



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ**  
**ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου  
15773 Αθήνα

**Tel: 210 7723106**

**Fax: 210 7723285**

**Email: [mloiz@orfeas.chemeng.ntua.gr](mailto:mloiz@orfeas.chemeng.ntua.gr)**



Μαρία Λοϊζίδου

Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2006

## **A. Διενέργεια δειγματοληψιών, μετρήσεων και αναλύσεων σε ύδατα και υγρά απόβλητα**

### **1. Δειγματοληψίες**

#### **1.1 Γενικά**

Η λήψη δειγμάτων για τη διενέργεια μετρήσεων και αναλύσεων πρέπει να γίνεται με βάση πρότυπες μεθόδους, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η αντιπροσωπευτικότητα και εγκυρότητα των αποτελεσμάτων. Σκοπός της δειγματοληψίας είναι η συλλογή τμήματος από το προς εξέταση απόβλητο ή υδάτινο αποδέκτη, σε ποσότητα που να μη δυσχεραίνει τη μεταφορά του και επιπλέον να επαρκεί για όλες τις μετρήσεις και αναλύσεις που θα διεξαχθούν. Από τη στιγμή που ολοκληρώνεται η δειγματοληψία, η σύστασή του πρέπει να παραμένει σταθερή. Για το σκοπό αυτό, λαμβάνουν χώρα κατάλληλες διαδικασίες συντήρησης.

#### **1.2 Είδη Δειγμάτων**

Το είδος του δείγματος που λαμβάνεται εξαρτάται από τη μεταβλητότητα της ροής και της ποιότητας (σύστασης), την απαιτούμενη ακρίβεια και τη διαθεσιμότητα πόρων προκειμένου να διενεργούνται αναλυτικά προγράμματα αναλύσεων, (EPA, 1982 (B), APHA-AWWA-WEF, 1998).

#### **Στιγμιαία δείγματα (Grab samples)**

Τα δείγματα αυτά συλλέγονται από συγκεκριμένο σημείο και βάθος για μικρή χρονική περίοδο (δευτερόλεπτα ή λεπτά). Γενικά, κάθε δείγμα αντιπροσωπεύει τη σύνθεση του αποβλήτου στο σημείο από το οποίο λήφθηκε και τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή συλλογής του. Στις περιπτώσεις που το απόβλητο έχει σχετικά σταθερή σύσταση για ένα εκτεταμένο χρονικό διάστημα, τότε το στιγμιαίο δείγμα μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικό. Ωστόσο, στην πράξη δεν προτείνεται η συλλογή τέτοιων δειγμάτων, λόγω του γεγονότος ότι τα απόβλητα παρουσιάζουν χρονική διακύμανση ως προς τη σύστασή τους. Παρόλα αυτά, εάν είναι γνωστό ότι το υπό εξέταση απόβλητο παρουσιάζει ποιοτικές διακυμάνσεις με το χρόνο, τότε τα στιγμιαία δείγματα που συλλέγονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα και αναλύονται ξεχωριστά μπορούν να τεκμηριώσουν το εύρος, τη συχνότητα, και τη διάρκεια των διακυμάνσεων. Για το λόγο αυτό τα χρονικά διαστήματα επιλέγονται με βάση την

αναμενόμενη συχνότητα των αλλαγών και μπορούν να κυμαίνονται από 5 λεπτά μέχρι και 1 ώρα ή περισσότερο.

### **Σύνθετα δείγματα (composite samples)**

Τα σύνθετα δείγματα αποτελούν έναν πιο αντιπροσωπευτικό τρόπο δειγματοληψίας στις περιπτώσεις που οι προς μέτρηση παράμετροι διαφοροποιούνται χρονικά και τοπικά. Τα σύνθετα δείγματα μπορούν να ληφθούν με την ανάμιξη πολλών στιγμιαίων δειγμάτων ή με τη χρήση ειδικά σχεδιασμένων αυτόματων δειγματοληπτών. Διαδοχικά σύνθετα δείγματα λαμβάνονται με την άντληση συνεχών σταθερών δειγμάτων ή με την ανάμιξη ίσων όγκων που συλλέχθηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα δείγματα λαμβάνονται είτε με συνεχή άντληση σε ρυθμό ανάλογο της ροής, είτε με ανάμιξη ίσων όγκων που συλλέχθηκαν σε χρονικά διαστήματα αντιστρόφως ανάλογα με τον όγκο της ροής, είτε με ανάμιξη όγκων ανάλογων της ροής δειγμάτων, που συλλέχθηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις, λαμβάνονται ξεχωριστά δείγματα σε φιάλη με μεγάλο στόμιο κάθε ώρα (σε μερικές περιπτώσεις κάθε μισή ώρα ή και 5 λεπτά) και αναμιγνύονται στο τέλος της δειγματοληψίας ή ενώνονται στην ίδια φιάλη κατά τη συλλογή.

Το μειωμένο κόστος για την ανάλυση πολλών δειγμάτων, τα αντιπροσωπευτικότερα δείγματα ετερογενών μιγμάτων και τα μεγαλύτερα σε ποσότητα δείγματα όταν το σύνολο των δειγμάτων που λαμβάνονται είναι περιορισμένο, είναι μερικά από τα πλεονεκτήματα της λήψης σύνθετων δειγμάτων. Αντίθετα, μερικά από τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η μη ύπαρξη δυνατότητας καταγραφής των χρονικών μεταβολών και του εύρους των προσδιοριζόμενων παραμέτρων, το ενδεχόμενο αραίωσης των προσδιοριζόμενων συστατικών σε επίπεδα κάτω των ορίων ανίχνευσης κ.λπ.

### **Ενοποιημένα δείγματα (Integrated, discharge-weighted, samples)**

Για συγκεκριμένους σκοπούς, οι απαιτούμενες πληροφορίες παρέχονται καλύτερα με την ανάλυση μιγμάτων από στιγμιαία δείγματα, τα οποία έχουν συλλεχθεί από διαφορετικά σημεία ταυτόχρονα.

Τέτοιου είδους δείγματα λαμβάνονται για την εξέταση της ποιότητας υδάτων από ποτάμια ή ρέματα όπου η σύνθεση των δειγμάτων ποικίλει κατά μήκος, πλάτος και βάθος. Ωστόσο, για τη λήψη τέτοιων δειγμάτων είναι απαραίτητη η γνώση του όγκου, της κίνησης και της σύνθεσης των διαφόρων μερών του υδάτινου πόρου που εξετάζεται.

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία (91/271/ΕΟΚ, Παράρτημα Ι, Δ) για τα αστικά λύματα, απαιτείται η συλλογή εικοσιτετράωρων δειγμάτων τα οποία συλλέγονται από το ίδιο, σαφώς καθορισμένο σημείο της εξόδου και, εφόσον χρειάζεται, της εισόδου του σταθμού επεξεργασίας, έτσι ώστε να ελέγχεται κατά πόσον τα εξερχόμενα λύματα πληρούν τις απαιτήσεις απόρριψης που ορίζονται από την νομοθεσία.

### **1.3 Τρόπος Δειματοληψίας**

Τα δείγματα μπορεί να συλλέγονται δια χειρός (manually) ή με αυτόματους δειματολήπτες. Ωστόσο, όποιος τρόπος και τεχνική και αν εφαρμόζεται, η επιτυχία της δειματοληψίας σχετίζεται άμεσα με την εμπειρία του προσωπικού που τη διενεργεί (ΑΡΗΑ-ΑWWA-WEF, 1998, ΕΡΑ, 1982(B))

#### **Χειροκίνητος δειματολήπτης**

Αυτός ο τρόπος λήψης δειγμάτων έχει τις λιγότερες απαιτήσεις σε συσκευές αλλά μπορεί να είναι δαπανηρός και χρονοβόρος για μεγάλα προγράμματα δειματοληψιών ενώ παράλληλα απαιτείται ειδικά εκπαιδευμένο προσωπικό.

#### **Αυτόματος δειματολήπτης**

Αυτόματοι δειματολήπτες χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο, καθώς δείχνουν ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα σε θέματα κόστους, μεταβλητότητας, και αξιοπιστίας, ενώ παράλληλα έχουν προηγμένες δυνατότητες.

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των δύο παραπάνω τρόπων δειματοληψίας παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αυτόματης και δια χειρός δειγματοληψίας**

<b>Τύπος</b>	<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
<b>Χειροκίνητος δειγματολήπτης</b>	Χαμηλό κόστος επένδυσης	Πιθανότητα αυξημένων διακυμάνσεων λόγω κακού χειρισμού
	Εφαρμόζεται σε μεγάλο εύρος περιπτώσεων και σε ασυνήθεις συνθήκες	Ανακολουθία στη συλλογή
	Δεν χρειάζεται συντήρηση	Υψηλό εργατικό κόστος
	Μπορεί να συλλέξει επιπλέον δείγματα σε μικρό χρόνο αν αυτό είναι απαραίτητο	
<b>Αυτόματος δειγματολήπτης</b>	Αντιπροσωπευτικά δείγματα	Ανάγκες συντήρησης και καθαρισμού. Επιρρεπής στο φράξιμο από την παρουσία στερεών
	Πιθανότητα μειωμένων διακυμάνσεων λόγω κακού χειρισμού	Περιορισμένος σε μέγεθος βάσει των γενικών προδιαγραφών
	Ελάχιστες ανάγκες σε προσωπικό για τη δειγματοληψία	
	Έχει τη δυνατότητα να συλλέγει πολλαπλά δείγματα	

Γενικά, ο αυτόματος δειγματολήπτης θεωρείται πιο αποτελεσματικός και για την επιλογή του πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα:

- Η μεταβλητότητα των χαρακτηριστικών των αποβλήτων με την πάροδο του χρόνου
- Η μεταβλητότητα του ρυθμού ροής
- Το ειδικό βάρος του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων στερεών

Επίσης, πρέπει να εξασφαλίζεται ότι το υλικό κατασκευής του δειγματολήπτη δεν ρυπαίνει το δείγμα. Για παράδειγμα, κάποια πλαστικά συστατικά του υλικού κατασκευής μπορεί να μην είναι συμβατά με συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις που περιέχονται το δείγμα.

Ακόμη, κρίνεται απαραίτητο να υπάρχει αντιστοιχία ανάμεσα στον αριθμό δειγματοληψιών και της εκάστοτε εισροής αποβλήτου στο δειγματολήπτη, έτσι ώστε ο συνολικός όγκος που θα συλλεχθεί (στις περιπτώσεις σύνθετου δείγματος) να είναι συμβατός με τη χωρητικότητα του δειγματολήπτη. Όσον αφορά τη χωρητικότητά του πρέπει να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζεται η λήψη ικανού όγκου αποβλήτου για τη διεξαγωγή των αναλύσεων.

## **2. Όγκος Δειγμάτων - Δοχεία Συλλογής - Μεταφορά Δειγμάτων και Συντήρηση Δειγμάτων**

Ο όγκος του δείγματος που συλλέγεται πρέπει να είναι επαρκής για τη διενέργεια των χημικών αναλύσεων, λαμβάνοντας υπόψη και την ποσότητα που θα απαιτηθεί για τις επαναλήψεις κάθε μέτρησης (εξασφάλιση επαναληψιμότητας των μετρήσεων).

Ο τύπος του δοχείου που φέρει το δείγμα είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Γενικά χρησιμοποιούνται είτε γυάλινα, είτε πλαστικά δοχεία, ανά περίπτωση. Για παράδειγμα, τα πυριτικά άλατα, το νάτριο και το βόριο μπορεί να εκπλυθούν από το μαλακό γυαλί όχι όμως από το πλαστικό. Επίσης ελάχιστες ποσότητες από μέταλλα ή άλλες ουσίες μπορεί να ροφηθούν στα τοιχώματα του γυάλινου υποδοχέα. Για το λόγο αυτό προτιμώνται οι υποδοχείς από σκληρό γυαλί. Για δείγματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται πλαστικοί υποδοχείς παρά μόνο αν είναι από πολυ-τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE).

Τα πώματα των δοχείων συλλογής μπορεί επίσης να δημιουργήσουν πρόβλημα. Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται πώματα με προστατευτικό κάλυμμα από χαρτί αλλά από μεταλλικό έλασμα ή PTFE . Ωστόσο στην περίπτωση δειγμάτων που συλλέγονται για ανάλυση μετάλλων, πρέπει να δίδεται ιδιαίτερη προσοχή γιατί τα μεταλλικά καλύμματα στα πώματα μπορεί να επιβαρύνουν το δείγμα με μέταλλα ή να αναπτυχθούν αντιδράσεις ανάμεσα στο μεταλλικό υλικό του καλύμματος και το διάλυμα του δείγματος εάν αυτό είναι όξινο ή αλκαλικό.

Τέλος σε ότι αφορά στο σχήμα των δοχείων συλλογής, ενδείκνυνται φιάλες με ευρύ στόμιο, δεδομένου ότι διευκολύνεται τόσο το γέμισμα όσο και το άδειασμα του δείγματος αποβλήτου από τη φιάλη.

Μετά τη συλλογή των δειγμάτων, ακολουθεί άμεση μεταφορά τους στο εργαστήριο όπου θα διεξαχθούν οι αναλύσεις. Για πολλές παραμέτρους είναι απαραίτητος ο άμεσος προσδιορισμός τους, ενώ για άλλες μπορεί να γίνει κατάλληλη αποθήκευση - συντήρηση του δείγματος και προσδιορισμός τους σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Ανάλογα με τη φύση του δείγματος, εφαρμόζονται τεχνικές συντήρησης που επιβραδύνουν τις χημικές και βιολογικές μεταβολές που υφίσταται το δείγμα από τη χρονική στιγμή της συλλογής του, εμποδίζοντας έτσι την αλλοίωση της σύστασης του.

Η άμεση ανάλυση των δειγμάτων θεωρείται ιδανική. Η αποθήκευση σε χαμηλή θερμοκρασία ( $4^{\circ}\text{C}$ ) είναι η πιο απλή τεχνική για συντήρηση του δείγματος μέχρι την μεταφορά τους στο εργαστήριο για την διεξαγωγή των αναλύσεων. Χρήση χημικών μέσων συντήρησης ενδείκνυται μόνο στην περίπτωση που αυτά δεν επηρεάζουν την αξιοπιστία της αναλυτικής μεθόδου που θα εφαρμοσθεί. Στην περίπτωση της συντήρησης με τον τρόπο αυτό, η προσθήκη των χημικών γίνεται αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Γενικά, οι μέθοδοι συντήρησης που χρησιμοποιούνται είναι περιορισμένες και σκοπεύουν κυρίως στην επιβράδυνση των βιολογικών δράσεων, της υδρόλυσης των χημικών ενώσεων και συμπλόκων καθώς και στη μείωση της πτητικότητας ορισμένων συστατικών του δείγματος. Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί παρατίθενται οι ενδεικνυόμενες μέθοδοι συντήρησης των δειγμάτων ανάλογα με την

υπό προσδιορισμό παράμετρο. Στον Πίνακα αυτό παρουσιάζεται, επίσης, το είδος του υλικού από το οποίο πρέπει να είναι κατασκευασμένο το δοχείο συλλογής και αποθήκευσης του δείγματος. Τέλος, δίνεται η ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα δείγματος που πρέπει να λαμβάνεται, ανάλογα με την προς μέτρηση παράμετρο.

**Πίνακας 2: Στοιχεία που αφορούν στη δειγματοληψία και συντήρηση δειγμάτων ανά εξεταζόμενη παράμετρο, (APHA-AWWA-WEF, 1998)**

Παράμετρος	Είδος Δοχείου Συλλογή	Ελάχιστος Όγκος Δείγματος ml	Αποθήκευση- Συντήρηση	Μέγιστος χρόνος αποθήκευση
Θερμοκρασία	Π, Γ		Άμεση μέτρηση	0,25h
Αλκαλικότητα	Π, Γ	200	Ψύξη	24h
pH	Π, Γ	50	άμεση μέτρηση	0,25h
BOD	Π, Γ	1000	Ψύξη	6h
COD	Π, Γ	100	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> για pH<2 / ψύξη	7d
Διαλυμένο Οξυγόνο (DO)	Γ	300	Άμεση μέτρηση	
TOC	Γ (B)	100	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ή HCl για pH<2	0,25h
Στερεά (ολικά, διαλυμένα, αιωρούμενα)	Π, Γ	200	Ψύξη	7d



Παράμετρος	Είδος Δοχείου Συλλογή	Ελάχιστος Όγκος Δείγματος ml	Αποθήκευση- Συντήρηση	Μέγιστος χρόνος αποθήκευση
Αμμωνιακά	Π, Γ	500	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> για pH<2 / ψύξη	7d
Νιτρώδη	Π, Γ	100	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη 40mg HgCl <sub>2</sub> /l δείγματος, ψύξη ή βαθιά ψύξη στους -20 <sup>o</sup> C (ανάλογα με τη συγκέντρωση)	
Νιτρικά	Π, Γ	100	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> για pH<2 /ψύξη	
Αζωτο Kjeldahl	Π, Γ	500	Ψύξη, Προσθήκη H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> για pH<2	7d
Φωσφορικά	Γ (έκπλυση με HNO <sub>3</sub> )	100	Για διαλυμένα φωσφορικά άμεση διήθηση/βαθιά ψύξη σε θερμοκρασία<-10 <sup>o</sup> C και/ή προσθήκη 40mg HgCl <sub>2</sub> /l δείγματος	
Χλωριούχα	Π, Γ	50	Δεν απαιτούνται ειδικές συνθήκες	
Λίπη και έλαια	Γ	1000	Προσθήκη HCl ή H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> μέχρι pH< 2, ψύξη	28d

Παράμετρος	Είδος Δοχείου Συλλογή	Ελάχιστος Όγκος Δείγματος ml	Αποθήκευση- Συντήρηση	Μέγιστος χρόνος αποθήκευση
<b>Μέταλλα</b>	Π, Γ (έκπλυση με	1000	Για διαλυμένα μέταλλα άμεση διήθηση/προσθήκη πυκνού HNO <sub>3</sub> για επίτευξη pH<2, ψύξη	28d
<b>Κολοβακτηρίδια (ολικά &amp; εντερικά)</b>	Π, Γ		Ψύξη, προσθήκη 0,008% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6ώρες
<b>Εντερικοί στρεπτόκοκκοι</b>	Π, Γ		Ψύξη, προσθήκη 0,008% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6ώρες

Π: Πλαστικό, Γ: Γυάλινο, Γ(B): Γυάλινο Βοροπυρρικό

Σημειώσεις: i) η ψύξη γίνεται σε θερμοκρασία  $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  σε σκοτεινό μέρος και εφαρμόζεται αμέσως μετά την δειγματοληψία και κατά τη μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο για ανάλυση, (ii) η άμεση μέτρηση πρέπει να λαμβάνει χώρα σε διάστημα 15min από το χρόνο δειγματοληψίας

### Αντιπροσωπευτικότητα των Δειγμάτων

Σημαντικός παράγοντας κατά τη διενέργεια της δειγματοληψίας είναι η λήψη δειγμάτων τέτοιων που να εξασφαλίζεται η αντιπροσωπευτικότητα της ποιότητας των αποβλήτων. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω:

- εξασφάλιση και επιβεβαίωση της καλής λειτουργίας του δειγματολήπτη
- διενέργεια δειγματοληψιών από έμπειρο προσωπικό (όπου είναι δυνατό να χρησιμοποιείται ο ελάχιστος αριθμός ατόμων)
- σωστή προετοιμασία για τη δειγματοληψία (έλεγχος και κατάλληλη συντήρηση του εξοπλισμού, καθαρότητα δοχείων συλλογής δειγμάτων, προμήθεια των κατάλληλων χημικών ουσιών για την συντήρηση των δειγμάτων).

### 3. Μέθοδοι Μέτρησης Παραμέτρων

Οι εργαστηριακές αναλύσεις για προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης δειγμάτων αποβλήτων υδάτων από φυσικούς αποδέκτες και η έκφραση των αντίστοιχων αποτελεσμάτων πρέπει να εκτελούνται με βάση πρότυπες μεθόδους όπως καθορίζονται από τις Κοινοτικές Οδηγίες, το Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (International Standardization Association - ISO) τον APHA-AWWA-WEF και εθνικούς Οργανισμούς Τυποποίησης. Με τον τρόπο αυτό, εξασφαλίζεται τόσο η αξιοπιστία όσο και η δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων που προκύπτουν.

Στον Πίνακα 3 που ακολουθεί δίνονται ενδεικτικές πρότυπες μέθοδοι που προτείνονται από τους παραπάνω οργανισμούς για τον προσδιορισμό των ρυπαντικών παραμέτρων. Επίσης περιγράφονται και πρότυπες μέθοδοι που είναι εγκεκριμένες από τον Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης (ΕΛΟΤ).

**Πίνακας 3: Πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού ρυπαντικών παραμέτρων**

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ		ΜΕΘΟΔΟΣ
Φυσικές	Θερμοκρασία	▪ Θερμομετρία
	pH	▪ Ηλεκτρομετρική
	Αγωγιμότητα στους 20 <sup>0</sup> C	▪ Ηλεκτρομετρική
Χημικές	BOD <sub>5</sub> , DO	▪ Μέθοδος προσδιορισμού διαλυμένου οξυγόνου πριν και μετά 5μερης επώασης. Προσθήκη παρεμποδιστή της νιτροποίησης
	COD	▪ Μέθοδος Διχρωμικού Καλίου
	TOC	▪ Μέθοδος Καύσης
	TSS	▪ Διήθηση δείγματος μέσω φίλτρου μεμβράνης των 0,45μm, ξήρανση σε θερμοκρασία 105 <sup>0</sup> C και ζύγιση. ▪ Φυγοκέντρωση δείγματος (επί 5 τουλάχιστον λεπτά, με μέση επιτάχυνση 2800-3200 g), ξήρανση σε θερμοκρασία 105 <sup>0</sup> C και ζύγιση.

