτισης της ρητίνης πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2-16 BV (Bed Volume)/ ανά ώρα. Στην παρούσα εργασία, η παροχή διηθήματος (ρυθμός εκροής από τη στήλη) ρυθμίστηκε στα 2 mL/min ή 120 mL/h. Για όγκο της στήλης ίσο προς 20 mL, η εν λόγω παροχή ισοδυναμούσε με ρυθμό φόρτισης ίσο προς 7.3 BV ανά ώρα, δηλαδή εντός του επιτρεπτού πεδίου ρυθμών φόρτισης. Για όγκο δείγματος 1 L, ο συνολικός χρόνος διέλευσης από κάθε στήλη ήταν περίπου 500 min (8.33 h).

Επομένως, με τα παραπάνω δεδομένα ρυθμίστηκε περισταλτική αντλία με 2 mL/min, ώστε να παρέχει το έκπλυμα του κόμποστ (A _{DAX-8}), που έχει ρυθμιστεί σε pH<2 με HCl 0.1 M, εντός της στήλης με την ρητίνη DAX-8, η οποία κατακρατεί τις υδρόφοβες οργανικές ενώσεις (oξέα και βάσεις). Οι υδρόφοβες οργανικές ενώσεις (pho) που έχουν κατακρατηθεί από την ρητίνη, παραλαμβάνονται με έκλουση της ρητίνης με NaOH 0.1M με 3 BV. Από την διαδικασία αυτή, παρέχονται δύο κλάσματα τα οποία μετρούνται εν συνεχεία στο ICP-MS, για τον προσδιορισμό μετάλλων. Τα δύο κλάσματα είναι το έκπλυμα κόμποστ που πέρασε από την ρητίνη (B_{DAX-8}), με το οποίο εκλούσθηκε η ρητίνη προς παραλαβή των υδρόφοβων οργανικών ενώσεων Στα παραπάνω κλάσματα προστίθεται και το κλάσμα της ουδέτερης υδρόφοβης DOM, η οποία κατακρατείται από την ρητίνη DAX-8, δεν εκλούεται με το NaOH και αντιστοιχεί στις ουδέτερες οργανικές ενώσεις.

Επομένως, η συγκέντρωση των μετάλλων στο αρχικό διάλυμα Α _{DAX-8} ισούται με το άθροισμα των συγκεντρώσεων στο Β _{DAX-8}, στο έκλουσμα NaOH _{DAX-8} και στο υπολειπόμενο ουδέτερο κλάσμα.

Ουσιαστικά, Α DAX-8 = BDAX-8 + NaOHDAX-8 + υπολειπόμενο ουδέτερο κλάσμα

Στην συνέχεια, το κλάσμα που πέρασε από την ρητίνη (B_{DAX-8}), διέρχεται και πάλι με περισταλτική αντλία με 7.3 BV/h, από την ρητίνη XAD-4 (B_{XAD-8}=A_{XAD-4}), η οποία κατακρατεί τα τρανς-υδρόφιλα οργανικά οξέα (ενδιάμεσης πολικότητας). Τα τρανς-υδρόφιλα οργανικά οξέα που έχουν κατακρατηθεί από την ρητίνη, παραλαμβάνονται με έκλουση της ρητίνης με NaOH 0.1M με 3 BV. Από την διαδικασία αυτή, παρέχονται δύο κλάσματα τα οποία μετρούνται εν συνεχεία στο ICP-MS, για τον προσδιορισμό μετάλλων. Τα δύο κλάσματα είναι το διάλυμα B_{XAD-4} που πέρασε από την ρητίνη και δεν έγινε κατακράτηση μετάλλων και το διάλυμα NaOH (NaOH_{XAD-4}), με το οποίο εκλούσθηκε η ρητίνη προς παραλαβή των τρανς-υδρόφιλων οργανικών οξέων. Στο παραπάνω άθροισμα προστίθεται και το κλάσμα της ουδέτερης τρανς υδρόφιλης DOM, η οποία κατακρατείται από την ρητίνη γητίνη XAD-4.

Επομένως, η συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα Α _{XAD-4} ισούται με το άθροισμα των συγκεντρώσεων στο Β_{XAD-4} και στο έκλουσμα NaOH _{XAD-4}.

Ουσιαστικά, Β_{DAX-8} = A_{XAD-4} = B_{XAD-4} + NaOH _{XAD-4} + υπολειπόμενο ουδέτερο κλάσμα

Τα κλάσματα της υδρόφοβης ουδέτερης και τρανς-υδρόφιλης ουδέτερης οργανικής ύλης (OM), που παραμένουν στους πόρους των ρητινών DAX-8 και XAD-4 αντίστοιχα, και δεν εκλούονται με το διάλυμα NaOH, παραλαμβάνονται με έκπλυση της ρητίνης σε συσκευή Soxhlet με μεθανόλη. Η διαδικασία αυτή δεν πραγματοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 4) φαίνεται σχηματικά και αναλυτικά η διαδικασία διαχωρισμού της οργανικής ύλης, σε υδρόφοβη και υδρόφιλη.



Σχήμα 4 Διαχωρισμός της οργανικής ύλης, σε υδρόφοβη και υδρόφιλη

Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι τα ποσοστά συμπλοκοποίησης των μετάλλων εξαρτώνται από την επιλογή των ρητινών. Είναι πιθανό, η επιλογή και χρήση άλλου είδους ρητίνης, να έδινε διαφορετικά αποτελέσματα στην συμπλοκοποίηση των μετάλλων, λόγω διαφορετική σύστασης, πολικότητας, ειδική επιφάνειας και πορώδους της κάθε ρητίνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5⁰

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Χαρακτηρισμός στερεών δειγμάτων κόμποστ

5.1.1 Συγκεντρώσεις ΤΟC, TN, TP

Παρακάτω παρουσιάζονται σε πίνακα τα πειραματκά αποτελέσματα, από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, προκειμένου να γίνει χαρακτηρισμός της ποιότητας του κάθε κόμποστ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Πίνακας 15	Αποτελέσματα αναλύσεων	ТОС, TN, ТР	των στερεών	δειγμάτων κ1, κ	(2, к3, к4

Παράμετρος	к1	к2	к3	к4
ΤΟϹ % κ.β.	33	37	43	14
ΤΝ % κ.β.	1.8	1.7	2.6	0.8
ΤΡ % κ.β	0.7	0.7	0.5	1.2

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων κόμποστ σε οργανικό άνθρακα κυμάνθηκε από 14 έως 43 % (πίνακας 15) και αντανακλά τον χρόνο ωρίμανσης των κόμποστ. Πιο συγκεκριμένα, το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικού άνθρακα μετρήθηκε στο οικιακό κόμποστ (κ3) (43%), ενώ το μικρότερο στο κόμποστ από φύκια (κ4) (14%). Το αυξημένο ποσοστό ΤΟC στο οικιακό κόμποστ, οφείλεται κυρίως στο μικρό χρόνο ωρίμανσης του (1 μήνας) αλλά και στην διαλογή στην πηγή των οργανικών αποβλήτων και ιδιαίτερα γρασιδιού. Στο κόμποστ δημοτικής κλίμακας (κ2), ο οργανικός άνθρακας ήταν επίσης σχετικά αυξημένος (37%) και ο χρόνος ωρίμανσης μικρός (3 μήνες). Γίνεται και εδώ διαλογή στην πηγή των οργανικών οικιακών αποβλήτων, αλλά το ποσοστό των προσμίξεων, είναι πολύ μεγαλύτερο, λόγω μεγαλύτερου ποσοστού σφαλμάτων στην διαλογή από τα νοικοκυριά. Στο βιομηχανικό κόμποστ (κ1) με χρόνο ωρίμανσης 6 μήνες, μετρήθηκε 33% ΤΟC, ενώ είναι γνωστό ότι το κόμποστ αυτό παράγεται από σύμμεικτα απορρίματα. Τέλος, το κόμποστ από φύκια (κ4), έχει το μικρότερο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ποσοστό TOC (14 %) και χρόνο ωρίμανσης πάνω από ένα χρόνο. Επιπλέον στο κόμποστ από φύκη το ποσοστό του CaO εμφανίζεται αυξημένο [54].

Σύμφωνα με την οδηγία 2006/799/ΕΚ «περί καθορισμού αναθεωρημένων οικολογικών κριτηρίων και των σχετικών απαιτήσεων αξιολόγησης και εξακρίβωσης για την απονομή κοινοτικού οικολογικού σήματος σε βελτιωτικά εδάφους» το ποσοστό οργανικής ύλης τέτοιων υλικών δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 20%.

Τα ποσοτά ολικού αζώτου **TN** κυμαίνονται από 0.8 – 2.6 % (πίνακας 15), με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα να αντιστοιχεί στο οικιακό κόμποστ (κ3), ενώ η μικρότερη στο κόμποστ από φύκια (κ4). Η αυξημένη περιεκτικότητα του οικιακού κόμποστ σε άζωτο (2.6 %) οφείλεται στο προδιαλεγμένο οργανικό υλικό και στον μικρό χρόνο ωρίμανσης. Επίσης, το οικιακό κόμποστ περιέχει σημαντική ποσότητα από κουρέματα γρασιδιού, τα οποία είναι γνωστό ότι έχουν αυξημένη περιεκτικότητα αζώτου (2.4 %) έναντι των φύλλων (0.8 %) [70]. Χαμηλότερα ποσοστά TN με 1.8 και 1.7 %, μετρήθηκαν στο βιομηχανικό κόμποστ (κ1) και στο κόμποστ δημοτικής κλίμακας (κ2). Τέλος, το χαμηλότερο ποσοστό TN 0.8 %, μετρήθηκε στο δείγμα του κόμποστ από φύκια, όπου οι πηγές αζώτου είναι πολύ μικρές, επίσης πιθανόν να οφείλεται στον μεγάλο χρόνο ωρίμανσης αυτού του κόμποστ.

Σύμφωνα με την οδηγία 2006/799/ΕΚ «περί καθορισμού αναθεωρημένων οικολογικών κριτηρίων και των σχετικών απαιτήσεων αξιολόγησης και εξακρίβωσης για την απονομή κοινοτικού οικολογικού σήματος σε βελτιωτικά εδάφους» το ποσοστό ολικού αζώτου τέτοιων υλικών δεν πρέπει ξεπερνά το 3%.

Τα ποσοστά ολικού φωσφόρου **TP** στα τέσσερα διαφορετικά κόμποστ, συγκριτικά με τις δύο προηγούμενες παραμέτρους διαφοροποιούνται. Τα ποσοστά κυμαίνονται από 0.7 – 1.2 % (πίνακας 15). Τα μεγαλύτερα ποσοστά TP ανήκουν στα δείγματα κόμποστ κ1 και κ2, ενώ τα μικρότερα ποσοστά ανήκουν στο κόμποστ από φύκια (κ4). Τέλος, χαμηλό ποσοστό μετρήθηκε και στο οικιακό κόμποστ με 0.5 %, που πιθανόν να οφείλεται στην έλλειψη, κρεάτων και ψαριών, τα οποία συμβάλλουν στην υψηλή συγκέντρωση φωσφορικών.

5.1.2 Υπολογισμός λόγων C/N, C/P

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι ιδανικές αναλογίες C/N και C/P για υλικό κόμποστ, συγκριτικά με τις αναλογίες των παραπάνω λόγων που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία.

Αναλογίες λόγων παρούσας εργασίας Λόγοι **TMECC** [71] к1 к2 к3 к4 C/N < 21 22 19 17 17 C/P 85 - 90 49 54 82 60

Πίνακας 16 Συγκριτικός πίνακας ενδεικτικών αναλογιών των λόγων C/N, C/P με τους λόγους της παρούσας εργασίας

Οι λόγοι C/N σε όλα τα δείγματα κόμποστ, είναι σε ικανοποιητικές τιμές, σε σχέση με αναλογίες που δίνει το Test Methods for the Examination of Composting and Compost (TMECC). Το TMECC, δημοσιεύθηκε από το Υπουργείο Γεωργίας των ΗΠΑ (USDA) και το Composting Council Research and Education Foundation (CCREF) και δίνει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με ποιοτικά χαρακτηριστικά του κόμποστ, αλλά και τεχνικές προδιαγραφές χειρισμού του κόμποστ, για να μπορεί το κόμποστ να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό.

