



**Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα  
ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ**

**ΤΜΗΜΑ  
ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**“Βιολογική απομάκρυνση ξενοβιοτικών ουσιών σε  
Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου με περιοδική  
λειτουργία (SBR)”**

**ΜΑΜΟΥΝΑΣ ΣΤΑΜΑΤΙΟΣ & ΠΑΤΙΝΙΩΤΗ ΜΥΡΣΙΝΗ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2009**

# Περιεχόμενα

<b>Κεφ.1: ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....</b>	<b>9</b>
<b>Κεφ.2: ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....</b>	<b>11</b>
2.1 Αναγκαιότητα της επεξεργασίας αποβλήτων.....	11
2.2 Κριτήρια αξιολόγησης σεναρίων.....	13
<b>Κεφ.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....</b>	<b>16</b>
Εισαγωγή.....	16
3.1 Εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων.....	17
3.1.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με την μέθοδο της ενεργού ιλύος.....	18
3.1.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με την μέθοδο των βιοδίσκων.....	20
3.1.3 Φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας με τεχνητούς υγροβιότοπους.....	22
<b>Κεφ.4: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (CFS-SBR).....</b>	<b>24</b>
<b>Κεφ.5: ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....</b>	<b>29</b>
5.1 Προεπεξεργασία.....	29
5.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία.....	33
5.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία.....	35
5.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία.....	35
<b>Κεφ.6: ΠΟΙΟΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....</b>	<b>37</b>
6.1 Εισαγωγή.....	37
6.2 Φυσικοί παράμετροι.....	37
6.3 Χημικοί παράμετροι.....	41
6.4 Βιολογικοί παράμετροι.....	50
6.5 Τοξικότητα.....	50

6.6 Θερμικοί παράμετροι.....	52
6.7 Ποιοτικά χαρακτηριστικά επεξεργασίας αστικών λυμάτων.....	53
<b>Κεφ.7: ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ (SBR).....</b>	<b>68</b>
Εισαγωγή.....	68
7.1 Περιγραφή λειτουργίας αντιδραστήρα (SBR).....	69
<b>Κεφ.8: ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....</b>	<b>71</b>
Εισαγωγή.....	71
8.1 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ΠΑΥ(PAH).....	71
8.1.1 Παρουσία των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονάνθρακων στο φυσικό περιβάλλον.....	72
8.1.2 Οικοτοξικότητα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονάνθρακων.....	75
8.2 Γραμμικά αλκυλοβενζολσουλφονικά άλατα ΓΑΑ(LAS).....	76
8.2.1 Παρουσία των γραμμικών αλκυλοβενζολσουλφονικών άλατων ΓΑΑ στο φυσικό περιβάλλον.....	78
8.2.2 Οικοτοξικότητα των γραμμικών αλκυλοβενζολσουλφονικών άλατων.....	80
<b>Κεφ.9: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ- ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....</b>	<b>83</b>
9.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης αντιδραστήρα SBR.....	83
9.2 Λειτουργικές παράμετροι SBR.....	92
<b>Κεφ.10: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΣΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>93</b>
<b>Removal of PAHs and LAS in three lab scale Sequencing Batch Reactors.....</b>	<b>99</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>107</b>

## *Abstract*

The fate and presence of micro-pollutants such as PAHs and LAS in sewage sludge and wastewater effluents raises serious concerns about environmental impact and human health issues, due to the toxicity of these compounds. Previous studies have focused on the residual concentration of these compounds following biological treatment, for example in wastewater effluents, in activated sludge systems, or in the anaerobic digestion of municipal sludge, matrices containing these compounds in significant concentrations. In previous studies these compounds have been found recalcitrant, affecting both the stability of the systems and their treatment performance. In this work the removal of selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (i.e., phenanthrene, fluoranthene and pyrene) as well as a mixture of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in three bench top Sequencing Batch Reactors (SBR) with a 2 L working volume were examined. The bioreactors were fed with increasing concentrations of these compounds (sum of PAHs ranged from 5 to 20µg/L and LAS from 110 to 220mg/L, from the beginning to the end of the experiments) spiked in synthetic domestic wastewater over a time period of two months with a hydraulic residence time (HRT) of 3 L·d<sup>-1</sup> at 20°C. The monitoring of PAHs and LAS took place in the influent tank, in the effluent, but also and in the settled biomass (granules) in the sludge blanket after the discard of the treated effluent, in two separate but identical reactors. Granules were analyzed for xenobiotics, in order to evaluate any potential cumulative toxic effects (under question) in the SBR operation and treatment performance. Sampling from all sites was done every nine cycles of treatment or every three days. Together with the two previously mentioned reactors, in a third control experiment an identical SBR was operated under the same conditions but without the addition of xenobiotics, in order to determine the extent of inhibition in the biomass concentration and in the decrease of the removal performance for a number of