Χλωριούχα	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ογκομετρικός προσδιορισμός</li> <li>▪ Ιοντική χρωματογραφία</li> </ul>
Νιτρώδη (N-NO <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης</li> </ul>
Νιτρικά (N-NO <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης</li> <li>▪ Ιοντική χρωματογραφία</li> </ul>
Αμμωνιακά (N-NH <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Απόσταξη και ογκομέτρηση</li> </ul>
Ολικό Άζωτο Kjeldahl (TKN)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Μέθοδος Kjeldahl</li> </ul>
Ολικός Φώσφορος, Φωσφορικά	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης</li> </ul>
Θειικά	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Θολομετρική μέθοδος</li> <li>▪ Ιοντική χρωματογραφία</li> </ul>
CN	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ογκομετρική μέθοδος</li> </ul>
Λίπη και έλαια	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Σταθμική μέθοδος</li> </ul>
<b>Μέταλλα</b>	
Νάτριο (Na)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης</li> </ul>
Βόριο (B)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης</li> </ul>
Υδράργυρος (Hg)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης χωρίς φλόγα</li> <li>▪ Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)</li> </ul>
Κάδμιο (Cd)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φ. Μ. Α. Α</li> <li>▪ Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)</li> </ul>
Χρώμιο (Cr)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φ. Μ. Α. Α</li> <li>▪ Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)</li> </ul>
Χαλκός (Cu)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φ. Μ. Α. Α</li> <li>▪ Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)</li> </ul>
Μόλυβδος (Pb)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φ. Μ. Α. Α</li> <li>▪ Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)</li> </ul>
Νικέλιο (Ni)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φ. Μ. Α. Α</li> <li>▪ Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)</li> </ul>

	Ψευδάργυρος (Zn)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Φ. Μ. Α. Α</li> <li>▪ Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)</li> </ul>
Μικροβιολογικές	Εντερικά Κολοβακτηριοειδή	<p>- Καλλιέργεια στους 44<sup>0</sup>C επί κατάλληλου ειδικού στερεού θρεπτικού υλικού (όπως άγαρ, λακτόζης με Endo-άγαρ με teepol 0,4%) με ή χωρίς διήθηση και καταμέτρηση των αποικιών. Τα δείγματα αραιώνονται ή κατά περίπτωση, συμπυκνώνονται έτσι ώστε να περιέχουν 10-100 αποικίες. Αν χρειαστεί γίνεται ταυτοποίηση με αεριοποίηση.</p> <p>- Μέθοδος αραιώσης με καλλιέργεια πάνω σε υγρά υποστρώματα μέσα σε 3 τουλάχιστον σωλήνες και σε 3 αραιώσεις. Οι σωλήνες που παρουσιάζουν θετική αντίδραση ανακαλλιεργούνται σε ειδικό θρεπτικό υλικό για επιβεβαίωση. Μέτρηση των αποικιών σύμφωνα με τον πιο πιθανό αριθμό. Επώση σε θερμοκρασία 44±0,5<sup>0</sup>C.</p>

	Ολικά Κολοβακτηριοειδή	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Καλλιέργεια στους 37<sup>0</sup>C επί καταλλήλου ειδικού στερεού θρεπτικού υλικού (όπως άγαρ, λακτόζης με Endo-άγαρ με teepol 0,4%) με ή χωρίς διήθηση και καταμέτρηση των αποικιών. Τα δείγματα αραιώνονται ή κατά περίπτωση, συμπυκνώνονται έτσι ώστε να περιέχουν 10-100 αποικίες. Αν χρειαστεί γίνεται ταυτοποίηση με αεριοποίηση.</li> <li>- Μέθοδος αραιώσης με καλλιέργεια πάνω σε υγρά υποστρώματα μέσα σε 3 τουλάχιστον σωλήνες και σε 3 αραιώσεις. Οι σωλήνες που παρουσιάζουν θετική αντίδραση ανακαλλιεργούνται σε ειδικό θρεπτικό υλικό για επιβεβαίωση. Μέτρηση των αποικιών σύμφωνα με τον πιο πιθανό αριθμό. Επώαση σε θερμοκρασία 37±1<sup>0</sup>C.</li> </ul>
	Στρεπτόκοκκοι κοπράνων Εντερόκοκκοι	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Καλλιέργεια στους 37<sup>0</sup>C επί κατάλληλου ειδικού στερεού θρεπτικού υλικού (αζίδιο του νατρίου) με ή χωρίς διήθηση και καταμέτρηση των αποικιών</li> <li>- Μέθοδος αραιώσης σε ζυμό με αζίδιο του νατρίου (Litsky). Μέτρηση των αποικιών σύμφωνα με τον πιο πιθανό αριθμό.</li> </ul>
	Σαλμονέλες	- Διήθηση από μεμβράνες
<b>Τοξικότητα και γονοτοξικότητα</b>		- Microtox, Mutatox, Algaltoxtest, Daphtoxkit

(Πηγή: EPA, 1982 (A), APHA-AWWA-WEF, 1998, ΕΛΟΤ)

Τονίζεται ότι κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων μπορούν να υπάρξουν παρεμβολές από ουσίες οι οποίες βρίσκονται στο δείγμα. Οι παρεμβολές αυτές οδηγούν σε αποτελέσματα μη αντιπροσωπευτικά και οφείλονται κυρίως στα εξής:

- Μια ουσία αντιδρά με τον ίδιο τρόπο με το υπό εξέταση συστατικό, δίνοντας μεγαλύτερες τιμές στα αποτελέσματα.
- Μια ουσία αντιδρά με την προς μέτρηση ουσία δίνοντας χαμηλές τιμές συγκέντρωσης στα αποτελέσματα.
- Μια ουσία μπορεί να συνδυασθεί με το αναλυτικό αντιδραστήριο εμποδίζοντας το να αντιδράσει με την προς μέτρηση ουσία.

Οι παρεμβολές μπορεί να αντιμετωπισθούν με τους εξής τρόπους :

- Απομάκρυνση της ουσίας που παρεμβάλλεται με φυσικές μεθόδους.
- Ρύθμιση του pH έτσι ώστε να αντιδρά μόνο η υπό εξέταση ουσία.
- Το δείγμα είναι δυνατόν να οξειδωθεί ή να αναχθεί έτσι ώστε η ουσία που παρεμβάλλεται να μετατραπεί σε ανενεργή και να μην επηρεάσει τη μέθοδο που θα εφαρμοσθεί.
- Προσθήκη κατάλληλου μέσου που δεσμεύει την ουσία που παρεμβάλλεται.
- Συνδυασμός των παραπάνω περιπτώσεων.

Στα αντίστοιχα εγχειρίδια, για κάθε μια από τις προαναφερθείσες πρότυπες μεθόδους προσδιορισμού των ρυπαντικών παραμέτρων, γίνεται αναφορά στις ενδεχόμενες παρεμβολές και δίνονται οι απαραίτητες πληροφορίες για την αντιμετώπιση τους.

Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή της μεθόδου μέσα από τις προτεινόμενες πρέπει να γίνεται με βάση τα εξής:

- αναμενόμενο εύρος συγκέντρωσης της προς μέτρηση ρυπαντικής παραμέτρου, το οποίο πρέπει να καλύπτει τα όρια απόρριψης των βιομηχανικών μονάδων στο αποχετευτικό δίκτυο και τα όρια απόρριψης των μονάδων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, όπως αυτά ορίζονται από τη νομοθεσία
- ελαχιστοποίηση των πιθανών παρεμβολών και αλληλοεπιδράσεων από ουσίες που συνυπάρχουν στο απόβλητο με την προς μέτρηση ουσία

#### **4. Έλεγχος ποιότητας μετρήσεων (Quality Control-QC)**

Προκειμένου να εξασφαλισθεί η αντιπροσωπευτικότητα των μετρήσεων και αναλύσεων πρέπει να ακολουθούνται πρότυπες διαδικασίες, όπως αυτές που περιγράφονται στη συνέχεια:

1. Προσδιορισμός των παραμέτρων σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους όπως καθορίζονται από την Κοινοτική και εθνική νομοθεσία
2. Προσδιορισμός παραμέτρων με βάση πιστοποιημένα εγχειρίδια διενέργειας μετρήσεων και αναλύσεων όπως το εγχειρίδιο «Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA – AWWA – WEF, 20<sup>th</sup> Edition, 1998)» και τα εγχειρίδια εθνικών Οργανισμών Τυποποίησης (π.χ. ΕΛΟΤ για την Ελλάδα)
3. Υιοθέτηση των διαδικασιών που προτείνονται από τον Διεθνή Οργανισμό Πιστοποίησης (International Standardization Association – ISO και ειδικότερα:

**Χημικές παράμετροι (Chemical parameters):**

ISO 5814 (1990): Determination of dissolved oxygen

ISO 5815-1 (2003): Determination of BOD (dilution and seeding method)

ISO 5815-2 (2003): Determination of BOD (method for undiluted samples)

ISO 5961 (1994): Determination of Cadmium

ISO 6058 (1984): Determination of Calcium

ISO 6059 (1984): Determination of the sum of Calcium and Magnesium

ISO 6060 (1989): Determination of COD

ISO 6332 (1988): Determination of Iron

ISO 6333 (1986): Determination of Manganese

ISO 6439 (1990): Determination of Phenols

ISO 6703-1 (1984): Determination of Cyanide

ISO 6777 (1984): Determination of Nitrite

ISO 6778 (1984): Determination of Ammonium (Potentiometric method)

ISO 7150 – 1 (1984): Determination of Ammonium (Manual spectrometric method)

ISO 7150-2 (1986): Determination of Ammonium (Automated spectrometric method)

ISO 5664 (1984): Determination of ammonium (distillation and titration method)

ISO 6878 (2004): Determination of Phosphorous

ISO 7393-1 (1985/Cor 1: 2001): Determination of free chlorine and total chlorine (titrimetric method)



ISO 7393-2 (1985): Determination of free chlorine and total chlorine (colometric method)

ISO 7393-3 (1990): Determination of free chlorine and total chlorine (iodometric titration method)

ISO 7875 –1 (1996): Determination of surfactants

ISO 7890-1 (1986): Determination of Nitrate (dimethylphenol spectrometric method)

ISO 7890-2 (1986): Determination of Nitrate (fluorophenol spectrometric method)

ISO 7980 (1986): Determination of Calcium and Magnesium

ISO 8245 (1999): Guidelines for the determination of TOC and DOC

ISO 8288 (1986): Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead

ISO 9174 (1998): Determination of chromium

ISO 9297 (1989): Determination of chloride

ISO 9963-1 (1994): Determination of alkalinity (total and composite alkalinity)

ISO 9963-2 (1994): Determination of alkalinity (carbonate alkalinity)

ISO 9964 (1993): Determination of sodium and potassium

ISO 10359-1 (1992): Determination of fluoride

ISO 10523 (1994): Determination of pH

ISO 10530 (1992): Determination of sulfide

ISO 10566 (1992): Determination of aluminium

ISO 11083 (1994): Determination of chromium (VI)

ISO 13395 (1996): Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both

#### **Φυσικές παράμετροι (Physical parameters):**

ISO 7887 (1994): Determination of colour

ISO 7888 (1985): Determination of electrical conductivity

ISO 11923 (1997): Determination of suspended solids

#### **Βιολογικές παράμετροι (Biological parameters):**

ISO 6222 (1999): Enumeration of culturable microorganisms

ISO 6340 (1995): Detection and enumeration of salmonella

ISO 7704 (1985): Evaluation of membrane filters used for microbiological analyses

ISO 7899 –2 (2000): Detection and enumeration of intestinal enterococci

ISO 9308-1 (2000): Detection and enumeration of Escherichia coli and coliform bacteria (membrane filtration method)

ISO 9308-2 (2000): Detection and enumeration of Escherichia coli and coliform bacteria (multiple tube method)

## **B. Ποιότητα και ρύπανση υδάτων**

### **1. Εισαγωγή**

Η ποιότητα των υδάτων επιβαρύνεται δυσμενώς από τη διοχέτευση σε αυτά ουσιών ανόργανης και οργανικής προέλευσης. Η διοχέτευση των ουσιών γίνεται είτε μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (ανεξέλεγκτη ή ημι-ελεγχόμενη απόρριψη αποβλήτων) είτε με φυσικές διεργασίες (π.χ. επιφανειακή απορροή υδάτων στα οποία εκχυλίζονται ή διαλύονται ρυπαντικά συστατικά, χημικές αντιδράσεις και έκπλυση νερού σε κατασκευαστικά υλικά με αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση μετάλλων σε αυτό, διαβρωτική δράση του νερού σε μεταλλικές κατασκευές κ.λπ.).

Η επιβάρυνση της ποιότητας των υδάτων εξαρτάται από μια μεγάλη ποικιλία ρύπων και μπορεί να επιφέρει τις εξής κατηγορίες επιπτώσεων:

- Οικολογικές: όταν οι ρύποι προκαλούν δυσμενείς διαταραχές στη λειτουργία των υδατικών οικοσυστημάτων
- Αισθητικές: όταν η ρύπανση γίνεται αιτία για την ανάπτυξη δυσάρεστων οσμών, χρωματισμού και θολότητας του υδάτινου αποδέκτη
- Υγιεινολογικές: όταν το νερό γίνεται φορέας παθογένειας και τοξικότητας για τον άνθρωπο και τα ζώα που χρησιμοποιούν είτε το ίδιο για πόση είτε τους υδρόβιους οργανισμούς για τροφή

Στη συνέχεια, δίδονται οι κύριες παράμετροι που εξετάζονται προκειμένου να προσδιορισθεί η ποιότητα και ο βαθμός ρύπανσης των υδάτων.

## **2. Φυσικές παράμετροι**

### **2.1 pH**

Ο συνήθης τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου γίνεται με τον προσδιορισμό της τιμής του pH, που ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των υδρογονοϊόντων, δηλαδή  $\text{pH} = -\log_{10} (\text{H}^+)$ . Το pH μετράται σε κλίμακα από 0 – 14, με ουδέτερο σημείο την τιμή 7, όπου τα ιόντα υδρογόνου και υδροξυλίου βρίσκονται σε ίσες συγκεντρώσεις. Ύδατα με τιμές pH μικρότερες από 7 ορίζονται ως όξινα και με τιμές μεγαλύτερες από 7, ως αλκαλικά. Η τιμή του pH στα ύδατα: ι. είναι σε άμεση συνάρτηση με το είδος των χημικών ουσιών που περιέχονται σε αυτά, ιι. ρυθμίζει τους μηχανισμούς των αντιδράσεων και ιιι. επιταχύνει ή παρεμποδίζει τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Έντονα όξινα ή αλκαλικά ύδατα και απόβλητα δημιουργούν προβλήματα κατά την επεξεργασία και πρέπει να γίνεται ρύθμιση του pH στα επιθυμητά ανά περίπτωση όρια (π.χ. οι βιολογική επεξεργασία πρέπει να γίνεται σε τιμές pH που κυμαίνονται στην ουδέτερη περιοχή, μεταξύ 6 – 8).

### **2.2 Χρώμα**

Για να είναι το νερό αισθητικά ευχάριστο θα πρέπει να είναι πρακτικώς απαλλαγμένο από χρώμα. Επιπλέον, ο χρωματισμός των υδάτων εμποδίζει την διέλευση του φωτός και επομένως τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης των αυτότροφων οργανισμών.

Η μέτρηση του χρώματος στα ύδατα πραγματοποιείται μετά την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων και της θολότητας, μετά από κατάλληλη διήθηση. Στις περιπτώσεις που η μέτρηση γίνεται σε ύδατα που δεν έχουν υποστεί διήθηση, τότε η μέτρηση αφορά στον προσδιορισμό του φαινομενικού χρώματος.

Η εμφάνιση χρώματος στα ύδατα και τα υγρά απόβλητα είναι αποτέλεσμα της παρουσίας μεταλλικών αλάτων, οργανικών ενώσεων και άλλων διαλυτών κολλοειδών στερεών και έμμεσος δείκτης του βαθμού ρύπανσής τους και καθιστά τα ύδατα ακατάλληλα για πόση αλλά και για άλλες χρήσεις (βιομηχανία, ιχθυοκαλλιέργεια κ.λπ.).

### **2.3 Οσμμή**

Η οσμή του νερού οφείλεται σε πτητικές ενώσεις που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα της αποδόμησης της οργανικής ύλης, της παρουσίας αλγών, προϊόντων διάβρωσης μετάλλων και χημικών βιομηχανικής και γεωργικής προέλευσης.

#### **2.4 Διαλυμένο οξυγόνο**

Το διαλυμένο οξυγόνο διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο για τα υδατικά οικοσυστήματα. Μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου σε επίπεδα μικρότερα από την τιμή κορεσμού οδηγεί σε αποδόμηση της οργανικής ύλης και νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου. Τα αστικά λύματα όπως και συγκεκριμένες κατηγορίες υγρών βιομηχανικών αποβλήτων περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου, αμμωνιακού και οργανικού αζώτου. Η μη αποτελεσματική επεξεργασία τους πριν την τελική τους διάθεση, οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση των συγκεντρώσεων των ενώσεων αυτών στα φυσικά ύδατα όπου λαμβάνουν χώρα οι εξής διεργασίες: Το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνιακά ιόντα τα οποία είναι άμεσα διαθέσιμα για νιτροποίηση (μετατροπή σε νιτρικά). Η διαδικασία αυτή απαιτεί την κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων διαλυμένου οξυγόνου. Επίσης, το άζωτο και ο φώσφορος που περιέχονται στα λύματα, ως θρεπτικά συστατικά, ενεργοποιούν την παραγωγή νέας ζωντανής οργανικής ύλης στον υδάτινο αποδέκτη η οποία μετά την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής της αποσυντίθεται καταναλώνοντας διαλυμένο οξυγόνο.

Επομένως, η μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στα ύδατα είναι δείκτης της ρυπαντικής επιβάρυνσης που έχει επέλθει σε αυτά. Λόγω κυρίως της παρουσίας οργανικών ενώσεων και ενώσεων του αζώτου.

Ο βαθμός ελάττωσης της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου εξαρτάται επίσης από την υφιστάμενη σχέση των ρυθμών αποξυγόνωσης και οξυγόνωσης του συγκεκριμένου οικοσυστήματος (συχνά η αναπλήρωση του οξυγόνου γίνεται μόνο από εισρέουσες μάζες νερού πλουσιότερες σε διαλυμένο οξυγόνο). Σύμφωνα με τις κατευθύνσεις της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας, η ενδεικνυόμενη ελάχιστη μέση τιμή διαλυμένου οξυγόνου για τη διαβίωση σαλμονίδων πρέπει να είναι τα 9 mg/l και η οριακή ελάχιστη τιμή τα 7 mg/l, ενώ για τις κυπρινίδες 7 mg/l και 5 mg/l, αντίστοιχα. Για οικοσυστήματα καλλιέργειας οστρακοειδών η ελάχιστη συγκέντρωση στο 95 % του χρόνου πρέπει να είναι ίση με 70% της τιμής κορεσμού, ενώ για περιοχές

κολύμβησης συνιστάται ελάχιστη τιμή στο 90% του χρόνου ίση με τα 80% της τιμής κορεσμού.

## **2.5 Στερεά**

Τα στερεά που απαντώνται στα ύδατα μπορούν να ταξινομηθούν σε επιμέρους κατηγορίες όπως αιωρούμενα, διαλυμένα, ολικά, καθιζάνοντα κ.λπ.

### **Αιωρούμενα στερεά**

Τα αιωρούμενα στερεά (λεπτομερή σωματίδια και κολλοειδή) είναι ανόργανης ή οργανικής φύσης και έχουν είτε φυσική προέλευση είτε προέρχονται από τη χρήση του νερού από τον άνθρωπο. Η παρουσία τους στα ύδατα οδηγεί στη δημιουργία θολότητας η οποία εκτρέπει ή απορροφά το ηλιακό φως. Ως συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι πέρα από την αισθητική υποβάθμιση του νερού, η παρεμπόδιση της διέλευσης του ηλιακού φωτός και ο περιορισμός των διαδικασιών φωτοσύνθεσης και παραγωγής του φυτοπλαγκτόν. Ακόμη, τα αιωρούμενα στερεά μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς την ανάπτυξη των υδρόβιων οργανισμών και να παρέχουν προστασία στους παθογόνους μικροοργανισμούς έναντι των διαδικασιών καταστροφής τους. Επιπλέον, τα αιωρούμενα στερεά επηρεάζουν τη μεταφορά συστατικών, όπως του οξυγόνου, μεταξύ ατμόσφαιρας και νερού. Η παράμετρος των αιωρούμενων στερεών είναι σημαντική στη διαχείριση των υγρών αποβλήτων, αφού αποτελεί μέτρο ελέγχου του βαθμού απόδοσης των μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

### **Διαλυμένα στερεά**

Τα διαλυμένα στερεά οφείλονται στην παρουσία κυρίως ευδιάλυτων ανόργανων αλάτων όπως χλωριούχα, θειικά, νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνιακά κ.λπ. Η προέλευσή τους είναι είτε φυσική είτε οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Μερικοί κανονισμοί πόσιμου νερού συνιστούν ή επιβάλλουν ανώτατο όριο για την ολική συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών, όμως τα προβλήματα που δημιουργούν τα στερεά αυτά οφείλονται περισσότερο στα ειδικά χημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων που τα αποτελούν παρά στην ολική συγκέντρωσή τους.

### **Καθιζάνοντα στερεά**

Τα καθιζάνοντα στερεά σχηματίζουν πυθμενική ιλύ η οποία μπορεί να δημιουργήσει δυσμενείς επιπτώσεις για τους πληθυσμούς των ασπόνδυλων οργανισμών και να φράξει πυθμενικά στρώματα χαλικιού όπου τα ψάρια αποθέτουν τα αυγά τους. Επίσης, τα στερεά αυτά όταν υπάρχουν στο αρδευτικό νερό, αποτίθενται στις δεξαμενές και τους αγωγούς, φράσσουν το επιφανειακό στρώμα του εδάφους εμποδίζοντας έτσι την διείσδυση του νερού και του ατμοσφαιρικού αέρα και μπορούν να σχηματίζουν επιστρώματα στα φύλλα των φυτών, γεγονός που εμποδίζει τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης.

### **Ολικά στερεά**

Το σύνολο των στερεών που υπάρχουν στα ύδατα (αιωρούμενα, διαλυμένα, καθιζάνοντα) αποτελούν τα ολικά στερεά, η μέτρηση των οποίων παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο επιβάρυνσης που έχει υποστεί ο υδατικός αποδέκτης.