Η σχέση C/N επηρεάζει την ταχύτητα της βιολογικής αποδόμησης του υλικού. Από τη διαθέσιμη ποσότητα του N στους μικροοργανισμούς, εξαρτάται η ταχύτητα της αποδόμησης των οργανικών ενώσεων του C. Με βάση την περιεκτικότητα του μικροβιακού κυττάρου σε C και N, το 1/3 του μεταβολιζόμενου C χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς ενώ τα υπόλοιπα 2/3 αποβάλλονται ως CO₂. Έχει παρατηρηθεί ότι αρχικές χαμηλές τιμές του λόγου C/N (με τιμές μικρότερες από 10) έχουν ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση της βιοαποδόμησης και την αύξηση των απωλειών αζώτου (μέσω απαερίωσης αμμωνίας, ειδικά υπό συνθήκες υψηλών τιμών pH και θερμοκρασίας). Αντίθετα, αν οι αρχικές τιμές του λόγου C/N είναι ιδιαίτερα υψηλές (μεγαλύτερες από 35), τότε απαιτούνται πολλοί βιοχημικοί κύκλοι (οι μικροοργανισμοί οξειδώνουν κάθε φορά την περίσσεια του άνθρακα), έως ότου επιτευχθεί ικανοποιητικός λόγος C/N. Στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας οι λόγοι C/N, είναι ικανοποιητικοί.

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων
Εξίσου σημαντικός είναι και ο λόγος C/P διότι και ο φώσφορος παίζει ρόλο στην μικροβιακή δραστηριότητα κατά την διάρκεια της κομποστοποίησης. Πηγές φωσφόρου περιλαμβάνουν πολυνουκλεοτίδια (AMP, ADP, ATP, NAD, NADP, FAD, FMN, συνένζυμο-A, και τα νουκλεοτίδια σακχάρων όπως ADP-γλυκόζη και GDP-γλυκόζη) και νουκλεϊκά οξέα (RNA, DNA), τα οποία αποτελούνται από νουκλεοσίδια. Στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας οι λόγοι C/P, διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους. Τα δείγματα κ1 και κ2, έχουν παρόμοιους λόγους C/P, με τιμές 49 και 54, αντίστοιχα. Το δείγμα κ3, έχει αρκετά καλή αναλογία C/P και το δείγμα κ4, έχει αναλογία C/P με τιμή 60.

5.1.3 Χαρακτηρισμός οργανικής ύλης με FT-IR

Στον πίνακα 17, φαίνονται οι πιο χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων απορρόφησης του κάθε δείγματος (κ1, κ2, κ3, κ4). Στα σχήματα 5 έως 8, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης ΙR των τεσσάρων διαφορετικών ειδών κόμποστ (κ1-κ4) που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Τα φάσματα απορρόφησης FT-IR των κόμποστ κ2 και κ3, είναι παρόμοια, ενώ κάποιες διαφοροποιήσεις παρουσιάζουν τα φάσματα των κόμποστ κ1 και κ4.

	Κορυ	φές cm ⁻¹		Foundation
к1	к2	к3	к4	Ερμηνεία
781	767	734, 798	779	Δεσμοί Αλογόνων
875	873	910	910	Δεσμοί Αλογόνων – μετάλλων, ανθρακικά
1031	1029	1027	1018	Ομάδες υδροξυλίων ΟΗ και αλκοολών από πολυσακχαρίτες, που εμπλέκονται σε σύμπλοκα με μέταλλα Δόνηση τάσης δεσμού Si-O
1321, 1421	1421	1421	1421	Κάμψη στο ίδιο επίπεδο δεσμού -COOH
1455	1455	1455	1455	Ομάδες Καρβοξυλίων -COOH
1508	1517	1519	1519	Ομάδες αμιδίων -ΝΗ (πολυπεπτιδικές δομές)
1648	1650	1648	1648	Δόνηση τάσης αρωματικού δακτυλίου δεσμού C=C
1684	1683	1698	1693	Δόνηση τάσης δεσμού COOH και κετονών
1745	1741	1743	1741	Εστερο- ομάδες
2925	2921	2938	2925	Ύπαρξη χουμικών και φουλβικών ενώσεων: Αλειφατικός δεσμός C –Η
3369	3369	3517	3565	Ύπαρξη χουμικών και φουλβικών ενώσεων: Δεσμός υδρογόνου που συμμετέχει σε ομάδες ΟΗ και ΝΗ Δόνηση τάσης δεσμού Si-O

Πίνακας 17 Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR των στερεών δειγμάτων κόμποστ

Οι κορυφές στο φάσμα απορρόφησης του δείγματος κ1, 781 cm⁻¹, 875 cm⁻¹, στο φάσμα απορρόφησης του δείγματος κ2, 767 cm⁻¹, 873 cm⁻¹, στο φάσμα απορρόφησης του δείγματος κ3, 734, 798 cm⁻¹, 910 cm⁻¹, και στο φάσμα απορρόφησης του δείγματος κ4, 779 cm⁻¹ και 910 cm⁻¹, είναι ένδειξη ύπαρξης αλογόνων, κυρίως χλωρίου και βρωμίου. Και στα τέσσερα δείγματα, εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές στα 1031 cm⁻¹, 1029 cm⁻¹, 1027 cm⁻¹, 1018 cm⁻¹ αντίστοιχα για κάθε φάσμα, όπου δικαιολογούν ομάδες υδροξυλίων ΟΗ από πολυσακχαρίτες.

Η παρουσία καρβοξυλικών -COOH και καρβονυλικών C=O ομάδων δικαιολογείται από τις κορυφές περίπου στα 1421 cm⁻¹, στα 1455 cm⁻¹ και στα 1680-1690 cm⁻¹.

Στα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων κ1, κ2, κ3 και κ4, εμφανίζονται οι κορυφές 1508 cm⁻¹, 1517 cm⁻¹, 1519 cm⁻¹, 1519 cm⁻¹, αντίστοιχα, που υποδηλώνουν εμφάνιση δεσμών C-NH αμιδίων (πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες). Επίσης, οι κορυφές στα 1648 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹, 1648 cm⁻¹, υποδηλώνουν την ύπαρξη ακόρεστων αρωματικών ενώσεων με διπλούς δεσμούς.

Οι κορυφές στα 1745 cm⁻¹, 1741 cm⁻¹, 1743 cm⁻¹, 1741 cm⁻¹, για τα δείγματα κ1, κ2, κ3 και κ4, υποδηλώνουν την ύπαρξη εστέρων.

Όσον αφορά στις κορυφές των φασμάτων με απορροφήσεις > 2900 cm⁻¹, υποδηλώνουν, με διαφορετικό τρόπο η καθεμία, την ύπαρξη χουμικών και φουλβικών ενώσεων. Αναλυτικότερα, σε κάθε φάσμα απορρόφησης εμφανίζονται οι κορυφές 2925 cm⁻¹, 2921 cm⁻¹, 2938 cm⁻¹ και 2925 cm⁻¹, για τα δείγματα κ1, κ2, κ3 και κ4, αντίστοιχα, που υποδηλώνουν αλειφατικό δεσμό C-H. Επιπροσθέτως, οι κορυφές 3369 cm⁻¹, 3565 cm⁻¹, 3517 cm⁻¹ και 3565 cm⁻¹, για τα δείγματα κ1, κ2, κ3 και κ4, αντίστοιχα, υποδηλώνουν δεσμό υδρογόνου που συμμετέχει σε υδροξυλομάδα.

Με βάση τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνητικών εργασιών, η συμπλοκοποίηση των μετάλλων με τις χουμικές και φουλβικές ενώσεις μπορεί να αποτυπωθεί στα φάσματα απορρόφησης IR με την μετατόπιση ή την εξαφάνιση ορισμένων κορυφών [72]. Πιο συγκεκριμένα, συμπλοκοποίηση με ομάδες –COOH οδηγεί σε μείωση ή εξαφάνιση των κορυφών στα 1200 cm⁻¹ και 1700 cm⁻¹ με παράλληλη ενίσχυση ή εμφάνιση κορυφών γύρω στα 1350 cm⁻¹ και στα 1640 cm⁻¹. Στα δείγματα της παρούσας εργασίας, παρατηρήθηκε απουσία κορυφών στα 1200 και 1700 cm⁻¹ με παράλληλη εμφάνιση κορυφών στα 1640 cm⁻¹ και στα τα τά στα 1650 εμφάνισε μόνο το κ1 (κορυφή στα 1321 cm⁻¹).

Άλλη μία ένδειξη συμπλοκοποίησης μετάλλων είναι η μετατόπιση της απορρόφησης του -ΟΗ των χουμικών και φουλβικών ενώσεων από 3400-3500 cm⁻¹ σε 3200-3300 cm⁻¹ [72]. Η μετατόπιση αυτή φαίνεται καθαρά στα φάσματα των κ1, κ2 τα οποία παρουσιάζουν κορυφές στα 3300 cm⁻¹. Αντίθετα, στα κ3 και κ4 οι κορυφές εμφανίζονται στην αναμενόμενη περιοχή στα 3585 cm⁻¹ και 3558 cm⁻¹ αντίστοιχα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα δύο κόμποστ κ1, κ2 προέρχονται από σύμμεικτα αστικά απορρίμματα και έχουν το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε μέταλλα (βλ. Παρακάτω παρ.5.1.4).



Σχήμα 5 Φάσμα απορρόφησης δείγματος κόμποστ βιομηχανικής κλίμακας (κ1)



Σχήμα 6 Φάσμα απορρόφησης δείγματος κόμποστ δημοτικής κλίμακας (κ2)



Σχήμα 7 Φάσμα απορρόφησης δείγματος οικιακού κόμποστ (κ3)



Σχήμα 8 Φάσμα απορρόφησης δείγματος από φύκια (κ4)

Τα φάσματα IR, των τεσσάρων διαφορετικών κόμποστ, φαίνονται παρόμοια, αλλά ουσιαστικά υπάρχουν διαφορές από την άποψη των σχετικών εντάσεων των κορυφών των φασμάτων. Στα φάσματα απορρόφησης των κ1 και κ3 εμφανίζονται κορυφές μεγάλης έντασης που υποδηλώνουν ύπαρξη υδροξυλικών ομάδων και αλκοολών από πολυσακχαρίτες (1031, 1027 cm⁻¹), ενώ ταυτόχρονα οι κορυφές που υποδηλώνουν ύπαρξη πρωτεϊνών (1508 cm⁻¹ για το κ1 και 1519 cm⁻¹ για το κ3), είναι μικρής έντασης. Στα φάσματα κ2 και κ4, εμφανίζονται κορυφές μικρότερης έντασης για την ύπαρξη υδροξυλικών ομάδων και αλκοολών από πολυσακχαρίτες (1029 για το κ2 και 1018 cm⁻¹ για το κ4), ενώ ταυτόχρονα οι κορυφές που υποδηλώνουν την ύπαρξη πρωτεϊνών (1517 cm⁻¹ για το κ2), είναι μεγαλύτερης έντασης. Η διαφοροποίηση αυτή, έγκειται πιθανόν σε διαφορετικούς ρυθμούς αποικοδόμησης των πρωτεϊνικών ομάδων και των πολυσακχαριτών στα τέσσερα κόμποστ.