## **3. Χημικές παράμετροι**

### **3.1 Οργανικές παράμετροι**

Ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων εμφανίζεται στα ύδατα και τα απόβλητα. Η διοχέτευσή τους στους φυσικούς αποδέκτες προκαλεί σημαντικά προβλήματα ρύπανσης, αφού δεσμεύουν το οξυγόνο και δημιουργούν ανοξικές συνθήκες. Ακόμη, σε συνδυασμό με την ύπαρξη θρεπτικών συστατικών συντελούν στην επικράτηση αναερόβιων συνθηκών που συνεπάγεται τη θανάτωση των υδρόβιων οργανισμών.

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός κάθε οργανικής ένωσης ξεχωριστά είναι δύσκολος και ιδιαίτερα δαπανηρός, λόγω της ύπαρξης μεγάλου αριθμού οργανικών συστατικών. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ο προσδιορισμός τριών παραμέτρων οι οποίες μπορούν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το είδος και το επίπεδο του οργανικού φορτίου στα ύδατα και τα απόβλητα. Συγκεκριμένα:

#### **3.1.1 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο**

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD), αποτελεί την παράμετρο που προσδιορίζει έμμεσα το οργανικό φορτίο το οποίο μπορεί να διασπασθεί από πληθυσμούς μικροοργανισμών που υπάρχουν στα ύδατα και τα απόβλητα (προσδιορίζεται το οξυγόνο που απαιτείται για τη διάσπαση του δυνητικά βιοαποδομήσιμου κλάσματος του συνολικού οργανικού φορτίου, με τη βοήθεια των μικροοργανισμών, BOD<sub>u</sub>). Δεδομένου ότι η βιοχημική αποδόμηση είναι βραδεία διαδικασία η οποία ολοκληρώνεται σε μεγάλα χρονικά διαστήματα, μετράται συνήθως το οξυγόνο που καταναλώνεται εντός των πρώτων πέντε ημερών από την έναρξή της (προσδιορισμός του BOD<sub>5</sub>).

Το BOD<sub>5</sub> αποτελεί βασική παράμετρο για το σχεδιασμό και έλεγχο της λειτουργίας μονάδων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ενώ το BOD<sub>u</sub> χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του βαθμού αποξυγόνωσης (μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου) των υδατικών αποδεκτών.

### **3.1.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο**

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD) είναι η παράμετρος που προσδιορίζει έμμεσα το συνολικό οργανικό φορτίο που υπάρχει στα ύδατα ή τα απόβλητα (βιοαποδομήσιμο και μη). Συγκεκριμένα, προσδιορίζει το οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη διάσπαση-οξειδωση του συνολικού οργανικού φορτίου προς νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Η οξείδωση πραγματοποιείται με ισχυρά οξειδωτικά μέσα, υπό όξινες συνθήκες και λόγω του γεγονότος ότι ορισμένες οργανικές ενώσεις είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στις διαδικασίες πλήρους οξειδωσής τους (π.χ. αρωματικές ενώσεις), η διεργασία αναπτύσσεται παρουσία καταλύτη. Το COD αποτελεί επίσης βασική παράμετρο για το σχεδιασμό και έλεγχο της λειτουργίας μονάδων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

### **3.1.3 Ολικός Οργανικός Άνθρακας**

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) είναι παράμετρος άμεσης μέτρησης του συνολικού οργανικού άνθρακα που περιέχεται στα ύδατα και τα απόβλητα, ανεξάρτητα από το είδος των ενώσεων στις οποίες περιέχεται. Ως εκ τούτου παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα και το επίπεδο ρύπανσης των υδάτων ως προς την παρουσία οργανικών συστατικών.

### 3.1.4 Λόγος BOD/COD

Σε πολλές περιπτώσεις, η μεμονωμένη μέτρηση των παραμέτρων BOD και COD δεν παρέχει όλες τις απαιτούμενες πληροφορίες σχετικά με το είδος του οργανικού ρυπαντικού φορτίου των υδάτων και των αποβλήτων. Για το λόγο αυτό προσδιορίζεται επιπλέον, η τιμή του λόγου BOD/COD, έτσι ώστε να εξαχθούν συμπληρωματικά στοιχεία τα οποία θα βοηθήσουν στην επιλογή της πιο κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη τιμή του λόγου BOD/COD είναι ίση με 1 και αφορά στις περιπτώσεις που το σύνολο του οργανικού φορτίου είναι βιοαποδομήσιμο. Τιμές του λόγου αυτού πλησίον της μονάδας δείχνουν ότι το απόβλητο μπορεί να υποστεί με επιτυχία βιολογική επεξεργασία, ενώ αντίθετα, όταν οι τιμές είναι πολύ μικρές, τότε δεν ενδείκνυται η εφαρμογή βιολογικής επεξεργασίας.

### 3.2 Σκληρότητα

Η σκληρότητα του νερού αποτελεί την παράμετρο προσδιορισμού της συγκέντρωσης κυρίως των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου και είναι συνάρτηση της φύσης και της σύστασης των γεωλογικών σχηματισμών με τους οποίους έχει έρθει σε επαφή το νερό κατά την κίνησή του. Ανάλογα με τη μορφή στην οποία βρίσκονται τα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου, η σκληρότητα του νερού διακρίνεται σε παροδική και μόνιμη.

Η παροδική σκληρότητα οφείλεται στην παρουσία ευδιάλυτων ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου και αίρεται με το βρασμό του νερού, αφού κατά τη διεργασία αυτή, τα διαλυμένα όξινα ανθρακικά άλατα των δύο μετάλλων καταβυθίζονται ως αδιάλυτα ανθρακικά άλατα, με παράλληλη αποδέσμευση διοξειδίου του άνθρακα, κατά τις αντιδράσεις:



Η μόνιμη σκληρότητα οφείλεται στην παρουσία χλωριούχων και θειικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου και δεν αίρεται με το βρασμό, αφού κατά τη διεργασία αυτή δεν είναι δυνατόν να καταβυθισθούν τα αντίστοιχα άλατα των δύο μετάλλων.



Το σύνολο της παροδικής και μόνιμης σκληρότητας αποτελεί την ολική σκληρότητα του νερού. Η τιμή της σκληρότητας εκφράζεται σε:

- ppm (μέρη διαλυμένης ουσίας ανά εκατομμύριο μερών του διαλύματος) ισοδύναμης ποσότητας  $\text{CaCO}_3$ , δηλαδή σε  $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$  νερού
- ειδικές μονάδες μέτρησης που καλούνται σκληρομετρικοί βαθμοί που ορίζονται ως εξής:

ι. γερμανικός βαθμός σκληρότητας ( $1 \text{ d}^0$ ): αντιπροσωπεύει  $10 \text{ mg CaO}/\text{l}$  νερού

ιι. γαλλικός βαθμός σκληρότητας ( $1 \text{ f}^0$ ): αντιπροσωπεύει  $10 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$  νερού

Νερό με βαθμούς σκληρότητας από 30 – 50, θεωρείται σκληρό και χρησιμοποιείται ως πόσιμο μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις, ενώ είναι ακατάλληλο για πλύσιμο με χρήση των κοινών σαπουνιών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα διαλυμένα όξινα ανθρακικά ή θειικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα με τα οργανικά ανιόντα των λιπαρών οξέων που περιέχονται στα κοινά σαπουνία (παλμιτικού, στεατικού και ελαϊκού), με αποτέλεσμα την αναστολή της απορρυπαντικής τους δράσης. Επίσης, το σκληρό νερό είναι ακατάλληλο για την τροφοδοσία ατμολεβήτων, θερμαντικών σωμάτων και σωλήνων μεταφοράς θερμού νερού επειδή κατά τη θέρμανση αποτίθενται στα τοιχώματα τους ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου. Για τους λόγους αυτούς επιβάλλεται ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού και όπου είναι απαραίτητο να λαμβάνονται μέτρα **για την αποσκλήρυνσή του**.

### 3.3 Νιτρικά – νιτρώδη – αμμωνιακά

Η παρουσία αμμωνίας και νιτρικών στα ύδατα αποτελεί ένδειξη ρύπανσης των υδάτων από γεωργικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας υποδηλώνει πρόσφατη ρύπανση ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών που αποτελούν και το τελικό προϊόν της οξειδωσης της αμμωνίας και γενικά των αζωτούχων ενώσεων, υποδηλώνει ρύπανση μεγαλύτερης διάρκειας.

Η αμμωνία με τη μορφή  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  και  $\text{NH}_3$ , βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε όλα τα επιφανειακά ύδατα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα

αστικά λύματα και σε απόβλητα συγκεκριμένων βιομηχανικών κλάδων (ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης της ουρίας και της αποδόμησης αζωτούχων ενώσεων).

Τα νιτρώδη προέρχονται από την αναγωγή των νιτρικών και είναι ενώσεις ασταθείς και βραχύβιες. Βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά ύδατα και η συγκέντρωσή τους συνεχώς μειώνεται λόγω οξειδωσής τους προς νιτρικά. Επίσης απαντώνται στα νερά ψύξης βιομηχανικών μονάδων, όπου προστίθενται ως αντιδιαβρωτικό μέσο, σε απόβλητα συγκεκριμένων βιομηχανικών κλάδων και στα αστικά λύματα. Θεωρούνται επικίνδυνα για τους οργανισμούς δεδομένου ότι σε όξινο περιβάλλον, αντιδρούν με τις δευτεροταγείς αμίνες σχηματίζοντας νιτροζαμίνες που είναι δυνητικά καρκινογόνες.

Τα νιτρικά αποτελούν την ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα των ενώσεων του αζώτου, είναι θερμοδυναμικώς σταθερά και οι μεταβολές της συγκέντρωσής τους στα ύδατα οφείλονται κυρίως σε βιοχημικές δράσεις. Η συγκέντρωσή τους στα φυσικά ύδατα είναι πολύ μικρή, ενώ σε ορισμένα υπόγεια ύδατα εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις. Όταν το νερό που προορίζεται για πόσιμο περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και υπόκειται σε καθαρισμό με ενεργό άνθρακα, τότε είναι δυνατό να παρατηρηθεί αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη που όπως αναφέρθηκε είναι επικίνδυνα για την υγεία. Επίσης, ανάγονται στον οργανισμό σε νιτρώδη και στη συνέχεια απορροφώνται από το αίμα και οξειδώνουν το σίδηρο της αιμογλοβίνης. Αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρικών στα ύδατα παρουσιάζουν τον κίνδυνο πρόκλησης στα βρέφη της νόσου της κυάνωσης, ενώ στο όξινο περιβάλλον του στομάχου των οργανισμών ενδέχεται να μετατραπούν όπως και τα νιτρώδη, σε νιτροζαμίνες που είναι δυνητικά καρκινογόνες ουσίες.

### **3.4 Φωσφορικά**

Ο φώσφορος απαντάται σε τρεις μορφές, τα ορθοφωσφορικά, τα συμπυκνωμένα φωσφορικά και τα φωσφορικά που είναι δεσμευμένα με οργανικές ενώσεις και εμφανίζεται στα φυσικά ύδατα και τα απόβλητα σε διάφορες ενώσεις. Τα φωσφορικά στα ύδατα προέρχονται από γεωργικές δραστηριότητες (κυρίως από τη χρήση λιπασμάτων) καθώς και από την απόρριψη αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Καθορισμένες ποσότητες φωσφορικών είναι απαραίτητες

για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων, σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις και σε συνδυασμό με την παρουσία νιτρικών προκαλείται το φαινόμενο του ευτροφισμού.

### **3.5 Χλωριόντα**

Τα χλωριόντα αποτελούν μία από τις κύριες κατηγορίες ανόργανων συστατικών των φυσικών υδάτων και η συγκέντρωσή τους ποικίλει ανάλογα με την κατηγορία και την προέλευσή τους. Ο έλεγχος της παρουσίας των χλωριόντων στα ύδατα (πόσιμο, άρδευσης, νερό για βιομηχανική χρήση) είναι απαραίτητος προκειμένου να καθορισθεί η ενδεικνυόμενη χρήση τους. Αυξημένες συγκεντρώσεις χλωριούχων συστατικών στα υπόγεια ύδατα είναι σοβαρή ένδειξη ρύπανσης των υδάτων αυτών από χώρους τελικής διάθεσης στερεών αποβλήτων. Σημειώνεται επίσης ότι η συγκέντρωση των χλωριόντων στους φυσικούς αποδέκτες δεν επηρεάζεται από τους μηχανισμούς απορρύπανσης που λαμβάνουν χώρα.

### **3.6 Θεϊκά**

Από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια στη βιομηχανία είναι το θειικό οξύ, ο θειούχος σίδηρος και άλλα θειούχα και θειικά άλατα. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην παρουσία σημαντικών ποσοτήτων θειούχων και θεικών στα παραγόμενα απόβλητα και στην περίπτωση που δεν λαμβάνει χώρα αποτελεσματική απομάκρυνσή τους, ρυπαίνουν τα φυσικά ύδατα στα οποία καταλήγουν άμεσα ή έμμεσα. Τονίζεται ότι η ύπαρξη αερόβιων συνθηκών ευνοεί τη μετατροπή των θεικών σε θειικά, ενώ η ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών την αντίστροφη αντίδραση (μετατροπή θεικών προς θειώδη).

### **3.7 Βαρέα μέταλλα**

#### **3.7.1 Σίδηρος**

Ο σίδηρος αποτελεί σε μικρές ποσότητες, απαραίτητο συστατικό για την ανάπτυξη των οργανισμών. Υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου παρατηρούνται συνήθως στα υπόγεια ύδατα λόγω της διέλευσής τους από πετρώματα πλούσια σε άλατα σιδήρου. Συνεχής κατανάλωση νερού με μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο και ειδικότερα στα παιδιά, βλάβες στους ιστούς. Επίσης, υπόγεια ύδατα πλούσια σε σίδηρο, όταν εξέρχονται στην επιφάνεια του εδάφους γίνονται θολά λόγω οξειδωσης του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή που σχηματίζει

κολλοειδές ίζημα. Πηγές σιδήρου είναι τα απόβλητα που προέρχονται από μεταλλευτικές δραστηριότητες και μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων (αποξείδωση σιδηρούχων επιφανειών).

### **3.7.2 Ψευδάργυρος**

Σε μικρές ποσότητες αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την αποτελεσματική δράση ορισμένων ενζύμων στον οργανισμό του ανθρώπου και των ζώων. Η μέση ημερήσια κατανάλωση ψευδαργύρου μέσω των τροφών είναι της τάξης των 4 – 15mg, ενώ ημερήσιες δόσεις μεγαλύτερες των 150 mg προκαλούν απορρύθμιση στο μεταβολισμό του σιδήρου και του χαλκού στον ανθρώπινο οργανισμό, χωρίς όμως να έχει επιβεβαιωθεί η πρόκληση κάποιας μόνιμης βλάβης. Πηγές ψευδαργύρου είναι τα απόβλητα που προέρχονται από μεταλλευτικές δραστηριότητες, επιμεταλλωτήρια καθώς και η διάβρωση γαλβανισμένων σωλήνων.

### **3.7.3 Χαλκός**

Ο χαλκός σε μικρές ποσότητες διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον ανθρώπινο μεταβολισμό και ειδικότερα στην παραγωγή των ερυθρών αιμοσφαιρίων. Επίσης συμβάλλει στην απελευθέρωση του σιδήρου που βρίσκεται στους ιστούς, στην ανάπτυξη των οστών και στη σωστή λειτουργία του νευρικού συστήματος. Η υπερβολική λήψη χαλκού από τον άνθρωπο εκδηλώνεται με ερεθισμό των βλεννογόνων, αγγειακά προβλήματα και ερεθισμό του νευρικού και γαστρεντερικού συστήματος. Κύριες πηγές χαλκού είναι τα απόβλητα που προέρχονται από τα επιμεταλλωτήρια, την ηλεκτρονική βιομηχανία και τη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικών καλωδίων.

### **3.7.4 Κάδμιο**

Το κάδμιο είναι ένα από τα πιο επικίνδυνα μέταλλα και χρησιμοποιείται στην κατασκευή συσσωρευτών, ξηρών μπαταριών, χρωμάτων και πλαστικών. Ο άνθρωπος λαμβάνει το κάδμιο μέσω της αναπνοής και της τροφής και ένα μέρος του αποβάλλεται αλλά η ημιπερίοδος ζωής του στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται από 10 έως 30 έτη. Με υψηλές ποσότητες πρόσληψης, εναποτίθεται στο ήπαρ, τα νεφρά, το θυρεοειδή και άλλα όργανα προκαλώντας σοβαρές παθήσεις.

### **3.7.5 Χρόμιο**

Το τρισθενές χρώμιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των σακχάρων και των λιπιδίων και συντελεί στην πρόληψη του διαβήτη και της αρτηριοσκλήρυνσης. Στα φυσικά ύδατα απαντάται συνήθως με τη μορφή εξασθενούς χρωμίου το οποίο είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο, αφού σε συγκεντρώσεις της τάξης των 10mg/Kg βάρους προκαλεί νέκρωση ιστών και νεφρική ανεπάρκεια, ενώ χαμηλότερες συγκεντρώσεις προκαλούν ερεθισμό του γαστρικού και εντερικού βλεννογόνου. Το χρώμιο περιέχεται στα απόβλητα από βιομηχανικές δραστηριότητες αφού χρησιμοποιείται ως συστατικό κραμάτων, ως προστατευτικό διάβρωσης μετάλλων και ως μέσο για την προστασία αντλιών και εναλλακτών θερμότητας.

### **3.7.6 Νικέλιο**

Το νικέλιο περιέχεται σε απόβλητα επιμεταλλωτηρίων και γενικά βιομηχανιών κατεργασίας μετάλλων. Στον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει αλλεργικές δερματίτιδες και άσθμα. Έρευνες έδειξαν ότι τα περισσότερα προβλήματα προκαλούνται από παράγωγα του νικελίου όπως το οξείδιο του νικελίου και τα κρυσταλλικά του σύμπλοκα π.χ.  $Ni_3S_2$ . Λόγω του γεγονότος ότι δεν έχει ακόμη καθορισθεί η σχέση μεταξύ της δόσης του μετάλλου αυτού και της αντίδρασης του ανθρώπινου οργανισμού, τα όρια έκθεσης στο νικέλιο είναι ιδιαίτερα αυστηρά.

### **3.7.7 Κασσίτερος**

Ο κασσίτερος χρησιμοποιείται σε κράματα και ως προστατευτική επικάλυψη άλλων μετάλλων. Τα άλατά του όταν έρθουν σε επαφή με το αίμα είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα και μπορεί να προκαλέσουν παράλυση, προβλήματα στο νευρικό σύστημα και το ήπαρ. Επίσης έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου έκθεση σε σκόνη κασσιτέρου μπορεί να οδηγήσει σε πνευμονικές παθήσεις.

### **3.7.8 Μόλυβδος**

Τα οργανικά παράγωγα του μολύβδου, όπως το τετραμεθύλιο και το τετρααιθύλιο, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στα καύσιμα, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα έκθεσης του ανθρώπου στο συστατικό αυτό. Επίσης παλαιότερα χρησιμοποιείτο σε σωλήνες μεταφοράς νερού, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του σε αυτό και τη δημιουργία δυσμενών επιπτώσεων στον άνθρωπο. Ο μόλυβδος

επεμβαίνει στη λειτουργία ενός ευρέως φάσματος ενζύμων, με αποτέλεσμα να είναι επικίνδυνος για όλους τους οργανισμούς. Ενδεικτικά για τον άνθρωπο έχουν αναφερθεί επιδράσεις στο νευρικό σύστημα, το ήπαρ και στην αναπαραγωγή ακόμη και σε περιπτώσεις έκθεσης μικρής διάρκειας. Κύριες πηγές μολύβδου είναι τα απόβλητα επιμεταλλωτηρίων, βιομηχανιών παραγωγής μπαταριών και χρωμάτων.

### **3.8 Λίπη – έλαια**

Τα έλαια προέρχονται κυρίως από τα λουτρά έκπλυσης που χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανίες κατά τις διαδικασίες καθαρισμού, από υγρά μηχανών κ.λπ. Ακόμη και μικρές συγκεντρώσεις ελαίων στα ύδατα ενδέχεται να προκαλέσουν προβλήματα γεύσης και οσμής, ενώ η παρουσία τους σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλούν ασφυξία και θανάτωση των υδρόβιων οργανισμών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι σχηματίζουν στρώμα γύρω από το πλαγκτόν και τους οργανισμούς που βρίσκονται σε μεγάλο βάθος όπως επίσης και στην επιφάνεια των υδατικών αποδεκτών, παρεμποδίζοντας τις διαδικασίες αερισμού και φωτοσύνθεσης. Ο σχηματισμός των λεπτών και μεταφερόμενων στρωμάτων οφείλεται στο ότι τα έλαια είναι πιο ελαφρά από το νερό και σχηματίζουν ξεχωριστή διακριτή στιβάδα.

Στα φυσικά ύδατα εύκρατων και τροπικών ζωνών, τα έλαια χαμηλού ιξώδους βιοαποδομούνται ή/και πολυμερίζονται σε σημαντικό βαθμό ενώ σε ψυχρά ύδατα ο ρυθμός αποδόμησης είναι πολύ αργός. Αντίθετα, τα έλαια υψηλού ιξώδους όπως και αυτά που περιέχουν υψηλό ποσοστό κεριού γενικά δεν αποδομούνται. Επιπλέον τονίζεται ότι οι διεργασίες βιοαποδόμησης των ελαίων ενδέχεται να οδηγήσουν σε μείωση του διαλυμένου οξυγόνου γεγονός το οποίο σε συνδυασμό με την τοξικότητα που παρουσιάζουν ορισμένες κατηγορίες ελαίων μπορεί να προκαλέσει θανάτωση σε πολλά υδρόβια είδη.

### **3.9 Κυανιούχα**

Παρά το γεγονός ότι τα κυανιούχα είναι μία από τις πιο επικίνδυνες ομάδες ενώσεων, εντούτοις περιέχονται σε σημαντικές ποσότητες στα απόβλητα διαφόρων βιομηχανικών μονάδων. Οι πιο διαδεδομένες κυανιούχες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι τα κυανιούχα άλατα νατρίου και καλίου τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην εξόρυξη μεταλλευμάτων ψευδαργύρου, χρυσού,

αργύρου και μολύβδου, σε διεργασίες επιμεταλλώσεων, στον καθαρισμό των μετάλλων, στη θερμική επεξεργασία μετάλλων κ.λπ. Επίσης χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στην παρασκευή βαφών, εντομοκτόνων και απολυμαντικών. Επίσης, το κυανιούχο ασβέστιο χρησιμοποιείται ευρέως ως απολυμαντικό, παρά το γεγονός ότι αποδεδειγμένα υδροκυάνιο όταν έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

#### **4. Βιολογικές παράμετροι**

Μία σημαντική κατηγορία παραμέτρων που υποβαθμίζει την ποιότητα των υδάτων, δημιουργώντας προβλήματα μόλυνσης και κινδύνους για τη δημόσια υγεία είναι η παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών όπως είναι τα βακτήρια τύφου, δυσεντερίας, χολέρας και διάφοροι ιοί, κυρίως αυτοί της λοιμώδους ηπατίτιδας και της πολυομυελίτιδας.

Κύρια πηγή μόλυνσης των υδάτων είναι τα αστικά λύματα, τα κτηνοτροφικά απόβλητα και τα περιττώματα των ζώων και των ανθρώπων που περιέχουν παθογόνους μικροοργανισμούς. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί βρίσκονται στο νερό σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και η ανίχνευσή τους είναι πολύ δύσκολη. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως οργανισμοί ενδεικτικοί της μόλυνσης των υδάτων τα κολοβακτηρίδια, τα οποία δεν είναι γενικά παθογόνα, αλλά εκκρίνονται από τον άνθρωπο με ρυθμούς που κυμαίνονται από  $100 \cdot 10^9$  –  $400 \cdot 10^9$  ανά άτομο ημερησίως. Μια ομάδα κολοβακτηριδίων, τα κολοβακτηρίδια περιττωμάτων, αναπτύσσονται μόνο στο πεπτικό σύστημα και έτσι η παρουσία τους στο νερό δηλώνει μόλυνση και συνεπώς δυνητική παθογένεια. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των κολοβακτηριδίων που τα καθιστά ως κατάλληλο δείκτη για την ύπαρξη πιθανής παθογένειας στα ύδατα, είναι το γεγονός ότι η απολύμανση του νερού τα καταστρέφει, γενικά, δυσκολότερα σε σύγκριση με τα παθογόνα βακτήρια. Έτσι, η εξάλειψη των κολοβακτηριδίων εξασφαλίζει και την παράλληλη εξάλειψη των παθογόνων βακτηριδίων. Δεν ισχύει όμως το ίδιο και για τους ιούς, δεδομένου ότι δεν υπάρχει άμεση και πλήρης συσχέτισή τους με τα κολοβακτηρίδια και απαιτείται η διενέργεια πιο εξειδικευμένων αναλύσεων για τον προσδιορισμό τους.

#### **5. Τοξικότητα**

Πολλοί από τους ρύπους που καταλήγουν στα ύδατα είναι τοξικοί όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες. Σε αυτούς περιλαμβάνονται ουσίες που χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα και φυτοφάρμακα, βαρέα μέταλλα όπως μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο, αρσενικό, ψευδάργυρος, νικέλιο, αμμωνία, ραδιενεργές ουσίες κ.λπ.

Επίσης, οξέα και βάσεις μπορούν να έχουν ως συνέπεια ακραίες μεταβολές των τιμών pH του υδατικού αποδέκτη οι οποίες δεν είναι ανεκτές από τους υδρόβιους οργανισμούς. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση της όξινης βροχής που περιέχει θειικό ή νιτρικό οξύ με προέλευση τα οξειδία του θείου και αζώτου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και η οποία είναι η αιτία για την καταστροφή οικοσυστημάτων σε λίμνες.

Συνθετικές οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη γεωργία ως βιοκτόνα καταλήγουν στα υδάτινα σώματα με τις επιφανειακές απορροές, τη διήθηση ή ακόμα και με την αερομεταφορά. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να έχουν άμεση ή μακροπρόθεσμη τοξική επίδραση στους υδρόβιους οργανισμούς, στον άνθρωπο, τα χερσαία ζώα και τα πτηνά. Άλλες οργανικές ενώσεις, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, που βρίσκονται στο πετρέλαιο, στον λιθάνθρακα και σε σχετικά προϊόντα και υποπροϊόντα μπορούν επίσης να αναπτύξουν μακροπρόθεσμη τοξικότητα.

Σημαντική είναι και η μακροπρόθεσμη τοξικότητα των τριαλαγονωμένων παραγώγων του μεθανίου όπως του χλωροφορμίου, του βρωμοδιχλωρομεθανίου και διβρωμοχλωρομεθανίου, τα οποία δημιουργούνται κατά την αντίδραση του χλωρίου που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία του φυσικού νερού και των λυμάτων, με τις περιεχόμενες, σε μικρές έστω συγκεντρώσεις, οργανικές ουσίες. Η σημαντικότερη συνιστώσα είναι το πτητικό χλωροφόρμιο για το οποίο υπάρχουν βάσιμες υποψίες ότι είναι καρκινογόνο.

Επίσης, το χλώριο και οι χλωραμίνες είναι βραχυπρόθεσμα και έντονα τοξικές για τους υδρόβιους οργανισμούς. Το ολικό χλώριο με τις μορφές αυτές δεν πρέπει να υπερβαίνει κατά μέσο όρο τα 5  $\mu\text{g/l}$  (ως  $\text{HOCl}$  για  $\text{pH}=6$ ).



Ο μόλυβδος και ο υδράργυρος θεωρούνται ως τα πιο ενδεικτικά παραδείγματα τοξικότητας που οφείλεται στα βαρέα μέταλλα. Ειδικά για το μόλυβδο, η παρουσία του με τη μορφή τετραεθυλο-μολύβδου (χρησιμοποιείται στη βενζίνη για την κίνηση των οχημάτων) του παρέχει αυξημένη κινητικότητα στην βιόσφαιρα και μεγαλύτερη τοξικότητα σε σχέση με τον στοιχειακό μόλυβδο. Μεγάλο μέρος του τετραεθυλο-μολύβδου που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα καταλήγει στα υδάτινα σώματα. Ο υδράργυρος είναι τοξικός αλλά δεν συγκεντρώνεται ως έχει στην τροφική αλυσίδα. Το πρόβλημα δημιουργείται λόγω της εύκολης μετατροπής τους από μικροοργανισμούς σε μεθυλ-υδράργυρο και διμεθυλ-υδράργυρο. Οι οργανικές αυτές μορφές υδραργύρου παρουσιάζουν μεγάλη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης και είναι εξαιρετικά τοξικές για τους υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς.

Επίσης, από τις μορφές του αζώτου που απαντώνται στα ύδατα, το μη ιονισμένο τμήμα του αμμωνιακού αζώτου δηλαδή η αμμωνία είναι πολύ τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Επιπλέον, όσον αφορά στη φυτοτοξικότητα, έχει αναφερθεί ότι συγκεντρώσεις βορίου στο νερό που προορίζεται για άρδευση μεγαλύτερες από 0.75 mg/l μπορεί να είναι τοξικές για ορισμένα είδη καλλιεργειών. Η συγκέντρωση του βορίου στα αστικά λύματα έχει αυξηθεί και κυμαίνεται σε συγκεντρώσεις που προσεγγίζουν το 1 mg/l λόγω κυρίως της χρήσης του στα απορρυπαντικά. Φυτοτοξικά μέταλλα με συχνή παρουσία σε βιομηχανικά και κτηνοτροφικά απόβλητα είναι ο ψευδάργυρος, ο χαλκός και το νικέλιο. Η πλειονότητα των μετάλλων αυτών βρίσκονται σε διαλυτή μορφή για τιμές pH<6.5, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα πρόσληψής τους από τα ριζικά συστήματα των φυτών. Βασικός παράγοντας – ρυθμιστής των ποσοτήτων των μετάλλων που μπορούν να δεσμευθούν από τα φυτά είναι η ικανότητα του εδάφους για ανταλλαγή ιόντων. Χαμηλά επίπεδα ιοντοεναλλαγής υποδεικνύουν μεγάλη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για πρόσληψη τους από τα φυτά και επίσης εύκολη κίνησή τους στο νερό.

## **6. Θερμική Ρύπανση**

Θερμική ρύπανση ενός υδάτινου αποδέκτη είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του, ως αποτέλεσμα της διοχέτευσης σε αυτόν νερού υψηλής θερμοκρασίας (συνήθως νερού που χρησιμοποιήθηκε για ψυκτικούς σκοπούς από σταθμούς παραγωγής ενέργειας και άλλες παραγωγικές διαδικασίες)

Η θερμική ρύπανση μπορεί να επιδράσει με πολλούς τρόπους στην λειτουργία των υδατικών οικοσυστημάτων. Πιο συγκεκριμένα: ι. ενδέχεται να ευνοήσει την ανάπτυξη ενός είδους αλγών σε βάρος άλλου είδους, διαταράσσοντας την ισορροπία του αντίστοιχου οικοσυστήματος ιι. με την αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνεται η βιοαποδόμηση των οργανικών ουσιών με αντίστοιχη αύξηση της ζήτησης σε οξυγόνο και παράλληλη μείωση της διαλυτότητάς του στο νερό, γεγονός που δυσχεραίνει την ανάπτυξη και δράση των υδρόβιων οργανισμών. Σύμφωνα με τις κατευθύνσεις της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας, δεν επιτρέπεται η αύξηση της θερμοκρασίας των γλυκών νερών περισσότερο από 1.5°C και 3°C στο 98% του χρόνου προκειμένου να εξασφαλιστεί η διαβίωση σαλμονίδων και κυπρινόδων, αντιστοίχως. Επίσης, σε περιοχές καλλιέργειας οστρακοειδών συνιστάται να μην ανυψώνεται η θερμοκρασία περισσότερο από 2°C στο 75% του χρόνου.

## **Γ. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων**

### **1. Εισαγωγή**

Για τη μείωση/απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων είναι απαραίτητη η εφαρμογή των κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας. Ο απαιτούμενος βαθμός επεξεργασίας εξαρτάται από τον τελικό αποδέκτη του επεξεργασμένου αποβλήτου (λίμνη, ποτάμι, έδαφος, θάλασσα, αποχετευτικό δίκτυο) και τα αντίστοιχα αποδεκτά όρια για τελική διάθεση (καθορισμός ανώτατων επιτρεπτών ορίων απόρριψης).

Η επιλογή της μεθόδου πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά και ύστερα από ανάλυση των προβλημάτων της κάθε περίπτωσης ξεχωριστά. Η μέθοδος ή ο συνδυασμός μεθόδων που μπορούν να εφαρμοσθούν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις και το είδος του προς απομάκρυνση ρυπαντικού φορτίου. Οι κυριότερες μέθοδοι οι οποίες

χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποβλήτων (μεμονωμένα ή σε συνδυασμό) συνοψίζονται, κατά κατηγορία στον πίνακα 1.

### **Πίνακας 1: Κύριες μέθοδοι υγρών αποβλήτων**

#### **1. Βιολογική επεξεργασία**

##### (α) Αερόβια

- Ενεργός ιλύς (activated sludge)
- Αεριζόμενες λίμνες (aerated lagoons)
- Βιολογικά φίλτρα (trickling filters)
- Περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (rotating biological discs)

##### (β) Αναερόβια

- Αναερόβια φίλτρα (anaerobic filters)
- Αναερόβιος χωνευτήρας (conventional anaerobic digester)
- Αναερόβια μονάδα ενεργού ιλύος (anaerobic activated sludge plant)

#### **2. Χημική/Φυσικοχημική επεξεργασία**

- Χημική κατακρήμνιση
- Χημική οξειδωση
- Απορρόφηση σε ενεργό άνθρακα
- Αντίστροφη ώσμωση
- Απαέρωση αμμωνίας

#### **2. Αερόβια βιολογική επεξεργασία**

Στις περιπτώσεις που τα περισσότερα από τα οργανικά συστατικά που περιέχονται σε ένα απόβλητο είναι βιοαποδομήσιμα (υψηλές τιμές του λόγου BOD/COD), επιδέχονται ευκολότερα βιολογική επεξεργασία. Με κατάλληλη ρύθμιση του pH και προσθήκη των απαιτούμενων θρεπτικών, μπορεί να επιτευχθεί η δημιουργία υγιούς πληθυσμού μικροοργανισμών που θα διασπούν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων (μέσω ανάπτυξης βιοχημικών δράσεων). Τα βιοαποδομήσιμα οργανικά, τα οποία χρησιμεύουν ως πηγή άνθρακα και ενέργειας, μετατρέπονται σε αιωρούμενα συστατικά τα οποία συσσωματώνονται και καθιζάνουν ή μετατρέπονται σε αέρια προϊόντα. Συμπληρωματικά, μπορεί να απομακρυνθούν και μέταλλα (Fe, Mg, κ.ά.), χωρίς αυτό να αποτελεί τον κύριο στόχο της βιολογικής επεξεργασίας.

Κατά την αερόβια βιολογική επεξεργασία, ο βακτηριακός πληθυσμός μπορεί να βρίσκεται σε αιώρηση ή να είναι προσκολλημένος σε κάποια επιφάνεια. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν η μέθοδος της ενεργού ιλύος και οι αεριζόμενες λίμνες, ενώ στη δεύτερη τα βιολογικά φίλτρα και οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι. Ο αερισμός ο οποίος εφαρμόζεται σε όλες τις μεθόδους παρέχει το οξυγόνο που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί για την οξείδωση, επιτυγχάνει την κατάλληλη ανάδευση του αποβλήτου, διατηρεί τα συσσωματώματα σε αιώρηση και βοηθά στην απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων.

## **2.1 Επεξεργασία με ενεργό ιλύ**

Κατά την επεξεργασία με την εφαρμογή της μεθόδου της ενεργού ιλύος (activated sludge), χρησιμοποιείται δεξαμενή αερισμού στην οποία το απόβλητο αναμιγνύεται και αερίζεται με παροχή του απαιτούμενου οξυγόνου. Η έξοδος της δεξαμενής αερισμού καταλήγει σε δεξαμενή καθίζησης όπου το επεξεργασμένο απόβλητο αφήνεται σε ηρεμία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η υπερχειλίση της δεξαμενής καθίζησης αποτελεί την έξοδο του επεξεργασμένου αποβλήτου. Από τον πυθμένα της δεξαμενής αυτής απομακρύνεται η ενεργός λάσπη, μέρος της οποίας ανακυκλώνεται στη δεξαμενή αερισμού.

Για την επιτυχή λειτουργία του συστήματος, πρέπει ο λόγος BOD:N:P να είναι ίσος με 100:5:1, ενώ το pH του συστήματος πρέπει να κυμαίνεται σε ουδέτερες ως ελαφρά αλκαλικές περιοχές (από 6.5 έως 8), διότι χαμηλότερες ή υψηλότερες τιμές του μειώνουν ή αναστέλλουν τη δράση των μικροοργανισμών. Επιπλέον, η παρουσία τοξικών ουσιών στα απόβλητα καταστρέφει το βακτηριακό πληθυσμό και η μέθοδος δεν είναι αποτελεσματική

Η γρήγορη και ολοκληρωμένη καθίζηση της παραγόμενης λάσπης, αποτελεί ένδειξη της καλής λειτουργίας της εγκατάστασης, ενώ αντίθετα μικρή καθίζηση που συνοδεύεται με θολότητα στο αιώρημα δείχνει την ύπαρξη λειτουργικών προβλημάτων. Τέτοια προβλήματα παρουσιάζονται συνήθως στην ανακύκλωση της λάσπης καθώς και στον αερισμό ο οποίος μπορεί να καταστεί προβληματικός από την επικάλυψη ανόργανων στερεών στους διαχυτήρες αέρος.

Ο σχεδιασμός ενός συστήματος που να οδηγεί σε ικανοποιητική απομάκρυνση οργανικών από ένα απόβλητο πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή. Ενδεικτικά, αναφέρεται ένα παράδειγμα σχεδιασμού για την επεξεργασία αποβλήτου με  $BOD=4500 \text{ mg/l}$  και  $MLSS=3000 \text{ mg/l}$ . Για να επιτευχθεί απομάκρυνση BOD μεγαλύτερη από 90%, απαιτείται λόγος  $F/M = 0.25 \text{ Kg BOD/Kg MLSS.ημέρα}$  (για χρόνο παραμονής στη δεξαμενή αερισμού 6 ημέρες). Αν σε αυτό το σύστημα μεταβληθεί μία παράμετρος σχεδιασμού από την προκαθορισμένη της τιμή, παρατηρείται σημαντική μείωση στην απομάκρυνση του BOD. Τέλος για να είναι επιτυχής ο σχεδιασμός της εγκατάστασης ενεργού ιλύος πρέπει να είναι γνωστές οι εξισώσεις βιοχημικής κινητικής και να γίνεται σωστή επιλογή της παραμέτρου ελέγχου.

## **2.2. Αεριζόμενες λίμνες**

Οι αεριζόμενες λίμνες (aerated lagoons) είναι αβαθείς λίμνες (βάθους μέχρι 3 μέτρα) πολύ απλής κατασκευής, η οποία επιτυγχάνεται με εκσκαφή του εδάφους και στεγανοποίηση του πυθμένα με άργιλο, μπετόν ή πλαστικά φύλλα PVC. Το απόβλητο οξυγονώνεται με τη βοήθεια επιφανειακών επιπλεόντων αεριστήρων ή διαχυτήρων. Η μέθοδος αυτή προσεγγίζει τον τύπο της επεξεργασίας με ενεργό ιλύ χωρίς όμως να υπάρχει δεξαμενή καθίζησης. Η καθίζηση της λάσπης επιτυγχάνεται, διακόπτοντας τον αερισμό για μικρό χρονικό διάστημα επιτρέποντας έτσι στα αιωρούμενα στερεά να κατακαθίσουν.

Με τη χρήση αεριζόμενων λιμνών, για χρόνους παραμονής 30 - 60 ημέρες επιτυγχάνεται απομάκρυνση BOD μεγαλύτερη από 90%, ενώ με προσθήκη των κατάλληλων ποσοτήτων θρεπτικών, είναι δυνατόν ο χρόνος παραμονής να μειωθεί στις 10 έως 20 ημέρες για το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης. Όπως παρατηρείται, ο χρόνος παραμονής στις αεριζόμενες λίμνες είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο παραμονής σε σύστημα ενεργού ιλύος (με αποτέλεσμα οι αεριζόμενες λίμνες να έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από τις δεξαμενές αερισμού ενεργού ιλύος) και εξαρτάται από τη βιοαποδομησιμότητα του οργανικού φορτίου, την ανεπάρκεια ή όχι θρεπτικών, τις θερμοκρασιακές μεταβολές και την παρουσία ή όχι τοξικών μετάλλων στα απόβλητα

### 2.3 Βιολογικά φίλτρα

Η λειτουργία των βιολογικών φίλτρων (trickling filters) περιγράφεται ως ένας πνεύμονας που εισπνέει απόβλητα και εκπνέει καθαρό νερό, δεσμεύοντας ρύπους για την ανάπτυξη της κυτταρικής ύλης. Τα φίλτρα είναι βιολογικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, συνεχούς τροφοδοσίας χωρίς ανάμιξη και αποτελούνται από σύστημα κυλινδρικής διατομής που περιέχει αδρανή υλικά. Το απόβλητο εισέρχεται στην πάνω επιφάνεια του φίλτρου και εξέρχεται από τον πυθμένα αφού διαπεράσει το υλικό πλήρωσης. Από τον πυθμένα τροφοδοτείται και ο αέρας που είναι απαραίτητος για τη λειτουργία των φίλτρων.

Η απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων στηρίζεται σε διαδικασίες προσρόφησης και αποδόμησης του ρυπαντικού φορτίου από το μικροβιακό πληθυσμό που αναπτύσσεται προσκολλημένος στα αδρανή πληρωτικά υλικά και τα οποία προσφέρουν μεγάλες επιφάνειες για την ανάπτυξη της βιομάζας. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης των βιολογικών φίλτρων έναντι της επεξεργασίας με ενεργό ιλύ.

**Πίνακας 2: Σύγκριση της λειτουργίας βιολογικού φίλτρου με και συστήματος ενεργού ιλύος**

<b>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Χαμηλή απαιτούμενη ενέργεια</li><li>• Απλούστερη λειτουργία</li><li>• Μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα σε μεταβολές ρυπαντικού φορτίου</li><li>• Δεν εμφανίζονται προβλήματα συσσωμάτωσης της παραγόμενης ιλύος</li><li>• Το εναπομένον BOD, οφείλεται κυρίως στην αιωρούμενη βιολογική ιλύ και επομένως η περαιτέρω εφαρμογή χημικής κατακρήμνισης οδηγεί σε υψηλά επίπεδα απορρύπανσης.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Η εκροή μετά την επεξεργασία με βιοφίλτρο περιέχει μεγάλες ποσότητες μερικώς αποδομημένων ουσιών και επομένως απαιτείται επιπλέον επεξεργασία πριν την τελική διάθεση.</li><li>• Η παραγόμενη ιλύς, μετά την τελική καθίζηση, περιέχει υψηλό ποσοστό οργανικού φορτίου.</li><li>• Έχει μεγαλύτερη ευαισθησία στην περιεκτικότητα του αποβλήτου σε κολλοειδή στερεά (φράξιμο πληρωτικού υλικού).</li></ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Είναι οικονομικότερο όταν απαιτείται μείωση του οργανικού φορτίου (ως BOD) μικρότερη από 60%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Για μείωση BOD μεγαλύτερη από 60% είναι αντιοικονομικό.</li> </ul>
--	---

#### 2.4. Περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι

Οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (rotating biological discs) βασίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας με τα αερόβια φίλτρα, με τη διαφορά ότι έρχονται σε επαφή με το απόβλητο και τον αέρα περιοδικά. Οι βιοδίσκοι είναι βυθισμένοι στο απόβλητο κατά 40-45% και περιστρέφονται πολύ αργά. Κατά την περιστροφή αυτή, λαμβάνεται και το απαιτούμενο για τη δράση των μικροοργανισμών οξυγόνο. Επιπλέον, η αργή περιστροφή ευνοεί την ανάπτυξη του ζελατινώδους στρώματος στην επιφάνεια του δίσκου και στο οποίο βρίσκονται οι μικροβιακοί πληθυσμοί που οξειδώνουν το απόβλητο. Η μέθοδος των περιστρεφόμενων δίσκων απαιτεί μικρή κατανάλωση ενέργειας, εξασφαλίζει σταθερότητα στη λειτουργία του συστήματος, οδηγεί στη δημιουργία μικρής ποσότητας ιλύος και έχει ικανοποιητικό βαθμό απόδοσης (μείωση BOD κατά 80-90%).