Οι διαφορές αυτές μπορούν να αναλυθούν ημι-ποσοτικά δίνοντας σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την αρωματικότητα και την ωριμότητα των κόμποστ [28], οι λόγοι 1) αρωματικός C προς αλειφατικό C των χουμικών ενώσεων (ύψος κορυφής περίπου στα 1650 /2925 cm⁻¹), 2) αρωματικός C προς καρβοξυλικό C (ύψος κορυφής περίπου στα 1650 / 1421 cm⁻¹) [73 – 75], 3)

αρωματικός C προς πολυσακχαρίτες (ύψος κορυφής περίπου στα 1650 / 1030 cm⁻¹), 4) αρωματικός C προς αμίδια (ύψος κορυφής περίπου στα 1650 / 1510 cm⁻¹), 5) Αμίδια προς πολυσακχαρίτες (ύψος κορυφής περίπου στα 1510 / 1030 cm⁻¹) [76]. Στον πίνακα 18 υπολογίζονται οι λόγοι της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 18 Υπολογισμός λόγων για την αρωματικότητα και την ωριμότητα του κόμποστ

Káu – o –	Αρωματικ	κός C	Αρωματι	κός C	Αρωματικός C	
κομποστ	/ Αλειφατ	ικό C	/ Καρβοξυ	λικό C	/ Πολυσακ)	αρίτε ς
к1	1648/2925	2.18	1648/1421	0.87	1648/1031	0.71
к2	1650/2921	3.40	1650/1421	0.83	1650/1029	1.19
к3	1648/2925	2.92	1648/1421	0.88	1648/1018	0.21
к4	1648/2938	2.09	1648/1421	1.09	1648/1027	1.17

Κόμποστ	Αρωματικό Αμίδιο	ός C / ι	Αμίδια Πολυσακχο	/ ιρίτες
к1	1648/1508	1.07	1508/1031	0.66
к2	1650/1517	0.85	1517/1029	1.40
к3	1648/1519	0.68	1519/1018	0.31
к4	1648/1519	0.85	1519/1027	1.37

Οι χαμηλές τιμές των λόγων αρωμ.C/πολυσακχ. και αμιδια/πολυσακχ., στα κόμποστ κ1 και κ3 δείχνουν την σχετικά μεγαλύτερη σημασία των πολυσακχαριτών έναντι των αρωματικών ομάδων και των αμιδίων σε αυτά κόμποστ. Επιπλέον, η χαμηλη τιμή του λόγου αρωμ.C/αμίδια στο κ3 υποδεικνύει σημαντική παρουσία αμιδίων σε αυτό το κόμποστ. Τέλος, η μεγάλη τιμή του λόγου αρωμ.C/καρβοξ.C στο κ4 υποδηλώνει αυξημένη αρωματικότητα και χαμηλή παρουσία καρβοξυλικών ομάδων.

Από τις παραπάνω διαφορές στους λόγους των κορυφών απορρόφησης ΙR καθίσταται αντιληπτό ότι όταν πρόκειται για σύγκριση της ποιότητας διαφορετικών κόμποστ, η χρήση πολλαπλών λόγων δίνει πληρέστερη πληροφορία απ'ότι κάθε ένας λόγος χωριστά και ενδεχομένως κι άλλοι παράγοντες πέραν της ηλικίας παίζουν ρόλο στη διαμόρφωση των χαρακτηριστικών κορυφών (π.χ. πρώτη ύλη, τρόπος αερισμού, κ.α.). Τα αποτελέσματα αυτά

πάντως υποδεικνύουν ότι στο κόμποστ κ1 δεν έχει ολοκληρωθεί η ωρίμανση παρά τον σχετικά μεγάλο χρόνο παραμονής του (6 μήνες).

5.1.4 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο κομποστ είναι κρίσιμης σημασίας για την τελική ποιότητα του προϊόντος. Δεδομένου ότι κατά την κομποστοποίηση λαμβάνει χώρα απώλεια μάζας, οι αρχικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων αυξάνονται μετά το πέρας της διεργασίας. Οι κίνδυνοι που δημιουργούνται από την προσθήκη του κόμποστ στο έδαφος με μεγάλη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, είναι δύο: 1) η τοξική επίδραση τους στην ανάπτυξη των φυτών και 2) η μεταφορά των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο και στα ζώα που καταναλώνουν την παραγωγή των φυτών που αναπτύχθηκαν σε αυτά τα εδάφη, δεδομένου ότι τα βαρέα μέταλλα απορροφούνται από τα φυτά και συγκεντρώνονται στους φυτικούς ιστούς.

Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων για κάθε δείγμα, φαίνονται στον πίνακα 19. Οι συγκεντρώσεις ποικίλουν τόσο ανά δείγμα, όσο και ανά μέταλλο και αντανακλούν την διαφορά της πρώτης ύλης της κομποστοποίησης.

Παράμετρος	к1	к2	к3	к4	Ανώτατα όρια Οδηγία 2006/799/ΕΚ ¹	PAS 100 ² [77]
Cr mg/kg	54	44	12	79	100	100
Cu mg/kg	234	67	26	39	100	200
Mn mg/kg	195	346	247	725	-	-
Ni mg/kg	43	31	13	70	50	50
Cd mg/kg	1.44	0.23	0.17	0.35	1	1.5
Pb mg/kg	140	17	4	13	100	200
Zn mg/kg	640	160	91	54	300	400

Πίνακας 19 Αποτελέσματα αναλύσεων βαρέων μετάλλων των δειγμάτων κόμποστ

¹ Ανώτατα επιτρεπόμενα όρια σύμφωνα με την Οδηγία 2006/799/ΕΚ

² Ο Βρετανικός Οργανισμός Τυποποίησης BSI έχει εκδώσει το πρότυπο PAS 100 "Specification for composted materials" το οποίο ως στόχο έχει την καθιέρωση προδιαγραφών τόσο για το τελικό προϊόν όσο και για την διαδικασία παραγωγής.

Στο βιομηχανικό κόμποστ (κ1), ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις καταγράφηκαν για τα μέταλλα Zn (640 mg/kg), Cu (234 mg/kg), Mn (195 mg/kg) και Pb(140 mg/kg). Αντίθετα οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Cr και Ni, κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα, 54 mg/kg, και 43 mg/kg αντίστοιχα. Τέλος, το Cd εμφανίζεται στο δείγμα αυτό με πολύ χαμηλή συγκέντρωση 1.44 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εμφανίζονται στο δείγμα κ1, ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά: Zn > Cu > Mn > Pb > Cr > Ni > Cd.

Στο κόμποστ δημοτικής κλίμακας (κ2), οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν για τα μέταλλα Mn και Zn, με τιμές 346 mg/kg και 160 mg/kg αντίστοιχα. Με χαμηλότερες συγκεντρώσεις ακολουθούν τα μέταλλα Cu (67 mg/kg), Cr (44 mg/kg), Ni (31 mg/kg) και Pb (17 mg/kg). Τέλος, το Cd εμφανίζεται και πάλι στο δείγμα αυτό με πολύ χαμηλή συγκέντρωση 0.23 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εμφανίζονται στο δείγμα κ2, ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά: Mn> Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd.

Στο οικιακό κόμποστ (κ3), η μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι του μετάλλου Mn, με τιμή 247 mg/kg. Με χαμηλότερες συγκεντρώσεις ακολουθούν τα μέταλλα Zn(91 mg/kg), Cu(26 mg/kg), Ni (13 mg/kg) και Cr (12 mg/kg). Τέλος, ο μόλυβδος Pb εμφανίζεται με συγκέντρωση 4 mg/kg, ενώ το Cd στο δείγμα αυτό με πολύ χαμηλή συγκέντρωση 0.17 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εμφανίζονται στο δείγμα κ3, ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά: Mn> Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd.

Στο κόμποστ από φύκια (κ4), η μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι του μετάλλου Mn, με τιμή 725 mg/kg. Με χαμηλότερες συγκεντρώσεις ακολουθούν τα μέταλλα Cr (79 mg/kg), Ni (70 mg/kg), Zn (54 mg/kg), Cu (39 mg/kg) και Pb (13 mg/kg). Τέλος, το Cd εμφανίζεται και σε αυτό το δείγμα με πολύ χαμηλή συγκέντρωση 0.35 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εμφανίζονται στο δείγμα κ4, ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά: Mn> Cr > Ni > Zn > Cu > Pb > Cd.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση της αφθονίας των μετάλλων στα κόμποστ με την φυσική αφθονία των μετάλλων στο περιβάλλον, η οποία ακολουθεί την εξής σειρά **Ni > Cr > Mn > Zn > Cu > Pb > Cd.** Οι αποκλίσεις από αυτή τη σειρά αφθονίας στα κόμποστ οφείλονται αφενός στην σχετική συγκέντρωση των απαραίτητων ιχνοστοιχείων (Zn, Cu, Mn) στα φυτά και κατ' επέκταση στα κόμποστ από οργανικά απόβλητα, και αφετέρου σε «επιμολύνσεις» των κόμποστ από άλλα στερεά απορρίμματα και από τον μηχανικό διαχωρισμό όπως είναι η

Ο ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

περίπτωση του κ1 (Zn, Cu, Mn, Pb) όπου υπάρχει εμπλουτισμός και σε Pb που είναι μη απαραίτητο στοιχείο.

Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μπορούν να συγκριθούν με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια που θέτει η οδηγία 2006/799/ΕΚ «περί καθορισμού αναθεωρημένων οικολογικών κριτηρίων και των σχετικών απαιτήσεων αξιολόγησης και εξακρίβωσης για την απονομή κοινοτικού οικολογικού σήματος σε βελτιωτικά εδάφους», αλλά και με το Βρετανικό πρότυπο PAS 100, το οποίο ως στόχο έχει την καθιέρωση προδιαγραφών τόσο για το τελικό προϊόν όσο και για την διαδικασία παραγωγής του.

Στο βιομηχανικό κόμποστ κ1, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Cu, Pb και Zn ξεπερνούν τόσο τα ανώτατα επιτρεπτά όρια της οδηγίας 2006/799/EK, όσο και του Βρετανικού προτύπου PAS 100, ενώ το Cd, ξεπερνά μόνο το όριο της οδηγίας αλλά όχι του Βρετανικού προτύπου. Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων μετάλλων Cr και Ni, σύμφωνα με την οδηγία αλλά και το Βρετανικό πρότυπο, είναι ικανοποιητικές, ενώ για το Mn δεν υπάρχει θεσμοθετημένο επιτρεπόμενο όριο.

Αντίθετα, στο κόμποστ δημοτικής κλίμακας κ2 και στο οικιακό κόμποστ κ3, οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων δεν ξεπερνούν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια της οδηγίας 2006/799/ΕΚ και του Βρετανικού προτύπου PAS 100.

Στο κόμποστ από φύκια κ4, οι συγκεντρώσεις Νi ξεπερνούν τα όρια της οδηγίας 2006/799/ΕΚ και του Βρετανικού προτύπου, ενώ όλα τα υπόλοιπα μέταλλα κυμαίνονται σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις.

5.2 Χαρακτηρισμός εκπλυμάτων κόμποστ

5.2.1 pH, αγωγιμότητα

Στα εκπλύματα κόμποστ μετρήθηκαν οι παράμετροι pH και η αγωγιμότητα και οι τιμές παρουσιάζονται στον πίνακα 20.

Εκπλύματα (L/S = 1/10)						
Λείνμα	nН	Αγωγιμότητα				
Δειγμα	ειγμα μπ	mS/cm				
к1	8.05	5.79				
к2	8.48	4.02				
к3	7.73	5.14				
к4	8.13	2.82				

Πίνακας 20 Τιμές pH και αγωγιμότητας εκπλυμάτων κόμποστ

Οι τιμές pH στα εκπλύματα κυμαίνονται από 7.73 έως 8.48, ήπια αλκαλικά και θεωρούνται αρκετά ικανοποιητικές, συγκριτικά με την βιβλιογραφία.

Οι τιμές αγωγιμότητας είναι αρκετά υψηλές λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων αλάτων που υπάρχουν στα δείγματα κόμποστ.

5.2.2 Συγκεντρώσεις DOC, TN, TP στα εκπλύματα

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 21) παρουσιάζονται τα πειραματκά αποτελέσματα, των συγκεντρώσεων DOC, TN και TP, όπως και η % έκπλυσή τους από τα αρχικά στερεά κόμποστ. Σε γενικές γραμμές τα ποσοστά έκπλυσης κάθε παραμέτρου διαφέρουν μεταξύ των δειγμάτων. Αυτό συμβαίνει λόγω διαφορετικής σύστασης και μορφών των οργανικών ενώσεων, που συνθέτουν το κάθε δείγμα.

Στο έκπλυμα κόμποστ του δείγματος κ3 μετρήθηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση DOC, ίση με 2000 mg/l. Η αμέσως χαμηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στο έκπλυμα του δείγματος κ1 (DOC= 1500 mg/l). Στο έκπλυμα κ2 η συγκέντρωση DOC ήταν 800 mg/l, ενώ το έκπλυμα κόμποστ του δείγματος κ4, είχε την χαμηλότερη τιμή 200 mg/l. Οι συγκεντρώσεις DOC στα εκπλύματα κόμποστ, αντανακλούν την περιεκτικότητα των στερεών κόμποστ σε οργανικό άνθρακα (βλ. Πίνακα 15).