Μέχρι σήμερα δεν έχουν αναφερθεί περιπτώσεις εφαρμογής των βιολογικών δίσκων για την επεξεργασία αποβλήτων σε ευρεία κλίμακα, παρά μόνο πιλοτικές εφαρμογές τους, σε συνδυασμό με σύστημα ενεργού ιλύος. Στην περίπτωση αυτή, η βιολογική επεξεργασία βασίζεται σε ένα σταθερό βακτηριακό πληθυσμό που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των δίσκων και ένα αιωρούμενο πληθυσμό που υπάρχει στη δεξαμενή ενεργού ιλύος.

### 3. Αναερόβια βιολογική επεξεργασία

Η αναερόβια επεξεργασία βασίζεται στην παρουσία μικροοργανισμών οι οποίοι αναπτύσσονται απουσία οξυγόνου, μετατρέποντας το οργανικό φορτίο κυρίως σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα προϊόντα μεταβολισμού. Η επεξεργασία αποτελείται από δύο φάσεις: Στην πρώτη κυριαρχεί η παραγωγή οξέων (οξυγενές στάδιο), όπου αναερόβια βακτήρια διασπούν σύνθετες οργανικές ενώσεις σε απλούστερες π.χ. οξικό οξύ και άλλα οξέα χαμηλού μοριακού βάρους. Στη δεύτερη φάση (μεθανογένεση), τα μεθανογενή βακτήρια παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του

άνθρακα με τη διάσπαση των απλών οργανικών οξέων. Η παραγωγή οξέων κατά το οξυγενές στάδιο οδηγεί σε πτώση του pH, ενώ το στάδιο της μεθανογένεσης απαιτεί pH από 6.5 έως 7. Για το σκοπό αυτό, πρέπει να εξασφαλίζεται η επιθυμητή περιοχή pH έτσι ώστε να είναι σταθεροποιημένη η παραγωγή μεθανίου. Η επεξεργασία γίνεται με αργούς ρυθμούς και σε ελεγχόμενο θερμοκρασιακό περιβάλλον, αφού η ανάπτυξη και η δράση των αναερόβιων μικροοργανισμών ευνοείται σε μεσόφιλες περιοχές (T=35° C).

Γενικά, οι αναερόβιες επεξεργασίες είναι κατάλληλες για την επεξεργασία αποβλήτων που έχουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Μια τυπική εγκατάσταση αναερόβιας επεξεργασίας δύο σταδίων έχει ως εξής: Στο πρώτο στάδιο, η δεξαμενή είναι κλειστή, υπάρχει πλήρης ανάμιξη λάσπης σε αυτή και γίνεται ανακύκλωση του αποβλήτου ή/και του παραγόμενου αερίου. Η δεξαμενή θερμαίνεται και το παραγόμενο αέριο συλλέγεται και χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του συστήματος. Στο δεύτερο στάδιο, η δεξαμενή είναι ανοικτή, δε θερμαίνεται και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του επεξεργασμένου αποβλήτου από την παραγόμενη λάσπη. Ένας τρόπος μείωσης του απαιτούμενου χρόνου παραμονής, είναι η ανακύκλωση μέρους της λάσπης που καθιζάνει στη δεύτερη δεξαμενή.

Για μείωση του κόστους με εφαρμογή αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες U.A.S.B. (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Digester) καθώς και αναερόβια φίλτρα. Όπως και στην περίπτωση του αερόβιου φίλτρου, έτσι και στο αναερόβιο η επεξεργασία στηρίζεται στην ύπαρξη ενός στρώματος βακτηρίων (αναερόβιων) το οποίο αναπτύσσεται πάνω στην επιφάνεια του υλικού πλήρωσης. Βασικό πλεονέκτημα της χρήσης του αναερόβιου φίλτρου είναι η παραγωγή μικρής ποσότητας νέας βιομάζας και έτσι δεν απαιτείται συχνή έκπλυση του μέσου πλήρωσης, ούτε εμφανίζονται σημαντικά προβλήματα φραξίματός του. Παρ' όλα αυτά, όμως, ελάχιστα στοιχεία υπάρχουν για την εφαρμογή της μεθόδου των αναερόβιων φίλτρων σε ευρεία κλίμακα.

#### **4. Σύγκριση αερόβιας με αναερόβια βιολογική επεξεργασία**

Στον Πίνακα 3 γίνεται μια σύγκριση ανάμεσα στην αναερόβια και την αερόβια βιολογική επεξεργασία. Από τη σύγκριση αυτή φαίνεται ότι το σημαντικότερο



πλεονέκτημα της αναερόβιας επεξεργασίας είναι η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της από το παραγόμενο μεθάνιο.

**Πίνακας 3: Σύγκριση της εφαρμογής αναερόβιας σε σχέση με την εφαρμογή αερόβιας επεξεργασίας**

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δεν υπάρχουν απαιτήσεις σε οξυγόνο και έτσι το κόστος της μεθόδου είναι πολύ μικρότερο.</li> <li>• Μόνο 10 έως 15% του οργανικού φορτίου μετατρέπεται σε βιομάζα, γεγονός που σημαίνει:               <ul style="list-style-type: none"> <li>α) μικρή ποσότητα παραγόμενης λάσπης και επομένως δεν υπάρχει πρόβλημα διάθεσής της.</li> <li>β) το υπόλοιπο 80 έως 85% μετατρέπεται σε βιοαέριο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί βοηθώντας το ενεργειακό ισοζύγιο.</li> </ul> </li> <li>• Οι απαιτήσεις για προσθήκη θρεπτικών είναι μικρότερες.</li> <li>• Η αναερόβια λάσπη είναι καλύτερο εδαφοβελτιωτικό από την αερόβια, αρκεί να απομακρυνθούν τα τοξικά μέταλλα.</li> <li>• Η αναερόβια λάσπη έχει καλύτερα χαρακτηριστικά καθίζησης από την αερόβια.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Η ανάγκη για λειτουργία της σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 30°C, ώστε να υπάρχουν σημαντικές δράσεις, οδηγεί συχνά σε αύξηση του κόστους.</li> <li>• Η πολυπλοκότητα της περιόδου έναρξης και η ανάγκη αυστηρού ελέγχου των λειτουργικών συνθηκών.</li> <li>• Η χαμηλότερη απόδοσή της όσον αφορά την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.</li> <li>• Η ανάγκη για συμπληρωματική επεξεργασία προκειμένου να επιτευχθούν σημαντικές απομακρύνσεις όλων των ρυπαντικών παραμέτρων.</li> </ul>

### 5. Κροκίδωση – Συσσωμάτωση – Χημική κατακρήμνιση

Η χημική κατακρήμνιση βασίζεται στη λειτουργία της συσσωμάτωσης και κροκίδωσης των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν αρχικά ή δημιουργούνται κατά την επεξεργασία. Για να απομακρυνθούν τα κολλοειδή πρέπει να εξασφαλιστεί η συνένωσή τους και ο σχηματισμός μεγαλύτερων μορίων με πιο αποτελεσματική καθίζηση. Η αυθόρμητη συνένωση των σωματιδίων, η οποία αναμένεται βάση των

δυνάμεων έλξης Van der Waals, εξουδετερώνεται από ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις. Οι δυνάμεις αυτές αυξάνονται όσο μικρότερα είναι τα τεμάχια ύλης (διάμετρος κολλοειδούς 1 mm), λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των κολλοειδών ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν. Η συσσωμάτωση και κροκίδωση είναι οι διεργασίες που αποσταθεροποιούν τα κολλοειδή διαλύματα και συνενώνουν τα λεπτά τεμάχια με αποτέλεσμα την καθίζηση τους. Για να γίνει κατανοητή η διεργασία συσσωμάτωσης- κροκίδωσης, θεωρείται αναγκαία η αναφορά στα κολλοειδή και τις ιδιότητές που αυτά παρουσιάζουν:

Τα κολλοειδή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα υδρόφοβα και τα υδρόφιλα. Η σταθερότητα των υδροφόβων κολλοειδών οφείλεται στις απωστικές ηλεκτρικές δυνάμεις, ενώ των υδρόφιλων οφείλεται περισσότερο στη συγγένεια τους με το νερό (διασκορπίζονται εύκολα στη μάζα του) και λιγότερο στα ηλεκτρικά φορτία που διαθέτουν. Ένας επιπλέον λόγος σταθερότητας των κολλοειδών είναι η προστασία που τους παρέχουν ορισμένες ουσίες που προσροφώνται σε αυτά.

Σαν αποτέλεσμα της διάλυσης, τα κολλοειδή σωματίδια θεωρούνται ως μερικώς ιονισμένα επιφανειακά. Απόδειξη αποτελεί η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, η οποία προκαλεί κίνηση των σωματιδίων. Η θεωρητική ερμηνεία αυτών των ηλεκτροκινητικών φαινομένων οδήγησε στην υπόθεση κατά την οποία, όταν ένα κολλοειδές σωματίδιο φορτιστεί τότε προσκολλώνται στην επιφάνεια του ιόντα με αντίθετο φορτίο, σχηματίζοντας ένα συμπαγές στρώμα (στρώμα Stern). Γύρω από το συμπαγές αυτό στρώμα σχηματίζεται ένα πιο χαλαρό, που αποτελείται από ένα διάχυτο νέφος ιόντων. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ του στρώματος Stern και της κυρίως μάζας του διαλύματος ορίζεται ως δυναμικό Ζήτα (Zeta potential) ή ηλεκτροκινητικό δυναμικό. Το δυναμικό αυτό δρα παρεμποδίζοντας την συνένωση των κολλοειδών. Άρα για να γίνει συνένωση των κολλοειδών πρέπει το διάλυμα να αποσταθεροποιηθεί είτε με ελάττωση του δυναμικού-Z είτε με παρεμπόδιση της δράσης του.

Η αποσταθεροποίηση βασίζεται σε δύο βασικές λειτουργίες, τη συσσωμάτωση και την κροκίδωση: Συσσωμάτωση (coagulation) είναι η διεργασία κατά την οποία τα κολλοειδή και λεπτομερή αιωρούμενα υλικά ενός υδατικού διαλύματος προετοιμάζονται με κατάλληλα μέσα για συνένωση. Πρακτικά, η συσσωμάτωση

αποτελεί τη διεργασία αποσταθεροποίησης του σταθερού κολλοειδούς διαλύματος. Κροκίδωση (flocculation) είναι η συνένωση των αποσταθεροποιημένων κολλοειδών και η δημιουργία μεγάλων σχηματισμών (κροκίδων, flocs). Οι μηχανισμοί με τους οποίους επιτυγχάνεται η συσσωμάτωση και κροκίδωση των κολλοειδών είναι οι εξής:

i) Αμοιβαία Συσσωμάτωση:

Με την προσθήκη, συνήθως, μεταλλικών οξειδίων (π.χ. θεικού αργιλίου) παρουσιάζονται πολυσθενή θετικά ιόντα τα οποία εξουδετερώνουν τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή.

ii) Ηλεκτροστατική συσσωμάτωση:

Με την προσθήκη ηλεκτρολυτών, προκαλείται αποσταθεροποίηση των κολλοειδών λόγω μείωσης της ηλεκτροστατικής άπωσης (μείωση του δυναμικού-Z). Η ποσότητα του προστιθέμενου ηλεκτρολύτη είναι ανάλογη του δυναμικού-Z και όχι της ποσότητας των κολλοειδών και εξαρτάται από το σθένος των ιόντων του κροκιδωτικού μέσου. Η ικανότητα κροκίδωσης αυξάνει γεωμετρικά με το σθένος του προστιθέμενου ιόντος π.χ.  $\text{Na}^{+1} : \text{Mg}^{+2} : \text{Al}^{+3} = 1 : 60 : 600$ .

Η πιο αποτελεσματική κροκίδωση πραγματοποιείται όταν το δυναμικό-Z γίνεται μηδέν (ισοηλεκτρικό σημείο), ωστόσο είναι αρκετά ικανοποιητική και για τιμές του δυναμικού  $\pm 0.5 \text{ mV}$ .

iii) Συσσωμάτωση με προσρόφηση

Στην περίπτωση αυτή, η αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος γίνεται με την προσθήκη πολυηλεκτρολυτών οι οποίοι μεταβάλλουν το φορτίο των κολλοειδών, μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης.

iv) Συσσωμάτωση με γεφύρωση:

Στην περίπτωση αυτή η αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος είναι αποτέλεσμα της προσθήκης μακρομορίων ή πολυηλεκτρολυτών, που προσροφώνται στην επιφάνεια των κολλοειδών, δημιουργώντας γεφυρώσεις.

v) Συσσωμάτωση με σάρωση:

Η σάρωση των κολλοειδών σωματιδίων γίνεται από τα αδιάλυτα υδροξείδια των μετάλλων τα οποία καθώς καθιζάνουν αργά, συμπαρασύρουν τα αιωρούμενα σωματίδια.

Τα κυριότερα χημικά μέσα που χρησιμοποιούνται για τη συσσωμάτωση και κροκίδωση παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

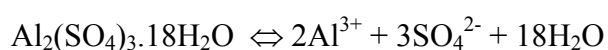
**Πίνακας 4: Χημικά μέσα συσσωμάτωσης - κροκίδωσης**

Κροκιδωτικό μέσο	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Ισοδύναμο βάρος
1. Θεϊκό αργίλιο (alum)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.7	111.1
2. Θεϊκός σίδηρος	$Fe_2(SO_4)_3$	400	66.7
3. Θεϊκός υποσίδηρος	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278	139
4. Χλωριούχος σίδηρος	$FeCl_3$	162.1	54.1
5. Αργλικό νάτριο	$NaAlO_2$	82	-
6. Υδράσβεστος (lime)	$Ca(OH)_2$	74.1	37
7. Θεϊκό οξύ	$H_2SO_4$	98.1	49
8. Διοξείδιο του θείου	$SO_2$	64.1	-

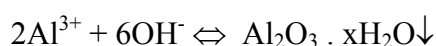
Οι μηχανισμοί με τους οποίους δρουν τα κυριότερα χημικά μέσα κατά την κροκίδωση και χημική κατακρήμνιση περιγράφονται αναλυτικά ως εξής:

#### **Θεϊκό αργίλιο (alum)**

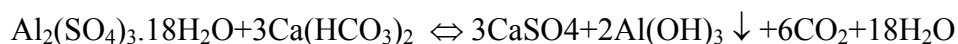
Με την προσθήκη θεϊκού αργιλίου, γίνεται αρχικά διάλυση και ιονισμός του κατά την αντίδραση:



Στη συνέχεια, τα διαθέσιμα  $Al^{3+}$  εξουδετερώνουν με το θετικό τους φορτίο το αντίστοιχο αρνητικό φορτίο των κολλοειδών (αμοιβαία συσσωμάτωση). Επιπλέον, τα ιόντα αργιλίου αντιδρούν με τα υδροξυλιόντα του νερού κατά την αντίδραση:



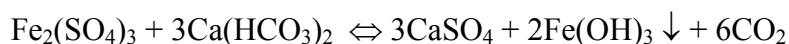
Επίσης, το θεικό αργίλιο μπορεί να αντιδράσει απευθείας με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου (και μαγνησίου) κατά την αντίδραση:



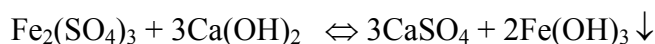
Και στις δύο περιπτώσεις, τα σχηματιζόμενα αδιάλυτα ζελατινώδη ιζήματα παρασύρουν τα αιωρούμενα λεπτομερή σωματίδια (συσσωμάτωση με σάρωση). Από την τελευταία αντίδραση γίνεται φανερό ότι με την επιπλέον προσθήκη υδρασβέστου (συνδυασμός alum και lime), αυξάνεται η ποσότητα του σχηματιζόμενου αδιάλυτου ιζήματος υδροξειδίου του αργιλίου,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , άρα και η ικανότητα κατακρήμνισης των κολλοειδών.

### **Θεικός σίδηρος**

Ο θεικός σίδηρος συμπεριφέρεται όπως και το θεικό αργίλιο: Με τη διάλυσή του ελευθερώνονται  $\text{Fe}^{3+}$ , τα οποία εξουδετερώνουν τα ηλεκτρικά φορτία των κολλοειδών (αμοιβαία συσσωμάτωση). Αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου κατά την αντίδραση:



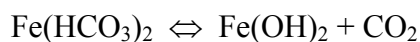
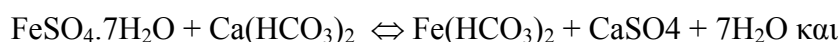
ενώ ο συνδυασμός του με υδράσβεστο οδηγεί στην αντίδραση:



Το σχηματιζόμενο, και στις δύο περιπτώσεις, αδιάλυτο ίζημα υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  συμπαρασύρει τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια (συσσωμάτωση με σάρωση).

### **Θεικός υποσίδηρος**

Κατά κανόνα, ο θεικός υποσίδηρος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με υδράσβεστο για το σχηματισμό κροκίδων. Η αντίδρασή του αρχικά, με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου δίνει:



Με την περαιτέρω προσθήκη υδρασβέστου, ο διττανθρακικός υποσίδηρος γίνεται:



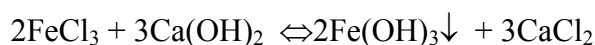
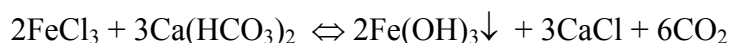
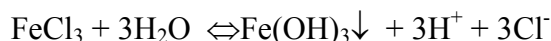
Στη συνέχεια, το σχηματισθέν υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  οξειδώνεται από το διαλυμένο οξυγόνο σε υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , που είναι η επιθυμητή τελική μορφή:



Η οξείδωση ευνοείται από την υψηλή τιμή του pH η οποία οφείλεται κατά μεγάλο μέρος στην προσθήκη της υδρασβέστου. Παρατηρείται, ότι και στην περίπτωση αυτή λαμβάνουν χώρα τόσο η αμοιβαία συσσωμάτωση ( $\text{Fe}^{3+}$ ) όσο και η συσσωμάτωση με σάρωση ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ ).

### **Χλωριούχος σίδηρος**

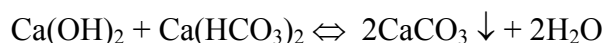
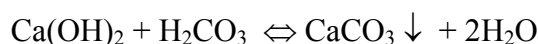
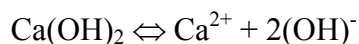
Ο χλωριούχος σίδηρος, όταν διαλυθεί στο νερό, υδρολύεται ή αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου ή με την προστιθέμενη υδράσβεστο, κατά τις αντιδράσεις:



Και στις τρεις περιπτώσεις παράγεται ίζημα υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , το οποίο ευνοεί τη συσσωμάτωση με σάρωση.

Υδράσβεστος (lime)

Όταν χρησιμοποιηθεί ως μέσο συσσωμάτωσης μόνο υδράσβεστος, εκτός από την παρουσία των δισθενών θετικών ιόντων του ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ) γίνεται αντίδραση με το ελεύθερο ανθρακικό οξύ και τα διττανθρακικά άλατα παράγοντας αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο, που αποτελεί τους πυρήνες κροκιδώσεως των κολλοειδών:



Λόγω των πολλών παραλλήλων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, απαιτείται αρκετή ποσότητα υδρασβέστου για να ικανοποιηθούν όλες οι απαιτήσεις. Η ποσότητα αυτή περιορίζεται σημαντικά, αν γίνει συνδυασμός της χρήσης του με άλλα κροκιδωτικά μέσα (π.χ. θειικό αργίλιο).

## 6. Χημική οξείδωση

Σε πολλές περιπτώσεις, οι οργανικές ενώσεις (κυρίως αρωματικές) που περιέχονται σε υγρά απόβλητα είναι δύσκολο να υποστούν βιολογική επεξεργασία εξαιτίας της μεγάλης σταθερότητας ή τοξικότητας που παρουσιάζουν. Επιπρόσθετα, ορισμένα από τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους εγκλιματισμού με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη και χρονοβόρα η βιολογική αποδόμησή τους με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος. Μια αποτελεσματική μέθοδος αποδόμησης τέτοιων οργανικών συστατικών είναι η χημική οξείδωσή τους. Τα οξειδωτικά μέσα που συνήθως χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αυτή είναι:

- i. μοριακό χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )
- ii. υποχλωριώδες ασβέστιο ( $\text{Ca(ClO)}_2$ )
- iii. υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ )
- iv. όζον ( $\text{O}_3$ )
- v. υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στη χρήση των κυριότερων οξειδωτικών μέσων.

### **Χημική οξείδωση με όζον**

Η διαλυτότητα του όζοντος ( $O_3$ ) στο νερό εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη μερική πίεση της αέριας φάσης και το pH. Είναι γενικά ασταθές και διασπάται σε υδροξυλιόντα ( $OH^\cdot$ ) ένα μέρος των οποίων αντιδρά περαιτέρω με τον εναπομένον όζον δίδοντας υπεροξειδίο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ). Αποτέλεσμα των δράσεων αυτών είναι η παρουσία όζοντος, υδροξυλιόντων και υπεροξειδίου του υδρογόνου κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων διάσπασης. Η παρουσία των υδροξυλιόντων και του υπεροξειδίου του υδρογόνου βοηθά τη διάσπαση του όζοντος, η οποία επιπλέον εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία, τις συγκεντρώσεις των οργανικών συστατικών που είναι παρόντα στο διάλυμα καθώς και από την παρουσία άλλων συστατικών όπως αλκάλια, μέταλλα, οξείδια μετάλλων κ.λπ..

Οι κύριοι μηχανισμοί δράσης του όζοντος που λαμβάνουν χώρα σε διαλύματα που περιέχουν οργανικά συστατικά είναι οι εξής:

- Αντίδραση με οργανικές ενώσεις οι οποίες μπορούν να οξειδωθούν
- Αντίδραση με αρωματικές οργανικές ενώσεις (διάσπαση αρωματικού δακτυλίου)
- Αντίδραση με ακόρεστες οργανικές ενώσεις (σχάση διπλού δεσμού)

Κατά την οξείδωση πολλών οργανικών συστατικών με χρήση όζοντος, λαμβάνει χώρα αποδόμησή τους προς διοξείδιο του άνθρακα και μερική διάσπασή τους σε ενδιάμεσα οργανικά παράγωγα τα οποία είναι βιοαποδομήσιμα. Έτσι κατά την εξέλιξη της χημικής οξείδωσης ο ρυθμός μείωσης του COD είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό μείωσης του TOC. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το COD μειώνεται τόσο με την πλήρη όσο και με τη μερική οξείδωση των οργανικών συστατικών, ενώ ο TOC μειώνεται μόνο με την πλήρη οξείδωση τους. Επιπλέον παρατηρείται και αύξηση του λόγου BOD/COD λόγω της παρουσίας των ενδιάμεσων βιοαποδομήσιμων οργανικών παραγώγων.

Σε αρκετές περιπτώσεις οξείδωσης οργανικών ενώσεων με χρήση όζοντος, η μείωση του COD είναι αρχικά μεγάλη (και ακολουθεί μοντέλο πρώτης τάξης), ενώ με την



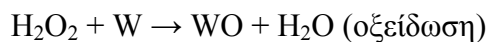
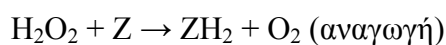
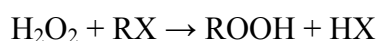
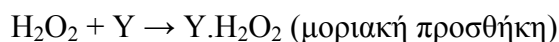
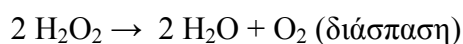
πάροδο του χρόνου εμφανίζεται μικρότερη. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι τα ενδιάμεσα οργανικά παράγωγα δεν επιδέχονται περαιτέρω οξείδωση.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, υπό συνήθεις συνθήκες η μεμονωμένη χρήση όζοντος οδηγεί σε μερική οξείδωση διαφόρων οργανικών ενώσεων αλλά όχι σε πλήρη αποδόμησή τους. Έρευνες απέδειξαν ότι η παράλληλη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (συνδυασμός όζοντος - ακτινοβολίας UV) ενεργοποιεί το μόριο του όζοντος καθώς και το οργανικό υπόστρωμα, οδηγώντας σε πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

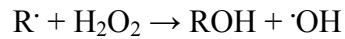
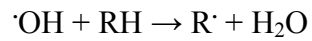
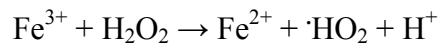
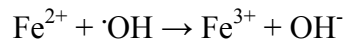
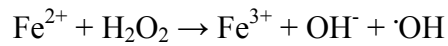
Τέλος, η οξείδωση ορισμένων αρωματικών ενώσεων σε αλκαλικό pH (>9) και παρουσία οξειδοαναγωγικών αλάτων (π.χ. σιδήρου, μαγγανίου, χαλκού) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υδροξυ-αρωματικών ενώσεων (φαινολικά παράγωγα) οι οποίες είναι τοξικές.

#### **Χημική οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου**

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και η δράση του μπορεί να περιγραφεί μέσα από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Σε πολλές περιπτώσεις, ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων είναι εξαιρετικά πολύπλοκος και μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τις συνθήκες της δράσης και τον τύπο του καταλύτη. Ο συνηθέστερος και πιο αποτελεσματικός καταλύτης που χρησιμοποιείται κατά την οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου, είναι ο δισθενής σίδηρος (Fe<sup>2+</sup>). Παρουσία δισθενούς σιδήρου, η δράση ανάμεσα στο υπεροξείδιο του υδρογόνου και το οργανικό φορτίο καλείται Fenton Reaction, και αποτελείται από τις εξής επιμέρους αντιδράσεις.

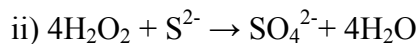


Η δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία καταλύτη δισθενούς σιδήρου είναι αποτελεσματικότερη για  $\text{pH} = 3-3.5$ , διότι στην περιοχή αυτή ευνοείται ο σχηματισμός των ελευθέρων ριζών ( $\text{OH}\cdot$  που είναι το ελέγχον στάδιο της συνολικής δράσης). Επιπλέον οι χαμηλές τιμές του  $\text{pH}$  εμποδίζουν το σχηματισμό και καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου τρισθενούς σιδήρου.

Ακόμη το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται για την οξείδωση θειούχων ενώσεων, σύμφωνα με τις παρακάτω δράσεις:

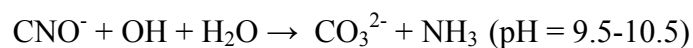
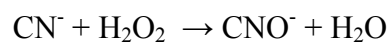


( $\text{pH}$ : όξινο, χρόνος αντίδρασης: 15 έως 45 λεπτά)



( $\text{pH}$ : βασικό, χρόνος αντίδρασης: 15 λεπτά)

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται και για την οξείδωση κυανιούχων ενώσεων ως εξής:



Η κατά μέσο όρο βαθμίδα οξείδωσης ( $\text{OX}$ ) του οργανικού φορτίου μπορεί να υπολογισθεί ως εξής:

$$\text{OX} = 4 (\text{TOC}-\text{COD}) / \text{TOC} \quad \text{ή} \quad \text{OX} = 4 [1-(\text{COD}/\text{TOC})]$$

όπου η τιμή του TOC προσδιορίζει την οριακή (πλήρη)οξειδωση, ενώ η τιμή του COD προσδιορίζει την επιτυγχανόμενη (εφικτή) οξειδωση. Όπως είναι φανερό, ο λόγος COD/TOC είναι η βασική παράμετρος για τον προσδιορισμό της έκτασης της οξειδωσης (OX).

Με βάση τα όσα έχουν προαναφερθεί, φαίνεται ότι η καταλυτική οξειδωση με υπεροξειδίο του υδρογόνου, οδηγεί στο σχηματισμό ενδιάμεσων οργανικών παραγώγων των οποίων ένα μέρος μετατρέπεται, κατά την εξέλιξη της οξειδωσης, σε διοξειδίο του άνθρακα και το υπόλοιπο παραμένει στο επεξεργασμένο απόβλητο. Τα παραμένοντα αυτά ενδιάμεσα παράγωγα, παρουσιάζουν χαμηλότερη τοξικότητα και αυξημένη ικανότητα βιοαποδόμησης, σε σχέση με τα αρχικά οργανικά συστατικά.

Λόγω του γεγονότος ότι ορισμένα οργανικά συστατικά είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στη χημική οξειδωση με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (π.χ. αλογονωμένες αλειφατικές ενώσεις), μελετάται η δυνατότητα επεξεργασίας τους με συνδυασμό υπεροξειδίου του υδρογόνου και υπεριώδους ακτινοβολίας. Η παράλληλη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας ενεργοποιεί το μόριο του υπεροξειδίου του υδρογόνου καθώς και το οργανικό υπόστρωμα οδηγώντας σε ιδιαίτερα υψηλές απομακρύνσεις οργανικού φορτίου

### **Χημική οξειδωση με χλώριο**

Η οξειδωτική δράση του μοριακού χλωρίου ( $Cl_2$ ) οδηγεί στην αναγωγή του προς ανιόν χλωρίου ( $Cl^-$ ). Οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις του χλωρίου με τις οργανικές ενώσεις, που υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα, είναι οι εξής:

- Αντίδραση με χουμικές ενώσεις: Τα κύρια προϊόντα χλωρίωσης των χουμικών ενώσεων είναι χλωροφόρμιο, χλωράλη, δι- και τρι-χλωρο-ακετοξικό οξύ, διχλωρο-βουτανοδικό οξύ και α-χλωριωμένα αλκανικά οξέα. Σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται η παρουσία και μη χλωριωμένων αρωματικών καρβοξυλικών οξέων
- Αντίδραση με αμινοξέα: Τα αμινοξέα που αντιδρούν με χλώριο βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή ή σε μορφή πεπτιδίων, πουρινών, πυριμιδινών και πρωτεϊνών. Η πορεία της αντίδρασης περιλαμβάνει τη

γρήγορη δημιουργία μονο- και διχλωροαμινών οι οποίες αντιδρούν στη συνέχεια δίνοντας αλδεΐδες ή νιτρίλια

- Αντίδραση με άλλες οργανικές ενώσεις: Η αντίδραση του χλωρίου με άλλες οργανικές ενώσεις (αρωματικές και αλειφατικές) μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω δράσεις:

- i) Υποκατάσταση υδρογόνων σε κορεσμένες οργανικές ενώσεις
- ii) Προσθήκη χλωρίου σε ακόρεστες οργανικές ενώσεις
- iii) Χλωροφορμική αντίδραση με μεθυλο-κετόνες

Για τις παραπάνω αντιδράσεις επισημαίνεται ότι η δράση του χλωρίου οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Οι περισσότερες από τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις (π.χ. χλωροφόρμιο, χλωροβενζόλιο, χλωροφαινόλες) είναι ιδιαίτερα τοξικές. Με βάση το γεγονός αυτό συμπεραίνεται ότι δεν ενδείκνυται η χρήση του χλωρίου για την οξείδωση του οργανικού φορτίου που υπάρχει σε υδατικά διαλύματα.

Αντίθετα, το χλώριο και χημικές του ενώσεις, όπως το υποχλωριώδες ασβέστιο ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ) και το υποχλωριώδες νάτριο ( $\text{NaOCl}$ ), χρησιμοποιούνται ευρέως για την οξείδωση της αμμωνίας. Κατά την προσθήκη τους στα υδατικά διαλύματα αρχικά λαμβάνει χώρα υδρόλυσή τους και παράγεται υποχλωριώδες οξύ ( $\text{HOCl}$ ) το οποίο είναι ιδιαίτερα δραστικό οξειδωτικό μέσο και αντιδρά με την αμμωνία οδηγώντας στο σχηματισμό χλωραμινών. Οι αντιδράσεις εξαρτώνται από το pH, τη θερμοκρασία, το χρόνο της δράσης και τον αρχικό μοριακό λόγο: χλώριο/αμμωνία. (Για τιμές του λόγου μικρότερες από ένα σχηματίζονται μονοχλωραμίνες ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) και διχλωραμίνες ( $\text{NHCl}_2$ )). Παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υποχλωριώδους ασβεστίου, ένα μέρος των παραγομένων χλωραμινών οδηγεί στο σχηματισμό τριχλωριδίων του αζώτου ( $\text{NCl}_3$ ). Οι παραμένουσες χλωραμίνες οξειδώνονται περαιτέρω προς υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) και στοιχειακό άζωτο ( $\text{N}_2$ ).

Επιπλέον, με τη χρήση του χλωρίου επιτυγχάνεται παράλληλα και εξόντωση των μικροοργανισμών που τυχόν υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα μέσω βιοχημικών δράσεων. Παρόμοια μικροβιοκτόνο δράση παρουσιάζει το υποχλωριώδες οξύ (προϊόν

υδρόλυσης του χλωρίου, του υποχλωριώδους ασβεστίου και του υποχλωριώδους νατρίου) καθώς και οι χλωραμίνες (προϊόντα οξείδωσης της αμμωνίας).

Τέλος, το χλώριο χρησιμοποιείται για την οξείδωση των κυανιούχων ενώσεων μέσω των εξής μηχανισμών: Αρχικά, το χλώριο αντιδρά με τα κυανιούχα άλατα δίνοντας χλωροκυάνιο ( $\text{CNCl}$ ). Στη συνέχεια, παρουσία αλκαλίων, το σχηματισθέν χλωροκυάνιο δίνει κυανικά άλατα. Τα κυανικά παράγωγα που σχηματίζονται είναι λιγότερο τοξικά σε σχέση με τα αρχικά κυανιούχα και μπορούν να υποστούν περαιτέρω υδρόλυση, σε όξινες συνθήκες, δίνοντας αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα.

### **Χημική οξείδωση με άλλα οξειδωτικά μέσα**

Εξίσου σημαντικά οξειδωτικά μέσα είναι το υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ ), το διχρωμικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) και ο χρωμικός ανυδρίτης ( $\text{CrO}_3$ ). Το υπερμαγγανικό κάλιο χρησιμοποιείται σε ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον οπότε ανάγεται προς διοξείδιο του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ), είτε σε όξινο περιβάλλον οπότε ανάγεται προς δισθενές μαγγάνιο ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Το διχρωμικό κάλιο χρησιμοποιείται σε όξινο περιβάλλον θεικού οξέος παρουσία καταλύτη θεικού αργύρου ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) ενώ ο χρωμικός ανυδρίτης σε όξινο περιβάλλον οξικού οξέος. Και τα δύο αυτά αντιδραστήρια ανάγονται προς τρισθενές χρώμιο ( $\text{Cr}^{3+}$ ).

Οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις οξείδωσης των οργανικών ενώσεων που λαμβάνουν χώρα με τη χρήση των οξειδωτικών υπερμαγγανικό κάλιο, διχρωμικό κάλιο και χρωμικός ανυδρίτης είναι οι εξής:

- Αντίδραση με αλειφατικές οργανικές ενώσεις
- Αντίδραση με αρωματικές οργανικές ενώσεις (οξείδωση πλευρικής αλυσίδας)
- Αντίδραση με κετόνες (σχάση δεσμού C-C)
- Αντίδραση με ακόρεστες οργανικές ενώσεις (σχάση διπλού ή τριπλού δεσμού)

### Χημική οξείδωση με υγρό αέρα

Η μέθοδος της χημικής οξείδωσης με υγρό αέρα (wet-air oxidation) βασίζεται σε μια υγρής φάσης αντίδραση ανάμεσα στο οργανικό φορτίο και το οξυγόνο που παράγεται από πεπιεσμένο αέρα. Είναι η μοναδική μέθοδος οξείδωσης που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (175 μέχρι 325°C) και πολύ υψηλές πιέσεις (21 μέχρι 210 atm). Θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος αφού αφενός οδηγεί σε πολύ υψηλές απομακρύνσεις οργανικού φορτίου και αφετέρου το παραμένον οργανικό φορτίο αποτελείται από καρβοξυλικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους (κυρίως οξικό οξύ). Παρά το γεγονός αυτό, η μέθοδος δεν παρουσιάζει ευρεία εφαρμογή λόγω των εξειδικευμένων συνθηκών λειτουργίας της και του μεγάλου κόστους που παρουσιάζει (αυξημένες απαιτήσεις ενέργειας κ.λπ.).

Στον Πίνακα 5 γίνεται μια συγκεντρωτική παράθεση των διαφόρων οξειδωτικών μέσων καθώς και των κυριοτέρων εφαρμογών που αυτά παρουσιάζουν.

**Πίνακας 5: Κύριες εφαρμογές των διαφόρων οξειδωτικών μέσων**

Οξειδωτικό	Εφαρμογές
Χλώριο $K_2FeO_4$	οξείδωση ανοργάνων συστατικών ( $CN^-$ , $NH_3$ , $Fe^{2+}$ ) οξείδωση τοξικών και δύσκολα αποδομήσιμων οργανικών
$KMnO_4$	οξείδωση ανοργάνων συστατικών, χουμικών συστατικών
Όζον ( $O_3$ )	οξείδωση ανοργάνων συστατικών, τοξικών και δύσκολα αποδομήσιμων οργανικών
Υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ )	οξείδωση τοξικών και δύσκολα αποδομήσιμων οργανικών, θειούχων και κυανιούχων

### 7. Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας απομακρύνει αποτελεσματικά τα διαλυμένα οργανικά συστατικά ακόμα και όταν αυτά βρίσκονται στα απόβλητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η απομάκρυνση αυτή γίνεται με το μηχανισμό της προσρόφησης. Οι οργανικές ουσίες προσροφώνται στη μεγάλη ειδική επιφάνεια του άνθρακα ενώ, παράλληλα, η βιολογική αποδόμηση ανοίγει ξανά τους πόρους και τις διόδους μεταξύ των κόκκων.

Λόγω αυτής της συμβολής της βιολογικής δράσεως, η παρουσία τοξικών ουσιών στα απόβλητα οδηγεί σε μείωση της απόδοσης του συστήματος.

Για τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου αποβλήτων, χρησιμοποιείται συνήθως ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας, είτε για τριτοβάθμια επεξεργασία μετά το βιολογικό καθαρισμό, είτε σαν δεύτερο στάδιο επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις φυσικοχημικού καθαρισμού. Οι μονάδες επαφής του άνθρακα με τα απόβλητα αποτελούνται είτε από κλίνες με καθοδική ροή που προσροφούν και διυλίζουν ταυτόχρονα τα αιωρούμενα στερεά είτε από στήλες με ανοδική ή καθοδική ροή. Ο χρόνος επαφής πρέπει να είναι όσο το δυνατό περιορισμένος, διότι οι αυξημένοι χρόνοι παρόλο που δεν βελτιώνουν ουσιαστικά την απόδοση, οδηγούν στη δημιουργία ανεπιθύμητων αναερόβιων συνθηκών (παραγωγή υδροθείου). Ο ενεργός άνθρακας μετά την εξάντληση του, αναγεννάται και ενεργοποιείται με θερμική επεξεργασία.

Ο σχεδιασμός των μονάδων επεξεργασίας γίνεται με βάση έξι σημαντικές παραμέτρους και οι οποίες είναι: α) ποσότητα ενεργού άνθρακα (απαιτήση αναγέννησης), β) χρόνος επαφής, γ) υδραυλικό φορτίο, δ) ρυθμός καθαρισμού, ε) διάταξη ροής (ανοδική ή καθοδική, ένα ή πολλά στάδια) και στ) λειτουργία και είδος δεξαμενής επαφής (με βαρύτητα ή πίεση, χαλύβδινη ή από σκυρόδεμα). Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι με τη χρήση του ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από τα απόβλητα, τα οργανικά συστατικά μικρού μοριακού βάρους δεν δεσμεύονται από το σύστημα του ενεργού άνθρακα.

## **8. Αντίστροφη ώσμωση**

Η επεξεργασία των αποβλήτων με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης στηρίζεται στη χρήση κυρίως μεμβρανών οξικής κυτταρίνης και οι βασικότερες παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη είναι ο τύπος της μεμβράνης και το pH. Για την αποφυγή φραξίματος των πόρων της μεμβράνης από κολλοειδή σωματίδια, είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία του αποβλήτου με σκοπό τη μείωση της θολερότητας και την απομάκρυνση ορισμένων μετάλλων (π.χ. σίδηρος).

Η μέθοδος της αντίστροφης ώσμωσης, απομακρύνει τα υψηλού μοριακού βάρους οργανικά συστατικά και όχι τα ελεύθερα πτητικά οξέα. Επίσης παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως οι μεγάλες τιμές απομάκρυνσης ρυπαντικού φορτίου, ο μικρός χώρος εγκατάστασης, η μεγάλη ευελιξία ως προς τις μεταβαλλόμενες ροές του αποβλήτου και τις μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις διαλυμένων ουσιών σε αυτό καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος.

## **9. Ιοντοεναλλαγή**

Η ιοντοεναλλαγή, είναι μια αρκετά διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και βασίζεται στην ικανότητα κάποιων υλικών - ορυκτών (ζεόλιθοι) ή συνθετικών (ρητίνες)- να δεσμεύουν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Η επεξεργασία με τη μέθοδο αυτή, πραγματοποιείται με χρήση καταλλήλων στηλών οι οποίες πληρώνονται με ιοντοεναλλάκτη. Μέσα από τις στήλες περνούν τα απόβλητα, ο ιονοεναλλάκτης δεσμεύει τα προς απομάκρυνση ιόντα και στο τέλος αναγεννάται για να επαναχρησιμοποιηθεί.

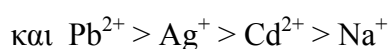
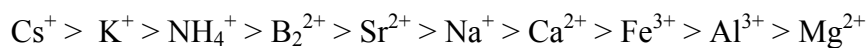
Η ιοντοεναλλακτική συμπεριφορά του ζεόλιθου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι οι εξής:

- Το είδος και το μέγεθος του ιόντος που εναλλάσσεται, καθώς και το φορτίο του.
- Η θερμοκρασία
- Η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα
- Το είδος των άλλων ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα
- Το διαλυτικό μέσο (καλύτερα αποτελέσματα σε υδατικά παρά σε οργανικά διαλύματα).
- Η δομή του συγκεκριμένου ζεόλιθου.

Με βάση τα πιο πάνω, φαίνεται καθαρά ότι ο ζεόλιθος δεν παρουσιάζει την ίδια ιοντοεναλλακτική ικανότητα για όλα τα ιόντα, αλλά παρουσιάζει αυξημένη εκλεκτικότητα για ορισμένα από αυτά και μειωμένη για κάποια άλλα. Από την ίδια τη φύση της εναλλαγής ο ζεόλιθος παίρνει ένα ιόν και απελευθερώνει κάποιο άλλο, και έτσι, θεωρητικά, μπορεί να υπολογισθεί η εναλλακτική του ικανότητα. Για πρακτικούς λόγους, η πραγματική ιοντοεναλλακτική ικανότητα μετριέται, πάντα, σε



σχέση με τα ιόντα που ελευθερώνονται από το ζεόλιθο. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για τον κλινοπτιλόλιθο (φυσικός ζεόλιθος), η συνολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κυμαίνεται από 1.6 μέχρι 2 meq/g. Επίσης, η εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για διάφορα κατιόντα προσδιορίστηκε ότι έχει την ακόλουθη σειρά:



Με βάση τη σειρά αυτή φαίνεται ότι ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο τελευταίο στάδιο της τριτογενούς επεξεργασίας για την απομάκρυνση μολύβδου και καδμίου καθώς και για την απομάκρυνση καϊσίου και στροντίου από ραδιενεργά υγρά απόβλητα. Επιπλέον, παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς το ιόν αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ) και άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την απομάκρυνση αμμωνιακού φορτίου από υγρά απόβλητα.