Στα εκπλύματα κόμποστ των δειγμάτων κ1 και κ3, η έκπλυση του DOC ήταν παρόμοια με ποσοστό 4 και 5 % αντίστοιχα, ενώ στα δείγματα κ2 και κ4, το ποσοστό έκπλυσης του οργανικού άνθρακα ήταν μικρότερο 2 και 1% αντίστοιχα.

Παράμετρος	mg/l Συγκέντρωση	% έκπλυση						
	ĸ	1	ĸ	2		,)	V	1
	, in	1	N	2	R	5	N.	-
DOC	1500	4	800	2	2000	5	200	1
DOC TN	1500 148	4 8	800 73	2 4	2000 159	5	200 14	1 2

Πίνακας 21 % συγκέντρωση και % έκπλυση από το αρχικό δείγμα, των παραμέτρων DOC, TN, TP στα εκπλύματα κόμποστ

Την ίδια τάση παρουσιάζουν και οι συγκεντρώσεις TN στα εκπλύματα. Η % έκπλυση TN στα εκπλύματα είναι μεγαλύτερη από αυτήν του DOC. Στο έκπλυμα κ1 η έκπλυση ήταν 8 %, στο έκπλυμα κ2 4 %, στο έκπλυμα κ3 6 % και στο έκπλυμα κ4 2 %. Επίσης, ο ολικός φώσφορος TP, έχει αρκετά υψηλά επίπεδα έκπλυσης στα δείγματα κ1 και κ2 με ποσοστά 12 και 24 % αντίστοιχα, ενώ στα δείγματα κ3 και κ4 τα ποσοστά κυμαίνονται όπως και των υπόλοιπων δειγμάτων, 9 και 1 % αντίστοιχα. Στο σχήμα 9, παρουσιάζεται η % έκπλυση των παραμέτρων DOC, TN, TP στα εκπλύματα κ1, κ2, κ3, κ4 από τα αρχικά στερεά κόμποστ.



Σχήμα 9 Επί τοις εκατό (%) έκπλυση των παραμέτρων DOC, TN, TP στα εκπλύματα κ1, κ2, κ3, κ4

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι οργανικές ενώσεις που εκπλένονται από τα 3 κόμποστ (κ1, κ2, κ3) είναι πλούσιες σε άζωτο και φώσφορο. Σημειώνεται ότι αυτά τα κόμποστ είναι σχετικά πιο «φρέσκα» ως προς τον χρόνο ωρίμανσής τους και προέρχονται από οργανικά απορρίμματα. Αντίθετα το κόμποστ από φύκια (κ4) με μεγάλο χρόνο ωρίμανσης (> 1χρόνο) παρουσίαζει χαμηλά ποσοστά έκπλυσης C, N, P.

5.2.3 Χαρακτηρισμός διαλυτής οργανικής ύλης με UV-Vis

Τα φασμάτα UV-Vis των εκπλυμάτων κόμποστ που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουν μία σταθερή μείωση καθώς αυξάνονται τα μήκη κύματος από 200 έως 600 nm (σχήμα 10). Οι μεγάλες τιμές απορρόφησης που καταγράφηκαν στα εκπλύματα των κόμποστ κ1, κ3 υποδεικνύουν μεγαλύτερη αφθονία χρωμοφόρων οργανικής ύλης τόσο στα μεγάλα μήκη κύματος όσο και στα μικρά. Οι μεγάλες τιμές του συντελεστή απορρόφησης a(m⁻¹) σε μήκη κύματος < 260nm που παρατηρούνται για τα δείγματα κ1, κ3 δείχνουν την παρουσία απλών δομικών μονάδων χαμηλού βαθμού πολυμερισμού και αρωματικότητας οργανικών χρωμοφόρων ενώσεων. Αντίθετα, η μορφή των καμπύλων απορρόφησης για τα κ2, κ4 υποδεικνύει κυρίως την παρουσία μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεων και υψηλής αρωματικότητας, χαρακτηριστικά πιο έντονα για το κ4.



Σχήμα 10 Φάσμα UV-Vis εκπλυμάτων κ1, κ2, κ3, κ4

Εκτός από την αφθονία των χρωμοφόρων ενώσεων που αντανακλάται στις τιμές του συντελεστή απορρόφησης a(m⁻¹), στην εργασία υπολογίσθηκαν και δύο δείκτες της ποιότητας του χρωμοφόρου υλικού: ο δείκτης SUVA(254) και η κλίση S (πίνακες 22 και 23).

Έκπλυμα	DOC mg/L	a(254)(m⁻¹)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
к1	1500	6697	4.46
к2	800	2906	3.63
к3	2000	13300	6.65
к4	200	2272	11.36

Πίνακας 22 Υπολογισμός τιμών SUVA

Στην παρούσα εργασία, το SUVA(254) (πίνακας 22) στα 4 διαφορετικά κόμποστ έχει τιμές από 3.63 (L mg⁻¹ m⁻¹) έως 11.36 (L mg⁻¹ m⁻¹) Η μέγιστη τιμή 11.36 (L mg⁻¹ m⁻¹) αντιστοιχεί στο πιο ώριμο κόμποστ από φύκια κ4 και δείχνει παρουσία χρωμοφόρων ομάδων υψηλής αρωματικότητας παρόλον ότι η συγκέντρωση (200 mg/L) και το ποσοστό του οργανικού άνθρακα που εκπλένεται είναι μικρό (1%) σε σχέση με τα άλλα κόμποστ.

Στο κόμποστ δημοτικής κλίμακας κ2 μικρότερου χρόνου ωρίμανσης (3 μήνες) με επίσης χαμηλό ποσοστό έκπλυσης οργανικής ύλης (2%) θα περιμέναμε, η τιμή του δείκτη SUVA(254) να είναι συγκρίσιμη με αυτή του κόμποστ κ4. Αντίθετα, η τιμή του δείκτη SUVA(254) είναι πολύ μικρότερη (3.63 L mg⁻¹ m⁻¹). Από αυτό καταλαβαίνουμε ότι στο έκπλυμα του κ2 αφενός η συνολική παρουσία των χρωμοφόρων ομάδων είναι μικρή, εφετέρου ότι πρόκειται για σχετικά χαμηλότερου M.B. και αρωματικότητας ενώσεις όπως φαίνεται και από το φάσμα UV-Vis (σχήμα 10).

Στα εκπλύματα των κόμποστ κ1 και κ3 με ψηλή σύγκέντρωση (1500-2000mg/L) και εκπλυσιμότητα (4-5%) οργανικού άνθρακα οι τιμές SUVA(254) υπολογίσθηκαν 4.46 (L mg⁻¹ m⁻¹) και 6.65 (L mg⁻¹ m⁻¹) αντίστοιχα. Από αυτό και σε συνδυασμό με την παρατήρηση του φάσματος UV-Vis (σχήμα 10) συμπεραίνουμε ότι σε αυτά τα δύο κόμποστ γίνεται μεγάλη έκπλυση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους και χαμηλής αρωματικότητας, η οποία καθίσταται πιο έντονη στο ανώριμο οικιακό κόμποστ κ3.

Το γεγονός ότι, στη παραπάνω ανάλυση, προκειμένου να ερμηνεύσουμε τις τιμές του δείκτη SUVA(254) στηριχθήκαμε τόσο στην συγκέντρωση και εκπλυσιμότητα του DOC, όσο και

στη μορφή του φάσματος UV-Vis, δείχνει ότι ο δείκτης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια για τον χαρακτηρισμό διαφορετικών ειδών και ωρίμανσης κόμποστ.

Επίσης, ένα φάσμα UV-Vis μπορεί να αναλυθεί ως προς την κλίση S των καμπύλων του γραφήματος. Η κλίση S, είναι ένας πιο ευαίσθητος δείκτης ποιότητας ενός υλικού. Στον πίνακα 23 φαίνονται οι τιμές, από την κλίση των καμπυλών κάθε δείγματος. Υπολογίσθηκε η κλίση σε 2 φασματικές περιοχές οι οποίες καλύπτουν τις πιθανές μεταβολές στην απορρόφηση κατά την μετάβαση από UV-A (400-315 nm), σε UV-B (315-280 nm), σε UV-C (280-100nm).

Περιοχή*	S						
nm	к1	к2	к3	к4			
290 – 350 UVB-UVA	0.01134	0.01704	0.01632	0.01546			
275 – 295 UVC-UVB	0.01638	0.01263	0.01266	0.01437			

Πίνακας 23 Υπολογισμός κλίσης S

* Οι περιοχές που υπολογίσθηκε η κλίση επιλέχθηκαν έτσι ώστε να καλύπτεται η μετάβαση από την μία περιοχή στην άλλη.

Μεγάλες τιμές κλίσης S δείχνουν παρουσία ομοειδών χρωμοφόρων ομάδων χαμηλού M.B. και αρωματικότητας σε μια φασματική περιοχή, καθώς παρατηρείται απορρόφηση σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Αντίθετα μικρές τιμές κλίσης S σε μια φασματική περιοχή ερμηνεύονται από την παρουσία ποικιλίας χρωμοφόρων ομάδων, μεγάλου M.B. και αρωματικότητας. Η σύγκριση των τιμών S γίνεται μεταξύ των περιοχών απορρόφησης κάθε εκπλύματος και όχι μεταξύ των εκπλυμάτων των 4 κόμποστ. Από τις τιμές του πίνακα 23 γίνεται αντιληπτό ότι στο κόμποστ κ1, ο πολυμερισμός και η αρωματικότητα αυξάνουν στην περιοχή UV-B (μικρότερες τιμές κλίσης S), ενώ στα κ2, κ3, κ4 στην περιοχή UV-C.

Από τις τιμές του συντελεστή απορρόφησης a(m⁻¹), την μορφή του φάσματος UV-Vis (σχήμα 10) και τις τιμές της κλίσης S, συμπεραίνουμε ότι: στα κ1, κ3 εκπλένονται μεγάλες ποσότητες χρωμοφόρου διαλυτής οργανικής ύλης με την παρουσία όλων των ειδών χρωμοφόρων ενώσων (ως προς το M.B. και την αρωματικότητα). Επιπλέον στο κ1 ο πολυμερισμός και η αρωματικότητα αυξάνουν στο UV-B, ενώ στο κ3 στο UV-C. Αντίθετα, στα κ2, κ4 η χρωμοφόρος διαλυτή οργανική ύλη που εκπλένεται αντιστοιχεί σε μεγάλου Μ.Β. και αρωματικότητας ενώσεις οι οποίες εμφανίζουν μεγαλύτερο πολυμερισμό και αρωματικότητα στο UV-C.

5.2.4 Χαρακτηρισμός διαλυτής οργανικής ύλης με ΕΕΜ

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 24) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των εκπλυμάτων κόμποστ που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία.

Δείνμα		Τύπος Κορμφάς	Emay	Sfmay	Κορυφή nm στο Fmax
Δειγμα		τοπος κοροφής	FIIIdA	ZIIIIdA	Διέγερση / Εκπομπή
K1	А	Κύρια	$1.38\cdot 10^9$	Q	320 / 414
κı	Г	Δευτερεύουσα	$3.7\cdot 10^8$	$7 \cdot 10^8$ 17.5 $\cdot 10^8$	280 / 342
	А	Κύρια	$1.83 \cdot 10^8$		320 / 428
K2	В	Κύρια	$1.86 \cdot 10^8$	$4.94 \cdot 10^8$	270 / 468
	Г	Δευτερεύουσα	$1.25\cdot 10^8$		280 / 340
	А	Κύρια	$6.48 \cdot 10^8$		320 / 426
К3	В	Κύρια	$6.55 \cdot 10^8$	$15.77 \cdot 10^8$	270 / 448
	Г	Δευτερεύουσα	$2.74 \cdot 10^8$		280 / 342
К4	A	Δευτερεύουσα	$1.25 \cdot 10^{8}$	Г <u>80</u> 10 ⁸	320 / 432
	В	Κύρια	$4.64 \cdot 10^8$	5.89 . 10	270 / 460

Πίνακας 24 Χαρακτηριστικές κορυφές ΕΕΜ των εκπλυμάτων κόμποστ

Εκ πρώτης όψεως τα φάσματα φθορισμού των δειγμάτων κ1 με κ4, αλλά και των κ2 με κ3 φαίνεται να έχουν αρκετές ομοιότητες (σχήματα 11 – 14).

Στο φάσμα φθορισμού του εκπλύματος κ1, εμφανίζονται δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή, είναι στην περιοχή διέγερσης/εκπομπής 320/414 nm (A), και είναι η κύρια κορυφή λόγω της υψηλής έντασής της (Fmax 1.38 · 10⁹), ενώ η δεύτερη κορυφή είναι στην περιοχή διέγερσης / εκπομπής 280/342 nm (Γ), και είναι δευτερεύουσα κορυφή λόγω της χαμηλότερης έντασής της (Fmax 3.7 · 10⁸). Η περιοχή διέγερσης/εκπομπής, στην οποία εμφανίζεται η κύρια κορυφή Α, είναι ένδειξη χουμικών/φουλβικών ενώσεων. Η περιοχή διέγερσης/εκπομπής, στην οποία εμφανίζεται η δευτερεύουσα κορυφή Γ, είναι ένδειξη ενώσεων πρωτεϊνικής φύσεως που προσομοιάζουν στα χαρακτηριστικά της τρυπτοφάνης.

Στο φάσμα φθορισμού του εκπλύματος κ2, εμφανίζονται τρεις κορυφές. Η πρώτη κορυφή, είναι στην περιοχή διέγερσης/εκπομπής 320 / 428 nm (A), και είναι κύρια κορυφή λόγω της υψηλής έντασής της (Fmax 1.83 · 10⁸), η δεύτερη κορυφή είναι στην περιοχή διέγερσης/εκπομπής 270 / 468 nm (B), η οποία είναι επίσης κύρια κορυφή λόγω της υψηλής έντασής της (Fmax 1.86 · 10⁸) και η τρίτη κορυφή είναι στην περιοχή διέγερσης/εκπομπής 280 / 340 (Γ), η οποία είναι δευτερεύουσα με χαμηλότερη ένταση (Fmax 1.25·10⁸), από τις δύο προηγούμενες. Η περιοχή διέγερσης/εκπομπής, στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές Α και Β είναι ένδειξη χουμικών/φουλβικών ενώσεων, ενώ η κορυφή Γ, είναι χαρακτηριστική ομάδων πρωτεϊνικής φύσεως, όπως αμινοξέα, κινόνες και κετόνες. Η τρίτη κορυφή, του δείγματος κ2, είναι σημαντική και χαρακτηριστική ώστε να δικαιολογηθεί από τον μικρό χρόνο ωρίμανσής του (3 μήνες), όπου οι ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως δεν έχουν πλήρως αποικοδομηθεί.

Στο φάσμα φθορισμού του εκπλύματος κ3, εμφανίζονται τρεις κορυφές, όπως και στου δείγματος κ2. Η πρώτη κορυφή (B), είναι στην περιοχή διέγερσης/εκπομπής 270 / 448 nm και είναι κύρια κορυφή λόγω της υψηλής έντασής της (Fmax 6.55·10⁸), η δεύτερη κορυφή (A) είναι στην περιοχή διέγερσης/εκπομπής 320 / 426 nm, η οποία είναι επίσης κύρια κορυφή λόγω της παρόμοιας έντασης (Fmax 6.48·10⁸) με την πρώτη κορυφή και η τρίτη κορυφή είναι στην περιοχή διέγερσης/εκπομπής 280 / 342 (Γ), η οποία είναι δευτερεύουσα με πολύ χαμηλότερη ένταση (Fmax 2.74·10⁸), από τις δύο προηγούμενες. Η περιοχή διέγερσης/εκπομπής, στην οποία εμφανίζονται η πρώτη (B) και η δεύτερη κορυφή (A), είναι ένδειξη χουμικών/φουλβικών ενώσεων, ενώ η τρίτη κορυφή (Γ) είναι χαρακτηριστική ομάδων πρωτεϊνικής φύσεως, όπως αμινοξέα, κινόνες, κετόνες. Η τρίτη κορυφή, του δείγματος κ3, είναι σημαντική και χαρακτηριστική ώστε να δικαιολογηθεί από τον μικρό χρόνο ωρίμανσής του (1 μήνας), όπου οι ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως δεν έχουν πλήρως αποικοδομηθεί.

Τέλος, το φάσμα φθορισμού του εκπλύματος (κ4), διαφοροποιείται όσον αφορά την κορυφή Γ. Στο φάσμα φθορισμού του δείγματος κ4, εμφανίζονται δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή, είναι στην περιοχή διέγερσης/εκπομπής 270 / 460 nm (B), και είναι η κύρια κορυφή λόγω της υψηλής έντασής της (Fmax 4.64·10⁸) και η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται στην

περιοχή διέγερσης/εκπομπής 320 / 432 nm (A), η οποία είναι δευτερεύουσα κορυφή λόγω της χαμηλότερης έντασής της (Fmax 1.25·10⁸). Η περιοχή διέγερσης/εκπομπής, στην οποία εμφανίζεται η κύρια κορυφή (B) και η δευτερεύουσα κορυφή (A) είναι ένδειξη χουμικών/φουλβικών ενώσεων, με μία μετατόπιση προς χαμηλότερα μήκη κύματος, λόγω της αυξημένης τους αρωματικότητας. Εδώ δικαιολογείται απόλυτα σε αυτό το κόμποστ, λόγω του μεγάλου χρόνου ωρίμανσης. Το φάσμα φθορισμού του δείγματος κ4, είναι επίσης διαφοροποιημένο από των υπολοίπων δειγμάτων, λόγω της ομοειδούς σύστασης της πρώτης ύλης του κόμποστ κ4 (φύκια) και φυσικά και στην προχωρημένη ωρίμανση, άρα και την προχωρημένη αποικοδόμηση σύνθετων ενώσεων.

Οι διαφορές μεταξύ των φασμάτων φθορισμού των εκπλυμάτων κόμποστ, είναι σημαντικές. Τα εκπλύματα κόμποστ κ2, κ3 και κ4 εμφανίζουν δύο κορυφές χουμικών ενώσεων με διέγερση στο UV-B και UV-C, ενώ το εκπλύμα κ1 μόνο την μία χαρακτηριστική κορυφή χουμικών με διέγερση σε μακρύτερα μήκη κύματος δηλ. στο UV-B (ex/em 320/414).

Το γεγονός αυτό συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της κλίσης S του φάσματος απορρόφησης όπου φάνηκε ότι στο κ1 ο μεγάλος βαθμός πολυμερισμού και αρωματικότητας αντιστοιχεί σε ενώσεις που απορροφούν στο UV-B, και ενδεχομένως σχετίζεται με την ποιότητα της πρώτης ύλης αυτού του κόμποστ. Επίσης, από τον Πίνακα 24 και το σχήμα 14 φαίνεται ότι το εκπλυμα του κ4 είναι το μόνο που παρουσιάζει σημαντική διαφορά στις εντάσεις Fmax των κορυφών A και B, με την κορυφή B (στο UV-C) να είναι κατά πολύ πιο έντονη. Αυτό συμφωνεί απόλυτα με τα αποτελέσματα της απορρόφησης UV-Vis και αποτελεί δείκτη προχωρημένης χουμοποίησης. Άλλη σημαντική διαφορά που εμφανίζεται στο έκπλυμα κ4, είναι ότι δεν υπάρχει κορυφή πρωτεϊνικής φύσεως, σε σχέση με των υπολοίπων φασμάτων. Η διαφοροποίηση αυτή, δικαιολογείται από την ομοειδή σύσταση της πρώτης ύλης του κόμποστ κ4 (φύκια και θαλάσσια DOM) και φυσικά και στην προχωρημένη ωρίμανση, άρα και στη πλήρη αποικοδόμηση των πρωτεϊνικών μορίων.

Με βάση την ένταση φθορισμού των κορυφών (ΣF_{max}) γίνεται σαφές ότι τον μεγαλύτερο φθορισμό παρουσιάζουν τα εκπλύματα κ1 και κ3 γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της απορρόφησης UV-Vis αλλά και με την μεγάλη εκπλυσιμότητα οργανικού άνθρακα σε αυτά τα κόμποστ. Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι οι εντάσεις των κορυφών Γ σε κάθε φάσμα φθορισμού, είναι σύμφωνες και με την % εκπλυσιμότητα ολικού αζώτου από τα

στερεά κόμποστ. Αναλυτικότερα, η μεγαλύτερη εκπλυσιμότητα αζώτου ήταν στο έκπλυμα κ1 (8%), όπου έχει και την μεγαλύτερη Fmax (3.7 · 10⁸) στην κορυφή ένδειξης πρωτεϊνικών ενώσεων. Το έκπλυμα κ3, έχει το αμέσως επόμενο μεγαλύτερο ποσοστό έκπλυσης που είναι 6% με Fmax 2.74· 10⁸ και τέλος το έκπλυμα κ2, έχει χαμηλότερο ποσοστό έκπλυσης 4% και Fmax 1.25· 10⁸. Το έκπλυμα κ4 που δεν εμφανίζει κορυφή Γ, έχει και πολύ χαμηλό ποσοστό εκπλυσιμότητας ολικού αζώτου (2%).



Σχήμα 11 Φάσμα φθορισμού εκπλύματος βιομηχανικού κόμποστ (κ1)



Σχήμα 12 Φάσμα φθορισμού εκπλύματος δημοτικής κλίμακας (κ2)



Σχήμα 13 Φάσμα φθορισμού εκπλύματος οικιακού κόμποστ (κ3)



Σχήμα 14 Φάσμα φθορισμού εκπλύματος κόμποστ από φύκια (κ4)

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα των οπτικών ιδιοτήτων της διαλυτής οργανικής ύλης και της εκπλυσιμότητας των C, N, P δείχνουν ότι τα δύο κόμποστ κ1 και κ3 είναι μειωμένης σταθερότητας, το κ2 μεγαλύτερης και το κ4 πολύ σταθερό κόμποστ. Η μειωμένη σταθερότητα του κ1 έρχεται σε αντίφαση με τον χρόνο παραμονής αυτού του κόμποστ (6 μήνες) που είναι μεγαλύτερος από αυτόν του κ2 (4 μήνες).

5.2.5 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα

Στον πίνακα 25 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα κόμποστ, όπως επίσης και η % έκπλυσή τους από τα αρχικά στερεά κόμποστ (βλ. πίνακα 19).

Βαρέα μέταλλα	μg/l Συγκέντρωση	% έκπλυση	Συγκέντρωση μβ/l	% έκπλυση	Συγκέντρωση	% έκπλυση	μg/l Συγκέντρωση	% έκπλυση
	к	1	К	2	ĸ	3	к4	1
Cr	113	2	20	0.5	12	1	8	0.1
Cu	386	2	620	9	176	7	60	2
Mn	620	3	117	0.3	428	2	649	1
Ni	246	6	53	2	72	6	114	2
Cd	0.84	1	3.37	15	1.32	8	0.44	1
Pb	174	1	150	9	15	3	15	1
Zn	1159	2	396	2	262	3	120	2

Πίνακας 25 Αποτελέσματα αναλύσεων βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα κόμποστ κ1, κ2, κ3, κ4

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έκπλυμα κόμποστ κ1 κυμαίνονται από 0.84 μg/l για το Cd έως 1159 μg/l για τον Zn και η έκπλυσή τους, κυμαίνεται από 1 έως 6 %. Οι συγκεντρώσεις στο έκπλυμα κ3 κυμαίνονται από 1.32 έως 428 μg/l, ενώ έχει ελάχιστα μεγαλύτερα ποσοστά έκπλυσης από του δείγματος κ1, με ποσοστά από 1 έως 8 %. Το έκπλυμα του δείγματος κ2, παρουσιάζει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 3.37 μg/l έως 620 μg/l και ποσοστά έκπλυσης 0.3 – 15 %. Τέλος, το έκπλυμα κ4, έχει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.44 – 649 μg/l και χαμηλότερα ποσοστά έκπλυση των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα κ1, κ2, κ3, κ4 από τα αρχικά στερεά κόμποστ.



Σχήμα 15 Επί τοις εκατό (%) έκπλυση των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα κόμποστ κ1, κ2, κ3, κ4.