## **Δ. Αστικά λύματα**

### **1. Εισαγωγή**

Αστικά λύματα ονομάζονται τα οικιακά λύματα ή το μίγμα οικιακών με βιομηχανικά λύματα ή/και όμβρια ύδατα. Αντίστοιχα, οικιακά λύματα ονομάζονται τα λύματα από περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών που προέρχονται κυρίως από τον ανθρώπινο μεταβολισμό και τις εμπορικές δραστηριότητες. Τα αστικά λύματα ποσοτικά και ποιοτικά παρουσιάζουν ορισμένα χαρακτηριστικά τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια.

### **2. Ποσότητα αστικών λυμάτων**

Οι παραγόμενες ποσότητες αστικών λυμάτων παρουσιάζουν μια σχετική σταθερότητα και εκτιμάται πως - με την προϋπόθεση ότι η εφαρμοζόμενη πολιτική διαχείρισης του νερού δεν ευνοεί την υπερκατανάλωσή του - η μέση ημερήσια παραγωγή ανά κάτοικο κυμαίνεται περίπου στα 160 – 170 λίτρα. Επομένως, για συγκεκριμένο πληθυσμό μπορεί εύκολα να εκτιμηθεί η παραγόμενη ποσότητα λυμάτων.

### 3. Ποιότητα αστικών λυμάτων

Οι βασικές ρυπαντικές παράμετροι των αστικών λυμάτων είναι:

- Αιωρούμενα στερεά (Suspended Solids – TSS)
- Οργανικό φορτίο (το οποίο προσδιορίζεται με τις παραμέτρους COD και BOD<sub>5</sub>)
- Ενώσεις του αζώτου
- Ενώσεις του φωσφόρου
- Κολοβακτηρίδια

Τα αιωρούμενα στερεά μαζί με τα διαλυμένα στερεά (Dissolved Solids, DS) αποτελούν τα ολικά στερεά (Total Solids, TS). Τόσο τα αιωρούμενα όσο και τα ολικά στερεά διακρίνονται σε πτητικά (Volatile Solids, VS) και σταθερά (Fixed Solids, FS). Τα πτητικά είναι αυτά που αεριοποιούνται σε θερμοκρασία 550°C και αντιπροσωπεύουν κυρίως τα οργανικά στερεά ενώ τα σταθερά είναι το υπόλειμμα της καύσης και αποτελούνται από ανόργανα στερεά.

Στις περιπτώσεις που τα αστικά λύματα δεν υφίστανται αποτελεσματική επεξεργασία, το περιεχόμενο σε αυτά ρυπαντικό φορτίο ενδέχεται να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στους φυσικούς αποδέκτες. Ενδεικτικά αναφέρονται:

- Η παρουσία οργανικού φορτίου οδηγεί στην ανάπτυξη φαινομένων αποξυγόνωσης των φυσικών υδατικών αποδεκτών (μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου)
- Το αμμωνιακό άζωτο (αμμωνιακό ιόν –  $\text{NH}_4^+$ ) μετατρέπεται σε νιτρικά τα οποία επίσης οδηγούν σε φαινόμενα αποξυγόνωσης
- Η μη ιονισμένη συνιστώσα του αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_3$ ) είναι τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς
- Το άζωτο (υπό τη μορφή αμμωνιακών και νιτρικών), όπως και ο φώσφορος (υπό τη μορφή φωσφορικών) είναι οι δύο κατηγορίες θρεπτικών αλάτων που ευθύνονται για την ανάπτυξη του φαινομένου του ευτροφισμού (ο εμπλουτισμός των υδάτων με θρεπτικές ουσίες, ιδίως ενώσεις αζώτου ή/και φωσφόρου που προκαλεί την ταχύτερη ανάπτυξη φυκών και ανωτέρων μορφών φυτικής ζωής, με συνακόλουθη ανεπιθύμητη διαταραχή της ισορροπίας των οργανισμών που ζουν στα ύδατα και υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων)

- Τα κολοβακτηρίδια αποτελούν δείκτη της δυνητικής παθογένειας των αστικών λυμάτων

Όπως και στην περίπτωση της ποσότητας των αστικών λυμάτων, η ποιότητά τους (σύσταση) παρουσιάζει επίσης μια σχετική σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων μπορούν να εκτιμηθούν ως εξής:

- Βιοαποδομήσιμο οργανικό φορτίο, εκφρασμένο ως BOD<sub>5</sub>: 60 g/κάτοικο. ημέρα
- Αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids – TSS): 70 – 80 g/κάτοικο. ημέρα
- Ολικό άζωτο: 15 – 20% της τιμής του BOD<sub>5</sub> ή 9 – 12 g/κάτοικο. ημέρα
- Ολικός φώσφορος: 4 – 5% της τιμής του BOD<sub>5</sub> ή 2,4 – 3 g/κάτοικο. ημέρα
- Κολοβακτηρίδια:  $2 \cdot 10^9$  /κάτοικο. ημέρα
- Πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS): 70 – 80% των Αιωρουμένων στερεών (SS) ή 50 – 64 g/κάτοικο. ημέρα

Σημαντική παράμετρος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό φορτίων αστικών λυμάτων είναι και η μονάδα ισοδύναμου πληθυσμού (ι.π.). 1 μονάδα ι.π. είναι η ποσότητα βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου που παράγει ένας κάτοικος σε ημερήσια βάση και ισούται με 60 BOD<sub>5</sub>.

#### **4. Έλεγχος αστικών λυμάτων**

Για τον έλεγχο και γενικότερα τη διαχείριση των αστικών λυμάτων ισχύουν τα προβλεπόμενα της Κοινοτικής Οδηγίας 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 21<sup>ης</sup> Μαΐου 1991 για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, όπως αυτή τροποποιήθηκε από την Οδηγία 98/15/ΕΚ, του Συμβουλίου της 27/10/1998. Η Οδηγία αφορά στη συλλογή, επεξεργασία και την τελική διάθεση των αστικών λυμάτων και ειδικότερα στην ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων αυτών, έτσι ώστε να αποφεύγονται οι αρνητικές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον. Για εφαρμογή των προβλεπόμενων της Οδηγίας, οι χώρες – μέλη υποχρεούνται όπως προωθήσουν τους κατάλληλους κανονισμούς, διατάξεις και νομοθετικό πλαίσιο αναφορικά με την τελική διάθεση των εκροών από τις Μονάδες Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων (ΜΕΑΛ) και την πιθανή απόρριψη υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στα αποχετευτικά δίκτυα που καταλήγουν σε ΜΕΑΛ.

Επίσης, πρέπει να διασφαλίζεται η κατασκευή και λειτουργία συστημάτων για τη συλλογή και επεξεργασία των αστικών λυμάτων που παράγονται σε όλους τους οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό (ι.π) μεγαλύτερο από 2000. Για την επεξεργασία των λυμάτων είναι υποχρεωτική η εφαρμογή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας δηλαδή βιολογικής με δευτεροβάθμια καθίζηση. Στις περιπτώσεις που το επεξεργασμένο απόβλητο διατίθεται σε περιοχές που χαρακτηρίζονται ως ευαίσθητες, απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία των λυμάτων πριν από την τελική τους διάθεση και συγκεκριμένα, εκτός από δευτεροβάθμια απαιτείται και τριτοβάθμια επεξεργασία. Η επεξεργασία μπορεί να είναι απλούστερη, μόνο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και αφορά μόνο για απορρίψεις σε παράκτια ύδατα ή εκβολές ποταμών που έχουν κριθεί ως λιγότερο ευαίσθητες. Τα χρονικά περιθώρια που θέτει η Οδηγία για εναρμόνιση των κρατών – μελών ανάλογα με το μέγεθος του οικισμού και την ευαισθησία του υδάτινου αποδέκτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1: Χρονικό πλαίσιο εναρμόνισης των κρατών-μελών αναφορικά με την κατασκευή δικτύων αποχέτευσης και επεξεργασία των λυμάτων**

Υποχρεώσεις	(ι.π) 2000 – 10000	(ι.π) 10000 – 15000	(ι.π) > 15000
<b>Δίκτυα αποχέτευσης αστικών λυμάτων</b>	31/12/2005 -	31/12/2005 Ευαίσθητες ζώνες: 31/12/1998	31/12/2000 Ευαίσθητες ζώνες: 31/12/1998
<b>Δευτεροβάθμια Επεξεργασία</b>	31/12/2005	31/12/2005	31/12/2000

#### **Όρια απόρριψης αστικών λυμάτων**

Επιπλέον, καθορίζονται οι προδιαγραφές για την κατασκευή των ΜΕΑΛ και οι απαιτήσεις που πρέπει να πληρούνται, προκειμένου για την εύρυθμη και εναρμονισμένη λειτουργία των ΜΕΑΛ, όταν οι απορρίψεις εισέρχονται σε ύδατα υποδοχής. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές των παραμέτρων απορρίψεων των ΜΕΑΛ απαιτείται να είναι εντός συγκεκριμένων ορίων (Πίνακας 2). Οι παράμετροι που

εξετάζονται είναι BOD, COD και TSS, καθώς δεν επιβάλλεται η ανάλυση επιπλέον παραμέτρων για τα αστικά λύματα, σύμφωνα με τη συγκεκριμένη νομοθεσία.

**Πίνακας 2: Απαιτήσεις για απορρίψεις από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων (εφαρμόζεται η τιμή συγκέντρωσης ή το ποσοστό μείωσης)**

Παράμετροι συγκέντρωσης	Τιμή συγκέντρωσης	Ελάχιστη μείωση	Μέθοδοι /αναφοράς	μέτρησης
<b>Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο - BOD<sub>5</sub> (στους 20<sup>0</sup>C) χωρίς νιτροποίηση</b>	25mg/l	70-90 %  40 % για ορεινές περιοχές (1500m υψόμετρο)	Ομοιογενοποιημένο, αδιάθιτο, χωρίς καθίζηση δείγμα. Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου πριν και μετά από πενθήμερη επώαση στους 20 <sup>0</sup> C ± 1 <sup>0</sup> C, απουσία φωτός. Προσθήκη παρεμποδιστή της νιτροποίησης	
<b>Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο - COD</b>	125 mg/l	75%	Ομοιογενοποιημένο, αδιάθιτο, χωρίς καθίζηση δείγμα. Προσδιορισμός με τη μέθοδο διχρωμικού καλίου	
<b>Ολικά αιωρούμενα στερεά - TSS</b>	35 mg/l (>10000ι.π.)  60 mg/l (2000-10000 ι.π.)	90% (>10000 ι.π.)  70% (2000 – 10000 ι.π.)	- Διήθηση δείγματος μέσω φίλτρου μεμβράνης των 0,45μm, ξήρανση σε θερμοκρασία 105 <sup>0</sup> C και ζύγιση.  - Φυγοκέντριση δείγματος (επί 5 τουλάχιστον λεπτά, με μέση επιτάχυνση 2800-3200 gpm), ξήρανση σε θερμοκρασία 105 <sup>0</sup> C και ζύγιση.	

Σχετικά με τον πιο πάνω πίνακα σημειώνονται τα εξής: Η ελάχιστη μείωση υπολογίζεται σε σχέση με το ρυπαντικό φορτίο που μετράται στην είσοδο. Η μέτρηση του BOD μπορεί να αντικατασταθεί από τη μέτρηση άλλης παραμέτρου όπως ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) ή ολικές απαιτήσεις σε οξυγόνο (TOD), δεδομένου ότι μπορεί να βρεθεί σχέση μεταξύ του BOD και της αντίστοιχης παραμέτρου. Η απαίτηση για μείωση 90% των ολικών αιωρούμενων στερεών είναι προαιρετική. Είναι σημαντικό επίσης να σημειωθεί ότι οι αναλύσεις που αφορούν απορρίψεις από τελμάτωση (lagooning) διεξάγονται σε διηθημένα δείγματα. Ωστόσο, η συγκέντρωση του συνόλου των αιωρούμενων στερεών σε αδιήθητα δείγματα υδάτων δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 150 mg/l.

Αναφορικά με τις απορρίψεις των ΜΕΑΛ σε περιοχές που χαρακτηρίζονται ως ευαίσθητες λόγω της ύπαρξης ευτροφισμού, απαιτείται επιπλέον, η παρακολούθηση των τιμών αζώτου (N) και φωσφόρου (P), όπως αυτές περιγράφονται στον Πίνακα 3.

**Πίνακας 3: Απαιτήσεις για απορρίψεις από σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε ευαίσθητες περιοχές όπου παρουσιάζεται ευτροφισμός**

Παράμετροι συγκέντρωσης	Τιμή συγκέντρωσης	Ελάχιστη μείωση	Μέθοδοι μέτρησης /αναφοράς
<b>Ολικός Φώσφορος - P</b>	2 mg/l (10000-100000 ιπ) 1 mg/l (>100000 ιπ)	80%	Φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης
<b>Ολικό άζωτο – N</b>	15 mg/l (10000-100000 ιπ) 10 mg/l (>100000 ιπ)	70-80%	Φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης

Σχετικά με τον παραπάνω πίνακα σημειώνονται τα εξής: Αναλόγως των τοπικών συνθηκών μπορεί να εξετάζεται η μία ή και οι δύο παράμετροι όπως επίσης η τιμή συγκέντρωσης ή το ποσοστό μείωσης, αντίστοιχα. Η ελάχιστη μείωση υπολογίζεται σε σχέση με το φορτίο που μετράται στην είσοδο. Επίσης σημειώνεται ότι Ολικό Άζωτο σημαίνει το άθροισμα του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (οργανικό άζωτο και

NH<sub>3</sub>) του αζώτου των νιτρικών ιόντων και του αζώτου των νιτρωδών ιόντων. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση που ο ι.π. υπερβαίνει τις 100.000 τότε ο ημερήσιος μέσος όρος δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20 mg/l N. Η απαίτηση αυτή αναφέρεται σε θερμοκρασία ύδατος τουλάχιστον 20<sup>0</sup>C κατά τη λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας των λυμάτων.

Ως προς τις μεθόδους μέτρησης των ρυπαντικών παραμέτρων των πινάκων 2 και 3, είναι δυνατό να χρησιμοποιούνται εναλλακτικά και άλλες μέθοδοι υπό την προϋπόθεση ότι αποδεδειγμένα οδηγούν σε ισοδύναμα αποτελέσματα.

#### **Δειγματοληψίες αστικών λυμάτων**

Όσον αφορά στη διενέργεια των δειγματοληψιών, πρέπει να λαμβάνονται εικοσιτετράωρα δείγματα ανάλογα προς τη ροή ή βασισμένα στη χρονική διάρκεια από το ίδιο σαφώς καθορισμένο σημείο της εξόδου της ΜΕΑΛ και εφόσον χρειάζεται, της εισόδου της ΜΕΑΛ, ώστε να ελέγχεται κατά πόσον τα εξερχόμενα επεξεργασμένα λύματα πληρούν τις απαιτήσεις απόρριψης που ορίζονται στην Οδηγία. Επιπλέον, εφαρμόζονται κατάλληλες πρότυπες πρακτικές με στόχο την πρόληψη ή μείωση στο ελάχιστο της δυνατότητας βιοαποδόμησης του ρυπαντικού φορτίου και γενικότερα διαφοροποίησης της σύστασης των δειγμάτων κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ συλλογής και διενέργειας των εργαστηριακών αναλύσεων (συντήρηση δειγμάτων).

Ο ελάχιστος ετήσιος αριθμός δειγμάτων πρέπει να καθορίζεται ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας επεξεργασίας και τα δείγματα να συλλέγονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του έτους. Πιο συγκεκριμένα:

I. Για σταθμούς επεξεργασίας με 2000 – 9999 ι.π.: Λαμβάνονται προς ανάλυση 12 δείγματα τον πρώτο χρόνο λειτουργίας και 4 δείγματα τα επόμενα χρόνια εφόσον αποδειχθεί ότι τον πρώτο χρόνο το νερό πληροί τις διατάξεις της Οδηγίας 91/271/ΕΟΚ. Εάν κανένα από τα 4 δείγματα δεν είναι ικανοποιητικό, τότε τον επόμενο χρόνο πρέπει να λαμβάνονται 12 δείγματα.

II. Για σταθμούς επεξεργασίας με 10000 – 49999 ι.π.: Λαμβάνονται προς ανάλυση 12 δείγματα ετησίως

III. Για σταθμούς επεξεργασίας με άνω των 50 000 ι.π.: Λαμβάνονται προς ανάλυση 24 δείγματα ετησίως.

**Πίνακας 4: Ελάχιστος ετήσιος αριθμός δειγμάτων ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας επεξεργασίας**

Σταθμοί επεξεργασίας δυναμικότητας	Ελάχιστος ετήσιος αριθμός δειγμάτων
2000 – 9999 ι.π	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ 12 δείγματα τον πρώτο χρόνο λειτουργίας</li><li>◆ 4 δείγματα τα επόμενα χρόνια εφόσον αποδειχθεί ότι τον πρώτο χρόνο το νερό πληροί τις διατάξεις της Οδηγίας</li><li>◆ Εάν κανένα από τα 4 δείγματα δεν είναι ικανοποιητικό, τότε τον επόμενο χρόνο πρέπει να λαμβάνονται 12 δείγματα.</li></ul>
10000 – 49999 ι.π.	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ 12 δείγματα ετησίως</li></ul>
Άνω των 50 000 ι.π	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ 24 δείγματα ετησίως</li></ul>

Τα επεξεργασμένα λύματα θεωρείται ότι ανταποκρίνονται στις σχετικά ποιοτικά όρια, εάν για καθεμία παράμετρο ξεχωριστά, τα αποτελέσματα των αναλύσεων ανταποκρίνονται στη σχετική τιμή της παραμέτρου ως εξής:

α) για τις παραμέτρους που ορίζονται στον Πίνακα 2, ο ανώτατος αριθμός δειγμάτων ο οποίος επιτρέπεται να μην συμφωνεί με τις απαιτήσεις για τις συγκεντρώσεις ή/και τα ποσοστά μείωσης, καθορίζεται στον Πίνακα 5 που ακολουθεί.

**Πίνακας 5: Αριθμός δειγμάτων που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια οποιουδήποτε έτους - Ανώτατος αριθμός δειγμάτων που αποκλίνουν**



<b>Αριθμός δειγμάτων που λαμβάνονται στη διάρκεια οποιουδήποτε έτους</b>	<b>Ανώτατος αριθμός δειγμάτων που αποκλίνουν</b>
4-7	1
8-16	2
17-28	3
29-40	4
41-53	5
54-67	6
68-81	7
82-95	8
96-110	9
111-125	10
126-140	11
141-155	12
156-171	13
172-187	14
188-203	15
204-219	16
220-235	17
236-251	18
252-268	19
269-284	20
285-300	21
301-317	22
318-334	23
335-350	24
351-365	25

β) για τις παραμέτρους του Πίνακα 2, όσον αφορά στις συγκεντρώσεις, τα εκτός ορίων δείγματα τα οποία λαμβάνονται υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας δεν πρέπει να αποκλίνουν από τις τιμές των παραμέτρων περισσότερο από 100 %. Για τις

οριακές τιμές συγκέντρωσης που αφορούν τα ολικά αιωρούμενα στερεά, είναι δεκτές αποκλίσεις μέχρι 150 %.

γ) για τις παραμέτρους που αναφέρονται στον Πίνακα 3, ο ετήσιος μέσος όρος των τιμών των δειγμάτων για κάθε παράμετρο δεν πρέπει να υπερβαίνει τις σχετικές οριακές τιμές.

Σημειώνεται ότι δεν λαμβάνονται υπόψη οι ακραίες τιμές παραμέτρων που προσδιορίζονται σε κάποια δείγματα λυμάτων, εφόσον οφείλονται σε ασυνήθεις καταστάσεις, όπως π.χ. έντονη και συνεχής βροχόπτωση.

### **Υγρά Βιομηχανικά απόβλητα που απορρίπτονται στο αποχετευτικό δίκτυο**

Τα βιομηχανικά απόβλητα που διοχετεύονται σε αποχετευτικά δίκτυα και καταλήγουν σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων πρέπει να υποβάλλονται σε προκαταρκτική επεξεργασία πριν την απόρριψή τους, έτσι ώστε :

- να προστατεύεται η υγεία του προσωπικού που εργάζεται στα αποχετευτικά δίκτυα και τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

- να εξασφαλίζεται ότι δεν προκαλείται ζημιά στα αποχετευτικά δίκτυα, τις μονάδες επεξεργασίας

λυμάτων και το συναφή εξοπλισμό

- να εξασφαλίζεται ότι δεν εμποδίζεται η λειτουργία των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων και η επεξεργασία της παραγόμενης ιλύος (λυματολάσπης)

- να ελέγχεται ότι οι απορρίψεις από τις μονάδες συνεπεξεργασίας λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δεν επηρεάζουν αρνητικά το περιβάλλον και δεν εμποδίζουν την τήρηση των απαιτήσεων άλλων Κοινοτικών Οδηγιών σχετικά με την ποιότητα των υδατικών αποδεκτών

### **Αστικά λύματα και Ευαίσθητες περιοχές**

#### **Α . Ευαίσθητες περιοχές**

Ένας υδατικός αποδέκτης χαρακτηρίζεται ως ευαίσθητη περιοχή, αν εμπίπτει σε μία από τις εξής ομάδες :

- α ) φυσικές λίμνες γλυκών υδάτων, εκβολές ποταμών και παράκτια ύδατα όπου παρουσιάζεται ευτροφισμός ή όπου μπορεί, στο εγγύς μέλλον, να παρουσιασθεί ευτροφισμός αν δεν ληφθούν προστατευτικά μέτρα .