Τα χαμηλότερα ποσοστά έκπλυσης μετάλλων καταγράφηκαν συστηματικά στο έκπλυμα του κόμποστ από φύκια κ4. Στα άλλα τρία κόμποστ το ποσοστό εκπλυσιμότητας κυμαίνεται από κόμποστ σε κόμποστ ανάλογα με το μέταλλο. Έτσι το Cr, και το Mn εμφάνισε μέγιστο ποσοστό εκπλυσιμότητας στο κ1, ο Cu και το Cd στα κ2, κ3, το Ni στα κ1, κ3 και ο Pb στα κ2, κ3. Τέλος τα ποσοστά εκπλυσιμότητας του Zn ήταν συγκρίσιμα στα 4 κόμποστ με μικρή αύξηση στο κ3 (οικιακό). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η εκπλυσιμότητα των μετάλλων από διαφορετικής ποιότητας κόμποστ, δεν σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωσή τους στα στερεά κόμποστ, ούτε και με τον χρόνο κομποστοποίησης του κάθε κόμποστ, αλλά μάλλον με τις ιδιότητες του κάθε μετάλλου και της οργανικής ύλης που εκπλένεται.

5.2.6 Διαχωρισμός διαλυτής οργανικής ύλης με ρητίνες Dax-8 και Xad-4

5.2.6.1 Κατανομή διαλυτής οργανικής ύλης

Τα κλάσματα που παραλήφθηκαν από τον διαχωρισμό της διαλυτής οργανικής ύλης (NaOH_{DAX-8}, NaOH_{XAD-4}, B_{XAD-4}, βλ. παράγραφο 4.3.7.4) στα εκπλύματα κόμποστ, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Στο κάθε κλάσμα, μετρήθηκε η συγκέντρωση του DOC (mg/l), έτσι ώστε να έχουμε μία εκτίμηση για την κατακράτηση της οργανικής ύλης από τις ρητίνες.

Δείγμα	Έκπλυμα κόμποστ Αρχικό	Υδρόφοβο κλάσμα (pho) (NaOH _{DAX-8})	Τρανς Υδρόφιλο Κλάσμα (T-phi) (NaOH _{XAD-4})	Υδρόφιλο κλάσμα (phi) (Β _{ΧΑD-4})	* Υπολειπόμενη συγκέντρωση
к1	1500	1200	80	60	160
к2	800	500	150	45	105
к3	2000	1800	60	40	100
к4	200	90	50	30	30

Πίνακας 26 Συγκέτρωση DOC (mg/l) κλασμάτων, για κάθε έκπλυμα κόμποστ

*Η υπολειπόμενη συγκέντρωση DOC, προκύπτει εκ διαφοράς όλων των κλασμάτων από το αρχικό έκπλυμα και αντιστοιχία στα κλάσματα της ουδέτερης υδρόφοβης (pho-N) και της ουδέτερης τρανς υδρόφιλης (T-phi-N) διαλυτής οργανικής ύλης και δεν αναλύεται περαιτέρω στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Στον πίνακα 26 είναι εμφανής η μείωση του DOC, από την αρχική συγκέντρωση των εκπλυμάτων κόμποστ έως το υδρόφιλο κλάσμα. Το μεγαλύτερο ποσοστό της διαλυτής οργανικής ύλης βρίσκεται στην υδρόφοβη φάση της διαλυτής οργανικής ύλης με ποσοστά 80 %, 63 %, 90 % και 45 %, αντίστοιχα για τα δείγματα κ1, κ2, κ3, κ4. Χαμηλότερα ποσοστά μετρήθηκαν στην τρανς (ενδιάμεσης πολικότητας) υδρόφιλη φάση με ποσοστά 5 %, 19 %, 3 %, 25 %, ενώ στη υδρόφιλη φάση τα ποσοτά ήταν 4 %, 6 %, 2 %, 15 %, αντίστοιχα για τα δείγματα κ1, κ2, κ3, κ4. Τέλος, πρέπει να αναφερθούν και τα ποσοστά του οργανικού άνθρακα που παρέμειναν στις ρητίνες (υπολειπόμενη συγκέντρωση), δηλαδή των κλασμάτων της ουδέτερης υδρόφοβης (pho-N) και της ουδέτερης τρανς υδρόφιλης (T-phi-N) διαλυτής οργανικής ύλης, τα οποία αντιστοιχούν σε 11%, 12%, 5%, 15% για τα κ1,κ2,κ3,κ4 αντίστοιχα.

Παρακάτω, στα σχήματα 16 έως 19, φαίνονται διαγραματικά τα ποσοστά στα οποία είναι διαχωρισμένη η διαλυτή οργανική ύλη, στα τέσσερα εκπλύματα κόμποστ.





Σχήματα 16 - 19 Διαγράμματα κατανομής ολικής συγκέντρωσης DOM % για κάθε έκπλυμα κόμποστ

Θεωρούμε ότι το ποσοστό του pho % αυξάνει στα δείγματα κ1 και κ3, επειδή οι υδρόφοβες οργανικές ενώσεις δεν έχουν πλήρως σταθεροποιηθεί στην στερεή φάση του κόμποστ. Αυτό συνάδει και με τα φάσματα EEMs των κ1 και κ3, που εμφανίζουν κορυφές πρωτεϊνικής φύσεως (άρα πιο φρέσκο υλικό). Με την ίδια λογική εξηγείται και το υψηλό ποσοστό DOC (15%) στο υδρόφιλο κλάσμα του ώριμου κόμποστ κ4.

Επίσης, η κατανομή του DOC στα κλάσματα διαφορετικής πολικότητας συμφωνεί και με την συνολική ένταση φθορισμού ΣFmax (πίνακας 24) καθώς την μεγαλύτερη ΣFmax παρουσιάζουν τα εκπλύματα κ1, κ3. Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι το κ1 παρόλον ότι έχει χρόνο ωρίμανσης 6 μήνες, έχει χαρακτηριστικά μη σταθεροποιημένου κόμποστ.

5.2.6.2 Κατανομή βαρέων μετάλλων

Στους πίνακες 27 έως 30 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα, από τους προσδιορισμούς των μετάλλων που διενεργήθηκαν στα κλάσματα των εκπλυμάτων, για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Τα αποτελεσματά μας ερμηνεύονται λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τα κλάσματα των μετάλλων που προκύπτουν εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή των συγκεκριμένων ρητινών καθώς και από τις πειραματικές συνθήκες.

Έκπλυμα κ1									
Μέταλλο	Ολική συγκέντρωση μg/l	Υδρόφοβο κλάσμα (pho)	Τρανς Υδρόφιλο Κλάσμα (T-phi)	Υδρόφιλο κλάσμα (phi)	* Υπολειπόμενη συγκέντρωση				
Cr	113	1.5705	0.287	44.05	68.95				
Cu	386	4.8065	1.102	154.71	231.29				
Mn	620	6.2405	1.888	351.43	268.57				
Ni	246	2.905	0.622	146.95	99.05				
Cd	0.84	0	0	0.61	0.23				
Pb	174	2.178	0.457	93.82	80.18				
Zn	1159	11.7385	0	737.11	421.89				

Πίνακας	. 27	SUVKENT	າພິສຣາດ ເ	ιςτάλλων	(110/1)	στα κλάσι			του εκπλύ	ιιατος	v1
πινακας	, 27	Ζυγκενιμ	ιωσεις μ	τειαλλων	(µg/1),	οτα κλαο	ματα της	DUIVI,	ιου εκπλυ	μαιος	КI

Πίνακας 28 Συγκεντρώσεις μετάλλων (μg/l), στα κλάσματα της DOM, του εκπλύματος κ2

Έκπλυμα κ2							
Μέταλλο	Ολική συγκέντρωση μg/l	Υδρόφοβο κλάσμα (pho)	Τρανς Υδρόφιλο Κλάσμα (T-phi)	Υδρόφιλο κλάσμα (phi)	* Υπολειπόμενη συγκέντρωση		
Cr	20	0.119	0.061	9.71	10.29		
Cu	620	3.1405	1.6825	268.94	351.06		
Mn	117	0.6685	0.312	69.12	47.88		
Ni	53	0.338	0.182	26.14	26.86		
Cd	3.37	0	0.0085	1.44	1.93		
Pb	150	0.8655	0.293	81.35	68.65		
Zn	396	0	0.9635	216.66	179.34		

Πίνακας 29 Συγκεντρώσεις μετάλλων (μg/l), στα κλάσματα της DOM, του εκπλύματος κ3

Έκπλυμα κ3							
Μέταλλο	Ολική συγκέντρωση μg/l	Υδρόφοβο κλάσμα (pho)	Τρανς Υδρόφιλο Κλάσμα (T-phi)	Υδρόφιλο κλάσμα (phi)	* Υπολειπόμενη συγκέντρωση		
Cr	12	0.0885	0.0245	6.89	5.11		
Cu	176	1.238	0.623	99.37	76.63		
Mn	428	3.731	1.594	237.19	190.81		
Ni	72	11	0.2335	41.28	30.72		
Cd	1.32	0	0	0.67	0.65		
Pb	15	0.1135	0.0445	8.85	6.95		
Zn	262	1.5715	0.4685	164.52	97.48		

Έκπλυμα κ4							
Μέταλλο	Ολική συγκέντρωση μg/l	Υδρόφοβο κλάσμα (pho)	Τρανς Υδρόφιλο Κλάσμα (T-phi)	Υδρόφιλο κλάσμα (phi)	* Υπολειπόμενη συγκέντρωση		
Cr	8	0.122	0.0095	4.18	3.82		
Cu	60	1.088	0.1055	28.33	31.67		
Mn	649	9.703	1.0895	372.18	276.82		
Ni	114	1.8815	0.2455	62.32	51.68		
Cd	0.44	0.006	0	0.26	0.18		
Pb	15	0.2085	0.0185	8.46	6.54		
Zn	120	0	0	85.52	34.48		

Πίνακας 30 Συγκεντρώσεις μετάλλων (μg/l), στα κλάσματα της DOM, του εκπλύματος κ4

Στα δύο κλάσματα της υδρόφοβης (pho) και τρανς-υδρόφιλης (T-phi) οργανικής ύλης (δηλ. αυτά που εκλούστηκαν με το NaOH) οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που μετρήθηκαν ήταν πάρα πολύ μικρές (πίνακες 27 - 30). Αυτό πιστεύουμε ότι οφείλεται στην αναλυτική διαδικασία, ότι δηλαδή η έκλουση με το αλκαλικό διάλυμα δεν συμπαρασύρει ποσοτικά τα μέταλλα και αυτά παραμένουν στην ρητίνη. Ως εκ τούτου, από τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα εκπλύματα μετά από την διέλευσή τους και από τις δύο ρητινες (B_{XAD-4}) έχουμε μια εκτίμηση του υδρόφιλου-ευκίνητου μετάλλου. Η διαφορά αυτής της συγκέντρωσης από την ολική συγκέντρωση των μετάλλων στα εκπλύματα αντιστοιχεί σε μορφές μετάλλων με μεγαλύτερη συνάφεια με τις υδρόφοβες οργανικές ενώσεις δηλαδή σε πιο αδρανείς μορφές. Στα σχήματα 20 έως 26 σχεδιάστηκαν τα ποσοστά συμμετοχής των δύο κλάσεων των μετάλλων ευκίνητη-αδρανής. Η κατανομή των μετάλλων μοιράζεται σχεδόν ισόποσα ανάμεσα στα δύο κλάσματα με μικρές μόνο διαφορές και ελάχιστες εξαιρέσεις. Μία από αυτές είναι η περίπτωση του Ζη του οποίου οι αδρανείς μορφές σε όλα τα κόμποστ έχουν υψηλά ποσοστά 55-72%. Επίσης, σε όλα τα κόμποστ, μεγαλύτερα ποσοστά αδρανών μορφών εμφανίζουν το Mn (55-59%) και ο Pb (54-56%).

Οι τάσεις αυτές δεν έχουν κάποια προφανή άμεση συσχέτιση με τη συνολική συγκέντρωση των μετάλλων στα εκπλύματα, με τον βαθμό ωρίμανσης των κόμποστ, ή με την έκπλυση των κλασμάτων της οργανικής ύλης και υποδεικνύουν ότι οι παράγοντες που επηρρεάζουν την σύνδεση των μετάλλων με την οργανική ύλη των κόμποστ είναι πολλοί. Το μόνο ασφαλές συμπέρασμα που προκύπτει από τα αποτελέσματά μας είναι ότι υπάρχουν σημαντικές

διαφορές στην κινητικότητα των μετάλλων που εκπλένονται από τα κόμποστ λόγω της σύνδεσής τους με την οργανική ύλη και μάλιστα φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις τους κατανέμονται μεταξύ ευκίνητων και αδρανών μορφών κατά περίπου 50%-50%.

Παρακάτω, παρατίθεται διαγραμματικά (σχήματα 20 - 26), η συμπεριφορά συμπλοκοποίησης κάθε μετάλλου, στα διαφορετικά κλάσματα της διαλυτής οργανικής ύλης, για κάθε δείγμα.

























Σχήματα 20-26 Συμπεριφορά συμπλοκοποίησης κάθε μετάλλου σε κλάσματα αδρανές και ευκίνητο

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ

σύμπερασματά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6⁰

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Στον χαρακτηρισμό των στερεών δειγμάτων κόμποστ παίζουν σημαντικό ρόλο οι αναλογίες C/N και C/P. Οι τιμές των λόγων των τεσσάρων δειγμάτων είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα, συγκριτικά με το TMECC. Οι αναλογίες δηλαδή, του ολικού οργανικού άνθρακα, ολικού αζώτου και ολικού φωσφόρου είναι ιδανικές, σημαντικές παράμετροι, για την εναπόθεση του κόμποστ στο περιβάλλον ως εδαφοβελτιωτικό.
- Η ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τα φάσματα απορρόφησης FT

 IR. Πολλές χαρακτηριστικές κορυφές παρουσιάστηκαν μετατοπισμένες και ιδιαίτερα στα δείγματα κ1, κ2 (3300 cm⁻¹), γεγονός που υποδηλώνει δεσμό διαφορετικών ομάδων με βαρέα μέταλλα, και σύμφωνα με αναλύσεις στο ICP-MS η περιεκτικότητά τους είναι υψηλή σε αυτά τα κόμποστ. Από την ανάλυση των λόγων των κορυφών φάνηκε ότι τα δείγματα κ1 και κ3, εμφανίζονται λιγότερο ώριμα, λόγω της ένδειξης περισσότερο ομάδων πολυσακχαρίτων (1031, 1027 cm⁻¹ αντίστοιχα) αλλά και ομάδων πρωτεϊνικής φύσεως (1508, 1519 cm⁻¹ αντίστοιχα). Επίσης, υπάρχει εμφάνιση χουμικών και φουλβικών ενώσεων (κορυφές > 2900 cm⁻¹) σε όλα τα δείγματα.
- Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, το βιομηχανικό κόμποστ κ1, τα μέταλλα Cu (234 mg/kg), Pb (140 mg/kg), Zn (640 mg/kg), ξεπερνούν τόσο τα ανώτατα επιτρεπτά όρια της οδηγίας 2006/799/ΕΚ, όσο και του Βρετανικού προτύπου PAS 100, ενώ το Cd (0.23 mg/kg), ξεπερνά μόνο το όριο της οδηγίας αλλά όχι του Βρετανικού προτύπου. Επίσης, το κόμποστ από φύκια, ίσως χαρακτήριστεί ακατάλληλο λόγω της συγκέντρωσης του Ni (70 mg/kg) που ξεπερνούν τα όρια της οδηγίας 2006/799/ΕΚ και του Βρετανικού προτύπου. Τα υπόλοιπα μέταλλα εκτός από τα παραπάνω, είναι σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις για το περιβάλλον. Βέβαια, η ύπαρξη βαρέων μετάλλων στο κόμποστ, δεν σημαίνει απαραίτητα ότι δρουν τοξικά στο περιβάλλον, αφού εξάλλου το δείγμα κ4, είναι εμπορικά διαθέσιμο. Η τοξικότητά τους εξαρτάται από την κινητικότητά τους, από τα ποσοστά που αυτά εκπλένονται με το νερό (βροχή).

- Τα αυξημένα ποσοστά εκπλυσιμότητας DOC (4-5%) TN (6-8%) στα εκπλύματα των κόμποστ κ1 και κ3, έναντι των κ2, κ4 δείχνουν ότι τα κ1, κ3 είναι σχετικά πιο ανώριμα κόμποστ παρόλον ότι για το κ1 ο χρόνος ωρίμανσης (6 μήνες) είναι μεγαλύτερος από αυτόν του κ2 (3 μήνες). Από τις τιμές του συντελεστή απορρόφησης a(m⁻¹), την μορφή του φάσματος UV-Vis (σχήμα 10) και τις τιμές της κλίσης S, συμπεραίνουμε ότι: στα κ1, κ3 εκπλένονται μεγάλες ποσότητες χρωμοφόρου διαλυτής οργανικής ύλης με την παρουσία όλων των ειδών χρωμοφόρων ενώσων (ως προς το M.B. και την αρωματικότητα). Επιπλέον στο κ1 ο πολυμερισμός και η αρωματικότητα αυξάνουν στο UV-B, ενώ στο κ3 στο UV-C. Αντίθετα στα κ2, κ4 η χρωμοφόρος διαλυτή οργανική ύλη που εκπλένεται αντιστοιχεί σε μεγάλου M.B. και αρωματικότητας ενώσεις οι οποίες εμφανίζουν μεγαλύτερο πολυμερισμό και αρωματικότητα στο UV-C.
- Τα φάσματα φθορισμού δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την ποιότητα των εκπλυμάτων που ταιριάζουν απόλυτα και με τα αποτελέσματα του UV-Vis που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Τα εκπλύματα κόμποστ κ2, κ3 και κ4 εμφανίζουν δύο κορυφές χουμικών ενώσεων με διέγερση στο UV-B και UV-C, ενώ το εκπλύμα κ1 μόνο την μία χαρακτηριστική κορυφή χουμικών στο UV-B. Το γεγονός αυτό συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της κλίσης S του φάσματος απορρόφησης όπου φάνηκε ότι στο κ1 ο μεγάλος βαθμός πολυμερισμού και αρωματικότητας αντιστοιχεί σε ενώσεις που απορροφούν στο UV-B, και ενδεχομένως σχετίζεται με την ποιότητα της πρώτης ύλης αυτού του κόμποστ.
- Με βάση την ένταση φθορισμού των κορυφών (ΣF_{max}) γίνεται σαφές ότι τον μεγαλύτερο φθορισμό παρουσιάζουν τα εκπλύματα κ1 και κ3 γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της απορρόφησης UV-Vis αλλά και με την μεγάλη εκπλυσιμότητα οργανικού άνθρακα σε αυτά τα κόμποστ. Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι οι εντάσεις των κορυφών Γ σε κάθε φάσμα φθορισμού, είναι σύμφωνες και με την % εκπλυσιμότητα ολικού αζώτου από τα στερεά κόμποστ. Αναλυτικότερα, η μεγαλύτερη εκπλυσιμότητα αζώτου ήταν στο έκπλυμα κ1 (8%), όπου έχει και την μεγαλύτερη Fmax (3.7 · 10⁸) στην κορυφή ένδειξης πρωτεϊνικών ενώσεων. Το έκπλυμα κ3, έχει το αμέσως επόμενο μεγαλύτερο ποσοστό έκπλυσης που είναι 6% με Fmax 2.74· 10⁸. Το έκπλυμα κ4

που δεν εμφανίζει κορυφή Γ, έχει και πολύ χαμηλό ποσοστό εκπλυσιμότητας ολικού αζώτου (2%).

- Τα χαμηλότερα ποσοστά έκπλυσης μετάλλων καταγράφηκαν στο έκπλυμα του κόμποστ από φύκια κ4 (0.1 – 2% έκπλυση). Στα άλλα τρία κόμποστ το ποσοστό εκπλυσιμότητας κυμαίνεται από κόμποστ σε κόμποστ ανάλογα με το μέταλλο.
- Η διαλυτή οργανική ύλη των εκπλυμάτων κόμποστ αποτελείται στο μεγαλύτερο μέρος της από υδρόφοβες οργανικές ενώσεις, με μεγαλύτερα ποσοστά στα δείγματα κ1 και κ3 (80 και 90 % αντίστοιχα). Το ποσοστό του pho % που αυξάνει στα δείγματα κ1 και κ3, σημαίνει ότι οι υδρόφοβες οργανικές ενώσεις δεν έχουν πλήρως σταθεροποιηθεί στην στερεή φάση του κόμποστ. Αυτό συνάδει και με τα φάσματα ΕΕΜs των κ1 και κ3, που εμφανίζουν κορυφές πρωτεϊνικής φύσεως, άρα πιο φρέσκο υλικό. Με την ίδια λογική εξηγείται και το υψηλό ποσοστό DOC στο υδρόφιλο κλάσμα του ώριμου κόμποστ κ4 (15 %). Δηλαδή, το έκπλυμα του κ4 παρουσιάζει τις μικρότερες συγκεντρώσεις και εκπλυσιμότητα DOC, καθώς οι υδρόφοβες ενώσεις έχουν πλέον σταθεροποιηθεί στο στερεό κόμποστ, και ως εκ τούτου οι υδρόφιλες αποκτούν μεγαλύτερη σημασία στα εκπλύματα. Επίσης, η κατανομή του DOC στα κλάσματα διαφορετικής πολικότητας συμφωνεί και με την συνολική ένταση φθορισμού ΣFmax καθώς την μεγαλύτερη ΣFmax παρουσιάζουν τα εκπλύματα κ1, κ3 (17.5 · 10⁸, 15.77 · 10⁸ αντίστοιχα). Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι το κ1 παρόλον ότι έχει χρόνο ωρίμανσης 6 μήνες, έχει χαρακτηριστικά μη σταθεροποιημένου κόμποστ.
- Η συγκέντρωση των μετάλλων στα εκπλύματα μετά από την διέλευση τους και από τις δύο ρητίνες χαρακτηρίζει το υδρόφιλο-ευκίνητο μέταλλο. Η διαφορά αυτής της συγκέντρωσης από την ολική συγκέντρωση των μετάλλων στα εκπλύματα αντιστοιχεί σε μορφές μετάλλων με μεγαλύτερη συνάφεια με τις υδρόφοβες οργανικές ενώσεις δηλαδή σε πιο αδρανείς μορφές. Η κατανομή των μετάλλων μοιράζεται σχεδόν ισόποσα ανάμεσα στα δύο κλάσματα με μικρές μόνο διαφορές και ελάχιστες εξαιρέσεις. Μία από αυτές είναι η περίπτωση του Zn του οποίου οι αδρανείς μορφές σε όλα τα κόμποστ έχουν υψηλότερα ποσοστά. Επίσης, σε όλα τα κόμποστ, μεγαλύτερα ποσοστά αδρανών μορφών εμφανίζουν το Mn και ο Pb.

- Οι τάσεις αυτές δεν έχουν κάποια προφανή άμεση συσχέτιση με τη συνολική συγκέντρωση των μετάλλων στα εκπλύματα, με τον βαθμό ωρίμανσης των κόμποστ, ή με την έκπλυση των κλασμάτων της οργανικής ύλης και υποδεικνύουν ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την σύνδεση των μετάλλων με την οργανική ύλη των κόμποστ είναι πολλοί.
- Το μόνο ασφαλές συμπέρασμα που προκύπτει από τα αποτελέσματά μας είναι ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην κινητικότητα των μετάλλων που εκπλένονται από τα κόμποστ λόγω της σύνδεσής τους με την οργανική ύλη και μάλιστα φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις τους κατανέμονται μεταξύ ευκίνητων και αδρανών μορφών κατά περίπου 50%-50%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Lakhdar A., Rabhi M., Ghnaya T., Montemurro F., Jedidi N. and Abdelly C., "Effectiveness of compost use in salt-affected soil", *Journal of Hazardous Materials*, 171, (2009), p. 29-37
- Μαλαμής Δ. Κ., "Σχεδιασμός, κατασκευή και λειτουργία βιοαντιδραστήρα για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων", Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημηκών Μηχανικών, ΕΜΠ, (2011)
- 3. "Νομοθετικό πλαίσιο διαχείρισης στερεών αποβλήτων στη Ε.Ε.", ΕΕΔΣΑ, (2008)
- Οδηγός εφαρμογής προγραμμάτων ΔσΠ και συστημάτων διαχείρισης των βιοαποβλήτων, ΕΠΠΕΡΑΑ, ΥΠΕΚΑ, (2012)
- 5. Balser T. C., "Humification", Encycl. of soils in the Env., Elsevier, (2005), p. 195-207
- 6. Τζούπανος Ν., "Κλασματοποίηση της οργανικής ύλης σε επιφανειακά νερά και απόβλητα", Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (2005)
- Schnitzer M. and Khan S. U., "Humic Substances in the Environment", Marcel Dekker Inc, (1972)
- 8. Gaffney S. J., Marley A. N., and Clark B.S, "Humic and Fulvic Acids. Isolation, Structure and Environmental Role", *ACS Symposium*, 651, (1996)
- 9. Domy C. A. (Editor), "Biogeochemistry of Trace Metals", Lewis Publishers, (1992)
- 10. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L. and MacCarthy P., "Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization", *John Wiley and Sons*, (1985)
- 11. Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L. and Swift R.S., "Humic Substances: II. In Search of Structure", *John Wiley and Sons*, (1989)
- 12. Suffet I.H. and MacCarthy P., "Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants", *American Chemical Society*, (1989)
- 13. MacCarthy P., Clapp C.E., Malcolm R.L., and Bloom P.R., "Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings", *American Society of Agronomy*, Madison, (1990)
- 14. Filella M., Buffle J., and Parthasarathyhumic N., "Humic and Fulvic compounds", *Encycl. of soils in the Env.*, Elsevier, (2005), p. 288-298
- 15. Clothier B. E., Green S., "Leaching processes", *Encycl. of soils in the Env.*, Elsevier, (2005), p. 336-343