Όταν εξετάζεται ποια θρεπτικά συστατικά πρέπει να μειωθούν με περαιτέρω επεξεργασία, λαμβάνονται υπόψη τα εξής:

i ) ρεύματα τα οποία καταλήγουν σε λίμνες/ταμιευτήρες/κλειστούς όρμους που διαπιστώνεται ότι έχουν ασθενή εναλλαγή ύδατος, οπότε μπορεί να λάβει χώρα συσσώρευση θρεπτικών. Στις περιοχές αυτές, η επεξεργασία πρέπει να περιλαμβάνει την απομάκρυνση του φωσφόρου. Όπου πραγματοποιούνται απορρίψεις από μεγάλους οικισμούς, πρέπει να εξετάζεται και η απομάκρυνση του αζώτου

ii ) εκβολές ποταμών, όρμοι και άλλα παράκτια ύδατα που διαπιστώνεται ότι έχουν ασθενή εναλλαγή ύδατος ή που δέχονται μεγάλες ποσότητες θρεπτικών συστατικών. Οι απορρίψεις από μικρούς οικισμούς συνήθως είναι δευτερεύουσας σημασίας στις περιοχές αυτές, αλλά για τους μεγάλους οικισμούς, η επεξεργασία πρέπει να περιλαμβάνει την απομάκρυνση του φωσφόρου ή/και του αζώτου, εκτός αν μπορεί να αποδειχθεί ότι η αφαίρεση αυτή δεν θα επηρεάσει το επίπεδο ευτροφισμού

β ) επιφανειακά γλυκά ύδατα που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου νερού τα οποία θα μπορούσαν να περιέχουν νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από εκείνη που προβλέπει η Οδηγία 75/440/ΕΟΚ περί της απαιτούμενης ποιότητας των υδάτων επιφανείας που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου αν δεν ληφθούν προστατευτικά μέτρα.

## B. Λιγότερο ευαίσθητες περιοχές

Ένας υδατικός αποδέκτης χαρακτηρίζεται ως λιγότερο ευαίσθητη περιοχή εάν τα απορριπτόμενα λύματα δεν επηρεάζουν δυσμενώς το περιβάλλον λόγω της μορφολογίας, της υδρολογίας ή των ειδικών υδραυλικών συνθηκών που επικρατούν στην περιοχή αυτή. Κατά τον προσδιορισμό των λιγότερο ευαίσθητων περιοχών, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής στοιχεία :

Ανοικτοί όρμοι, εκβολές ποταμών και άλλα παράκτια ύδατα με καλή εναλλαγή ύδατος και στα οποία δεν παρουσιάζεται ευτροφισμός ή εξάντληση οξυγόνου (αποξυγόνωση) ή στα οποία θεωρείται απίθανο να παρουσιαστεί ευτροφισμός ή εξάντληση οξυγόνου εξαιτίας της απόρριψης αστικών λυμάτων .

## **E. Επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων λυμάτων για αρδευτική χρήση**

### **1. Επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων λυμάτων για αρδευτικούς σκοπούς**

Η επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων για άρδευση θεωρείται αποτελεσματική πρακτική διάθεσή τους, δεδομένου ότι:

- i. Εξοικονομούνται φυσικά αποθέματα νερού, τα οποία στις περισσότερες περιοχές είναι περιορισμένα
- ii. Αποτελεί σταθερή πηγή νερού η οποία δεν εξαρτάται από τη βροχόπτωση
- iv. Εξασφαλίζεται η ποιότητα του περιβάλλοντος (έδαφος, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα), αφού δεν καταλήγουν σε αυτό απορρίψεις λυμάτων

Για την ασφαλή επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων απαιτείται συστηματικός έλεγχος της ποιότητάς του σε σχέση με τη γεωργική του χρήση όπως και έλεγχος παραμέτρων, η παρουσία των οποίων μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τα συστήματα άρδευσης.

Επίσης, λόγω του γεγονότος ότι υφίστανται περιπτώσεις όπου τα επεξεργασμένα λύματα καταλήγουν στα ύδατα φραγμάτων – τα οποία χρησιμοποιούνται για άρδευση ή για την παραγωγή πόσιμου νερού – πρέπει να ελέγχονται και άλλες παράμετροι που ενδέχεται να επηρεάσουν τις κατασκευές των φραγμάτων (π.χ. μπετόν της βάσης των φραγμάτων).

Τέλος, πρέπει να ελέγχεται και η ποιότητα του ανακυκλωμένου νερού στις περιπτώσεις που αυτό δεν χρησιμοποιείται άμεσα, αλλά αποθηκεύεται για μελλοντική χρήση, πρακτική που εφαρμόζεται κατά τους χειμερινούς μήνες, οπότε και μέρος των απαιτήσεων για άρδευση καλύπτονται από το νερό της βροχής.

## **2. Πρότυπα και προδιαγραφές για αρδευτική χρήση επεξεργασμένων λυμάτων**

Σύμφωνα με τη διεθνή πρακτική, έχουν αναπτυχθεί από Οργανισμούς όπως ο Food and Agriculture Organization – FAO των Ηνωμένων Εθνών και άλλους φορείς, πρότυπα και προδιαγραφές που εστιάζουν στη χρήση επεξεργασμένων λυμάτων για γεωργικούς σκοπούς. Στους Πίνακες 1 έως 3 που ακολουθούν, δίδονται στοιχεία που αφορούν στην ποιότητα του νερού και τις επιδράσεις του στα συστήματα άρδευσης με χρήση σταγόνων

**Πίνακας 1: Παράμετροι που πρέπει να ελέγχονται για το σχεδιασμό, κατασκευή και λειτουργία συστημάτων άρδευσης με χρήση σταγόνων**

Ανόργανα Άλατα
Σκληρότητα
Αιωρούμενα στερεά
Ολικά διαλυμένα στερεά
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)
Μικροοργανισμοί
Σίδηρος
Διαλυμένο οξυγόνο
Υδρόθειο
Βακτήρια οξειδοαναγωγής σιδήρου
Βακτήρια αναγωγής θεικών

**Πίνακας 2: Φυσικές, χημικές και βιολογικές παράμετροι που επηρεάζουν τα συστήματα άρδευσης με χρήση σταγόνων**

Φυσικές	Χημικές	Βιολογικές
Άμμος	Ανθρακικό ασβέστιο ή μαγνήσιο	Νηματοειδή
Χώμα - ιλύς	Θεικό ασβέστιο	
Οργανικά στερεά	Υδροξείδια βαρέων μετάλλων, οξείδια, ανθρακικά, πυριτικά και θειώδη άλατα	Μικροβιακές αποθέσεις σιδήρου, θείου και μαγγανίου
	Λιπάσματα φωσφόρου, αμμωνιακών, σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού, μαγγανίου	Βακτήρια, Υδρόβιοι μικροοργανισμοί

**Πίνακας 3: Επίδραση της ποιότητας του νερού στα αρδεύσιμα με χρήση σταγόνων εδάφη, ανάλογα με τις τιμές συγκεκριμένων παραμέτρων**

Παράμετρος	Επίδραση		
	Καμία	Ελάχιστη έως μέτρια	Μεγάλη
pH	<7	7 – 8	>8

Αιωρούμενα στερεά	<50	50 – 100	>100
Διαλυμένα στερεά	<500	500 – 2000	>2000
Μαγγάνιο	<0.1	0.1 – 1.5	>1.5
Σίδηρος	<0.1	0.1 – 1.5	>1.5
Υδροθείο	<0.5	0.5 – 2	>2
Βακτήρια	<10.000	10.000 – 50.000	>50.000

Σημ: (1) Όλες οι τιμές σε mg/l εκτός από τα βακτήρια (αριθμός/ml)

(2) Για συγκεντρώσεις σιδήρου >5 mg/l, ενδέχεται να εμφανισθεί ανισορροπία στη θρέψη και ανάπτυξη των καλλιεργειών

Στον Πίνακα 4 δίδονται στοιχεία αναφορικά με τις ποσότητες χλωρίου που απαιτούνται να προστίθενται στο επεξεργασμένο νερό, με στόχο την αντιμετώπιση ανεπιθύμητων συνθηκών που επιβαρύνουν την ποιότητά του και καθιστούν προβληματική τη χρήση του.

**Πίνακας 4: Απαιτούμενες ποσότητες χλωρίου για την αντιμετώπιση προβλημάτων σχετικά με την ποιότητα του επεξεργασμένου νερού**

Πιθανό πρόβλημα	Ανάγκες σε χλώριο
Υπαρξη αλγών	0.5 – 1 mg/l σε συνεχή βάση ή 20 mg/l για 20 λεπτά
Υπαρξη υδροθείου	3.5 – 9 φορές του υδροθείου που περιέχεται στο νερό
Υπαρξη βακτηρίων σιδήρου	1 mg/l (μεγαλύτερη, ανάλογα με τον πληθυσμό των βακτηρίων)

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται στοιχεία που αφορούν στις πιθανές επιδράσεις της ποιότητας του νερού στην άρδευση, ανάλογα με τις τιμές συγκεκριμένων παραμέτρων

**Πίνακας 5: Επιδράσεις της ποιότητας του νερού που χρησιμοποιείται για άρδευση, στα εδάφη, ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του**

Παράμετρος/πιθανό πρόβλημα	Μονάδες	Επίδραση		
		Καμία	Ελάχιστη - μέτρια	Μεγάλη
Αλατότητα <sup>(1)</sup>				
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	dS/m	<0.7	0.7 – 3	>3

<b>Ολικά διαλυμένα στερεά</b>	mg/l	<450	450 – 2.000	>2.000
<b>Διήθηση <sup>(2)</sup></b> <b>Λόγος προσρόφησης νατρίου (Sodium Adsorption Ratio – SAR)</b> <b>SAR:</b>		>0.7 >1.2 >1.9 >2.9 >5	0.7 – 0.2 1.2 – 0.3 1.9 – 0.5 2.9 – 1.3 5 – 2.9	<0.2 <0.3 <0.5 <1.3 <2.9
<b>Τοξικότητα συγκεκριμένων ιόντων <sup>(3)</sup></b> <b>Νάτριο</b> Επιφανειακή άρδευση <sup>(4)</sup> Άρδευση με εκτοξευτήρες (sprinklers) <sup>(5)</sup>	SAR me/l	<3 <3	3 – 9 >3	>9
<b>Χλωριόντα</b> Επιφανειακή άρδευση <sup>(4)</sup> Άρδευση με εκτοξευτήρες (sprinklers) <sup>(5)</sup>	me/l me/l	<4 <3	4 – 10 >3	>10 >3
<b>Βόριο</b>	mg/l	<0.7	0.7 - 3	>3
<b>Άλλες παράμετροι/επιδράσεις <sup>(6)</sup></b> <b>Άζωτο νιτρικών</b> <b>Όξινα ανθρακικά</b>	mg/l me/l	<5 <1.5	5 – 30 1.5 – 8.5	>30 >8.5

(1): Επηρεάζεται η διαθεσιμότητα του νερού στις καλλιέργειες

(2): Επηρεάζεται ο ρυθμός διήθησης του νερού στο έδαφος

(3): Επηρεάζονται συγκεκριμένες ευπαθείς καλλιέργειες

(4): Για επιφανειακή άρδευση κυρίως δένδρων και ξυλωδών φυτών

(5): Με υπερυψωμένα συστήματα εκτοξευτήρων, ενδέχεται να απορροφηθούν διαμέσου των φύλλων δένδρων και ξυλωδών φυτών

(6): Επηρεάζονται ευπαθείς καλλιέργειες

Επίσης, στον Πίνακα 6 δίδονται τα όρια αλατότητας του εδάφους που αρδεύεται (εκφρασμένα με την παράμετρο ηλεκτρικής αγωγιμότητας), για τα οποία ενδέχεται να δημιουργηθούν προβλήματα στις αντίστοιχες καλλιέργειες.

**Πίνακας 6: Όρια αλατότητας εδάφους**

Όρια αλατότητας	Επίδραση στις καλλιέργειες
<1.3	Ευπάθεια
1.3 – 3	Μέτρια ευπάθεια
3 – 6	Μέτρια ανεκτικότητα
6 – 10	Ανεκτικότητα
>10	Ακαταλληλότητα

Σημ: Όλες οι τιμές σε dS/m

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται προτεινόμενα όρια συγκέντρωσης μετάλλων στο νερό που προορίζεται για άρδευση και οι πιθανές επιδράσεις στις καλλιέργειες. Οι συγκεντρώσεις μετάλλων στο επεξεργασμένο νερό πρέπει να ελέγχονται απαραίτητως στις περιπτώσεις που απορρίπτονται στο αποχετευτικό δίκτυο και καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων απόβλητα από βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων (συνεπεξεργασία αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων).

**Πίνακας 7: Προτεινόμενα όρια συγκέντρωσης μετάλλων στο νερό που προορίζεται για άρδευση και επιδράσεις στις καλλιέργειες**

Μέταλλο	Μέγιστη προτεινόμενη συγκέντρωση <sup>1</sup> (mg/l)	Παρατηρήσεις
Al	5	Τα όξινα εδάφη (pH<5,5) ενδέχεται να καταστούν μη-παραγωγικά, ενώ τα βασικά εδάφη (pH>7) κατακρημνίζουν το αλουμίνιο περιορίζοντας την τοξικότητα
As	0,1	Η επίδρασή του στα φυτά ποικίλει ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας (από 12mg/l για το γρασίδι μέχρι λιγότερο από 0,05mg/l για το ρύζι)
Be	0,1	Η επίδραση στα φυτά ποικίλει, ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας (από 5mg/l για το λάχανο μέχρι 0,5mg/l για τα φασόλια)
Cd	0,01	Τοξικό για τα φασόλια, τα παντζάρια και γογγύλια σε



<b>Μέταλλο</b>	<b>Μέγιστη προτεινόμενη συγκέντρωση<sup>1</sup> (mg/l)</b>	<b>Παρατηρήσεις</b>
		συγκεντρώσεις 0,1mg/l στο νερό. Προτείνεται χαμηλό όριο εξαιτίας του ότι η συσσώρευσή του στα φυτά μπορεί να είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο
<b>Co</b>	0,05	Τοξικό για τις καλλιέργειες ντομάτας σε συγκέντρωση 0,1mg/l στο νερό. Τείνει να αδρανοποιείται στα ουδέτερα και βασικά εδάφη.
<b>Cr</b>	0,10	Το χαμηλό όριο προτείνεται εξαιτίας της έλλειψης γνώσεων αναφορικά με την τοξικότητα που προκαλεί στα φυτά.
<b>Cu</b>	0,20	Τοξικό για ορισμένες καλλιέργειες σε συγκεντρώσεις 0,1 μέχρι 1,0mg/l στο νερό
<b>F</b>	1,0	Αδρανοποιείται σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη
<b>Fe</b>	5,0	Μη τοξικό σε φυτά σε αεριζόμενα εδάφη, αλλά μπορεί να συνεισφέρει στην οξίνιση του εδάφους και στη μείωση της διαθεσιμότητας φωσφόρου και μολυβδαινίου. Άρδευση με sprinkler μπορεί να προκαλέσει εναπόθεση στα φυτά, τον εξοπλισμό και τα κτίρια.
<b>Li</b>	2,5	Είναι ανεκτό στις περισσότερες καλλιέργειες μέχρι 5mg/l. Παρουσιάζει αυξημένη κινητικότητα στο έδαφος. Είναι τοξικό για τα εσπεριδοειδή σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο νερό (<0,075mg/l). Η δράση του είναι παρόμοια με αυτή του Βορίου.
<b>Mn</b>	0,2	Είναι τοξικό για ορισμένες καλλιέργειες (σε συγκέντρωση στο νερό μέχρι μερικά mg/l), αλλά συνήθως μόνο σε όξινα εδάφη.
<b>Mo</b>	0,01	Μη τοξικό στα φυτά σε φυσιολογικές συγκεντρώσεις στο έδαφος και το νερό. Μπορεί να είναι τοξικό για

<b>Μέταλλο</b>	<b>Μέγιστη προτεινόμενη συγκέντρωση<sup>1</sup> (mg/l)</b>	<b>Παρατηρήσεις</b>
		τα ζώα όταν οι κτηνοτροφικές καλλιέργειες βρίσκονται σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις Mo.
<b>Ni</b>	0,20	Είναι τοξικό για ορισμένες καλλιέργειες σε συγκεντρώσεις από 0,5-1,0mg/l. Η τοξικότητα μειώνεται σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη.
<b>Pb</b>	5,0	Μπορεί να αναστείλει την ανάπτυξη των φυτών σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.
<b>Se</b>	0,02	Τοξικό για φυτά σε χαμηλές συγκεντρώσεις 0,025mg/l και επίσης τοξικό για ζώα εάν οι κτηνοτροφικές καλλιέργειες βρίσκονται σε εδάφη με σχετικά υψηλά επίπεδα Se. Είναι βασικό στοιχείο για τα ζώα αλλά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.
<b>Sn</b>	--	Δεν είναι γνωστή συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης
<b>Ti</b>	--	Δεν είναι γνωστή συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης
<b>W</b>	--	Δεν είναι γνωστή συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης
<b>V</b>	0,10	Τοξικό σε πολλά φυτά σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις
<b>Zn</b>	2,0	Τοξικό για πολλά φυτά σε διάφορες συγκεντρώσεις. Έχει μειωμένη τοξικότητα σε pH>6 και σε οργανικά εδάφη

<sup>1</sup>: Η μέγιστη συγκέντρωση βασίζεται σε συγκεκριμένο ρυθμό εφαρμογής ο οποίος συνδυάζεται με ορθή γεωργική πρακτική (10000m<sup>3</sup> νερού ανά εκτάριο ανά χρόνο). Αν ο ρυθμός με τον οποίο χρησιμοποιείται το νερό υπερβεί το όριο αυτό, η μέγιστη συγκέντρωση πρέπει να προσαρμοστεί προς τα κάτω αντίστοιχα. Δε χρειάζεται να γίνει ρύθμιση για λιγότερο από 10000m<sup>3</sup> ανά εκτάριο ανά χρόνο. Οι τιμές που δίνονται ισχύουν για τις περιπτώσεις εκείνες όπου γίνεται συνεχής χρήση του νερού σε συγκεκριμένη θέση.

Τέλος, στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι επιδράσεις που ενδέχεται να έχει η σύσταση του νερού στο μετόν των εγκαταστάσεων όπου συγκεντρώνεται. Στις περιπτώσεις αυτές συμπεριλαμβάνεται η συγκέντρωση νερού στα φράγματα των οποίων η βάση και τα τοιχώματα είναι κατασκευασμένα από μετόν όπως επίσης και δεξαμενών αποθήκευσης νερού.

**Πίνακας 8: Επίδραση της σύστασης του νερού σε κατασκευές από μετόν**

Παράμετρος	Επίπεδο επίδρασης			
	Καμία – ελάχιστη	Ήπια	Έντονη	Πολύ έντονη
Νερό				
PH	>6,5	6,5-5,5	5,5-4,5	<4-5
Διαλυμένο ανθρακικό οξύ (mg/l)	<15	15-30	30-60	>60
Αμμωνιακά (mg/l)	<15	15-30	30-60	>60
Μαγνήσιο (mg/l)	<100	100-300	300-1500	>1500
Θειικά (mg/l)	<200	200-600	600-3000	>3000

Υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις διεθνώς αναφορικά με τις πρακτικές και διαδικασίες που διέπουν την επαναχρησιμοποίηση του νερού που προκύπτει από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Οι διαφοροποιήσεις που εμφανίζονται οφείλονται κυρίως στις διαφορετικές πρακτικές άρδευσης, στα διαφορετικά είδη εδαφών, στις διαφορετικές τεχνολογίες επεξεργασίας των λυμάτων που υπάρχουν καθώς και στη διαθεσιμότητα οικονομικών πόρων.

Γενικά, οι προδιαγραφές για την επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων καλύπτουν τέσσερις θεματικές περιοχές: χημικά πρότυπα, μικροβιολογικά πρότυπα, μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων και τεχνικές άρδευσης. Μια σύγκριση των κριτηρίων (ανώτατα επιτρεπτά όρια) για την επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων για αρδευτικούς σκοπούς, τα οποία εφαρμόζονται διεθνώς, δίνεται στον Πίνακα 9. Μη Ευρωπαϊκές χώρες, όπως οι χώρες της Ν. Αφρικής, η Ιαπωνία και η Αυστραλία, ακολουθούν διαδικασίες και εφαρμόζουν κριτήρια παρόμοια με αυτά της Πολιτείας της Καλιφόρνιας των Η.Π.Α και όχι αυτά που θέτει ο Παγκόσμιος

Οργανισμός Υγείας (1989) (World, Health Organization, WHO), καθώς θεωρούνται μη επαρκή για την προστασία της δημόσιας υγείας. Ωστόσο, οι χώρες που βρίσκονται γύρω από τη λεκάνη της Μεσογείου, όπως επίσης και Ευρωπαϊκές χώρες ακολουθούν τις κατευθυντήριες οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, παρόλο που οι αρμόδιες αρχές αναγνωρίζουν το γεγονός ότι απαιτείται επανεξέταση των κριτηρίων αυτών.

### **Βιβλιογραφία**

1. APHA-AWWA-WEF, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 20<sup>th</sup> Edition, 1998
2. EPA, Environmental Protection Agency “Methods for chemical analysis of water and wastes”, 1982 (A)
3. EPA, Environmental Protection Agency, “Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater”, 1982 (B)
4. Marcel Dekker Inc., “Soil Sampling, Preparation, and Analysis”, Kim H. Tan, The University of Georgia Athens, USA, Georgia, Marcel Dekker Inc, 1996
5. R. L. Droste, “Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment”, Wiley, 1<sup>st</sup> Edition, USA, 1996
6. G. Tchobanoglous, “Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”, McGraw-Hill, 4<sup>th</sup> edition, USA, 2002
7. American Water Works Association, “Water Quality & Treatment Handbook”, McGraw-Hill, 5<sup>th</sup> edition, USA, 1999
8. MWH, “Water Treatment: Principles and Design”, Wiley, 2<sup>nd</sup> edition, USA, 2005