- 16. Adriano D. C., Bolan N. S., Vangronsveld J., Wenzel W. W., "Heavy Metals", *Encycl. of soils in the Env.*, Elsevier, (2005), p. 175-182
- 17. Farell M., Jones D.L., "Critical evaluation of municipal solid waste composting and potential compost markets", Biores. Techn., Elsevier, 100, (2009), p. 4301-4310
- Greenway G.M., Song Q.J., Soler-Rovira P., Polo A., "Long term effects of municipal solid waste compost application on soil enzyme activities and microbial biomass", *Soil Biol. Chem.*, 32 (2000), p. 1907-1913
- 19. Richard T.L., Woodbury P.B., "The impact of separation on heavy metal contaminants in municipal solid waste composts, Biomass Bioenerg., 3, (1992), p. 195-211
- 20. Senesi N., Loffredo E., "Organic matter, interactions with metals", *Encycl. of soils in the Env.*, Elsevier, (2005), p. 101-111
- 21. Zmora-Nahuma S., Hadarb Y., Chena Y., "Physico-chemical properties of commercial composts varying in their source materials and country of origin", *Soil Biology & Biochemistry*, 39, (2007), p. 1263-1276
- 22. Hautala K., Peuravuori J., Pihlaja K., "Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses", *Water Research*, 34, (2000), p. 246-258
- Korshin G. V., Li C., Benjamin M.M., "Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory", *Water Research*, 31, (1997), p. 1787-1795
- 24. Wang G.-S., Hsieh S.-T., "Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer", *Environment International*, 26, (2001), p. 205-212
- 25. Delflandre B., Gagne J.-P., "Estimation of dissolved organic carbon (DOC) concentrations in nanoliter samples using UV spectroscopy", *Water Research*, 35, (2001), p. 3057-3062
- 26. Croue J.P., "Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization", *Environmental Monitoring and Assessment*, 92, (2004), p. 193-207
- 27. Kalbitz K., Geyer, S., Geyer, W., "A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances", *Chemosphere*, 40, (2000), p. 1305-1312
- 28. Xiao-Song H., Bei-Dou X., Zi-Min W., Yong-Hai J., Chun-Mao G., Yu Y., Ying Y., Hong-Liang L., "Physicochemical and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfill biological stability", Biores. Techn., Elsevier, 102, (2011), p. 2322-2327

- 29. Senesi N., "Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals", *Anal. Chim. Acta*, Elsevier, 232, (1990), p. 77-106
- 30. Wen-Tao L., Zi-Xiao X., Ai-Min L., Wei W., Qing Z., Jin-Nan W., "HPLC/HPSEC-FLD with multi-excitation/emission scan for EEM interpretation and dissolved organic matter analysis", Water Research, 47, (2013), p. 1246-1256
- 31. Senesi N., D' Orazio V., "Fluorescence Spectroscopy", *Encycl. of soils in the Env.*, Elsevier, (2005), p. 35-52
- 32. http://www.humicsubstances.org/spectra.html
- 33. Lucimar L. F., Wilson T. L. S., Debora M. B. P., Marcelo L. S., Ladislau M., "Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods", *Bioresource Technology*, Elsevier, 101, (2010), p. 1927-1934
- 34. Muntjeer A., Akansha B., Kazmi A.A., Naseem A., "Characterization of high rate composting of vegetable market waste using FTIR and thermal studies in three different seasons", *Biodegradation*, Springer, 23, (2012), p. 231-242
- 35. Miikki V., Senesi N., Hanninen K., "Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes", *Chemosphere*, Pergamon, 34, (1997), p. 1639-1651
- Serramia N., Sanchez-Monedero M.A., Roig A., Contin M., Nobili M., "Changes in soil humic pools after soil application of two phase olive mill waste compost", *Geoderma*, Elsevier, 192, (2013), p. 21-30
- 37. Xingjian X., Lu X., Qiaoyun H., Ji-Dong G., Wenli C., "Biosorption of Cadmium by a metal-resistant filamentous fungus isolated from chicken manure compost", *Env. Tech.*, Taylor and Francis Group, 33, (2012), p. 1661-1670
- 38. Vieyra F. E. M., Palazzi I. M., Sanchez de Pinto M. I., Borsarelli C. D., "Combined UV-VIS absorbance and fluorescence properties of extracted humic substances-like for characterization of composting evolution of domestic solid wastes", *Geoderma*, Elsevier, 151, (2009), p. 61-67
- 39. Albrecht R., Petit J., Terrom G., Périssol C., "Comparison between UV spectroscopy and nirs to assess humification process during sewage sludge and green wastes cocomposting", *Bioresource technology*, Elsevier, 102, (2011), p. 4495-4500
- 40. Plaza C., Brunetti G., Senesi N., Polo A., "Fluorescence characterization of metal ion humic acid interactions in soil amended with composted municipal solid wastes", *Anal. Bioanal. Chem.*, Springer-Verlag, 386, (2006), p. 2133-2140
- 41. Zhu T., Guanghui Y., Dongyang L., Dabing X., Qirong S., "Different analysis techniques for fluorescence excitation–emission matrix spectroscopy to assess compost maturity", *Chemosphere*, Elsevier, 82, (2011), p. 1202-1208
- 42. Guang-Hui Y., Min-Jie W., Yi-Hong L., Xing-Ming Y., Wei R., Qi-Rong S., "Fluorescence excitation–emission spectroscopy with regional integration analysis for assessment of compost maturity", *Waste Management*, Elsevier, 31, (2011), p. 1729-1736
- 43. Guang-Hui Y., Yi-Hong L., Min-Jie W., Zhu T., Dong-Yang L., Xing-Ming Y., Qi-Rong S., "PARAFAC modeling of fluorescence excitationemission spectra for rapid assessment of compost maturity", *Bioresource Technology*, 101, (2010), p. 8244-8251
- 44. Wei T., Lingzhi L., Fang L., Zhenhua Z., Guanghui Y., Qirong S., Biao S., "Assessment of the maturity and biological parameters of compost produced from diary manure and rice chaff by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy", *Bioresource Technology*, Elsevier, 110, (2012), p. 330-337
- 45. Chen W., Westerhoff P., Leenheer J. A., Booksh K., "Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter", *Environ. Sci. Technol.*, American Chemical Society, 37, (2003), p. 5701-5710
- Hayes T. M., Hayes M. H. B., Swift R. S. b., "Detailed investigation of organic matter components in extracts and drainage waters from a soil under long term cultivation", *Organic Geochemistry*, Elsevier, 52, (2012), p. 13–22
- Gigliotti G., Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L., "Differences in the chemical composition of dissolved organic matter from waste material of different sources", *Biol. Fertil. Soils*, Springer, 36, (2002), p. 321–329
- Spaccini R., Baiano S., Gigliotti G., Piccolo A., "Molecular Characterization of a Compost and Its Water-Soluble Fractions", J. Agric. Food Chem., American Chemical Society, 56, (2008), p. 1017-1024
- 49. Amery F., Vanmoorleghem C., Smolders E., "Adapted DAX-8 fractionation method for dissolved organic matter (DOM) from soils: development, calibration with test components and application to contrasting soil solutions", *European Journal of Soil Science*, 60, (2009), p. 956–965

- 50. Hassouna M., Massiani C., Dudal Y., Pech N., Theraulaz F. "Changes in water extractable organic matter (WEOM) in a calcareous soil under field conditions with time and soil depth", Geoderma, Elsevier, 155, (2010), p. 75–85
- 51. Haw-Tarn L., Wang M.C, Gwo-Chen L., "Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost", *Chemosphere*, Elsevier, 56 (2004), p. 1105–1112
- 52. Shuang X., Qingliang Z., Liangliang W., Youtao S., Mei T., "Fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter fractions in soils in soil aquifer treatment", *Env. Monit. Assess.*, Springer Science and Business Media Dordrecht (2012)
- 53. http://www.esdkna.gr/pages/emak2.htm
- 54. http://www.compost.gr/index.php?lang=el
- 55. EAOT-EN-ISO 13137:2001, Characterization of waste Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments, Method A
- 56. Total Organic Carbon Analyzer TOC-VCSH User's Manual, Shimadzu Corporation 2001, Japan
- 57. Solid Sample Module SSM-5000A for TOC-V Series Total Organic Carbon Analyzers User Manual (Ver.2), Shimadzu Corporation 2008, Japan
- 58. EAOT-EN-ISO 11261: 1995, Soil quality Determination of total nitrogen Modified Kjeldahl method
- 59. Gerhardt Kjeldatherm KB/KBL, Instruction Manual, C. Gerhardt GmgH & Co. KG, Germany, (2008)
- 60. Gerhardt Temperature-Time-Controler TZ, Instruction Manual, , Gerhardt GmgH & Co. KG, Germany, (2006)
- Gerhardt Vapodest 30 s Programmable Distilation System, Instruction Manual, Vap 30s 08.December 2008_GB, Gerhardt GmgH & Co. KG, Germany
- 62. Handbook for Kjeldahl digestion, A recent review of the classical method with improvements developed by FOSS, J-Å. Persson, M. Wennerholm, S. O'Halloran, FOSS, DK-3400 Hilleroed, Denmark, Fourth Edition December, 2008, ISBN 91-630-3471-9
- 63. US EPA Method 3051, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils
- 64. Start D, Operator Manual MA127, Milestone, 2009, IT
- 65. SK-10 and SK-12 Segmented Rotors, Operator Manual MA079, Milestone, 2009, IT

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 st Ed., 1998, Method 3125B: Inductively Coupled Plasma / Mass Spectrometry (ICP/MS) Method.
- 67. US EPA, Method 3005A: Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy
- 68. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., Φασματομετρικές μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (2009)
- 69. Leenheer J. A., "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters", *Environmental Science and Technology*, 15, (1981), p. 578-587
- 70. Sarah M. Vaughan, Ram C. Dalal, Stephen M. Harper, Neal W. Menzies, "Effect of fresh green waste and green waste compost on mineral nitrogen, nitrous oxide and carbon dioxide from a Vertisol", *Waste Management, Elsevier*, 31 (2011), p. 1720– 1728
- 71. Thompson W. H., "Test Methods for the Examination of Composting and Compost-Indicator ratios", *The US composting council research and education foundation, The US department of agriculture,* (2001)
- 72. Peak D., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Encycl. of soils in the Env.*, Elsevier, (2005), p. 80-85
- 73. J-H Hsu, S-L Lo "Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of pig manure", *Environmental Pollution*, 104, (1999), p. 189–196
- 74. G.Ait Baddi, J.A. Alburquerque, J. Gonzálvez, J. Cegarra, M. Hafidi, "Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mill wastes", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 54, (2004), p. 39–44
- 75. Y.Wang, F. Schuchardt, F. Sheng, R.Zhang, Z.Cao "Assessment of maturity of vineyard pruning compost by fourier transform infrared spectroscopy, biological and chemical analyses", *Landbauforschung Völkenrode*, 3, (2004), p. 163–169
- 76. Jumnoodoo V., Mohee R., "Evaluation of FTIR spectroscopy as a maturity index for herbicide-contaminated composts", *Int. J. Environment and Waste Management*, 9, (2012), p. 89-99
- 77. "The quality protocol for the production and use of quality compost from sourcesegregated biodegradable waste", Environmental Agency, Wrap