typical pollutants such as COD, TSS, TN,  $\text{NH}_4^+$   $\text{NO}_3^-$ , and TP. Time required to reach steady state after increasing the PAHs or LAS influent concentration was estimated. In general the reactor operation was marginally affected by the presence of xenobiotics and at every pulse increase in the influent concentration, a respond in no less than five days was followed by a relative increase in the biodegradation and metabolism rate in the reactors and a decrease in effluent concentration to previous low levels. Percent removal of PAHs varied for each compound from an average of  $93.7 \pm 5.4\%$ ,  $95.8 \pm 2.1\%$ ,  $76.8 \pm 10.3\%$  and  $89.3 \pm 4.5\%$  for phenanthrene, fluoranthene, pyrene and the sum of these compounds respectively. Furthermore, percent removal of C10-C13 LAS homologues was found to be  $95.4 \pm 5.0$  for C10,  $96.9 \pm 3.5$  for C11,  $96.0 \pm 5.1$  for C12 and  $93.7 \pm 8.5$  for C13.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τύχη και η παρουσία μικρορυπαντών όπως οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) και τα Γραμμικά Αλκυλοβενζοσουλφονικά Άλατα (ΓΑΑ) στα αστικά λύματα και στη λυματολάσπη ανεγείρουν σοβαρές ανησυχίες σχετικά με περιβαλλοντικές επιπτώσεις και κινδύνους για την δημόσια υγεία, εξαιτίας της τοξικότητας και αντοχής αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον. Συχνά εξάλλου έχει αναφερθεί η μεταφορά τέτοιων τοξικών ρύπων σε διαφορετικές μήτρες επιφανειακών και υπόγειων ρύπων. Προηγούμενες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην υπολειμματικότητα των ενώσεων αυτών κατά τη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων, για παράδειγμα στις εκροές επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, στα συστήματα ενεργής ιλύος και στην αναερόβια χώνευση και σταθεροποίηση λάσπης βιολογικών καθαρισμών. Σε αυτές τις μελέτες οι ενώσεις αυτές έχουν περιγραφεί ως ανθεκτικές έως πολύ ανθεκτικές, και επηρεάζουν τόσο την απόδοση επεξεργασίας των συστημάτων αυτών όσο και τη σταθερότητά τους.

Σε αυτήν την εργασία η απομάκρυνση συγκεκριμένων Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (του φαινανθρενίου, του φλουορανθενίου και του πυρένιου) μελετήθηκε καθώς και ένα μείγμα Γραμμικών Αλκυλοβενζοσουλφονικών Αλάτων σε τρεις εργαστηριακής κλίμακας Αντιδραστήρες Αδιαλείπτου Έργου με ενεργό όγκο δυο λίτρων. Οι αντιδραστήρες τροφοδοτήθηκαν με αυξανόμενες συγκεντρώσεις αυτών των ενώσεων (το άθροισμα των ΠΑΥς κυμαινόταν από 5 έως 20μg/L και των ΓΑΑ από 110 έως 220 mg/L από την αρχή μέχρι το τέλος του πειράματος) τα οποία εμβολιάστηκαν σε συνθετικό αστικά απόβλητα για ένα διάστημα δυο μηνών, με έναν υδραυλικό χρόνο παραμονής 3L·d<sup>-1</sup> στους 20°C. Η παρακολούθηση των ΠΑΥ και των ΓΑΑ έλαβε χώρα τόσο στο δοχείο τροφοδοσίας όσο και στην καθιζόμενη βιομάζα στην λεγόμενη κουβέρτα λάσπης (που προκύπτει μετά την εκροή του υπερκείμενου διαλύματος) σε δυο ξεχωριστούς, αλλά όμοιους αντιδραστήρες.

Τα στερεά συσσωματώματα που καθιζάνουν ελέγχθηκαν για την παρουσία ξενοβιοτικών για να επιβεβαιωθεί η υπο ερώτηση αθροιστική τοξική επίδραση των

ενώσεων εξαιτίας βιοσυσσώρευσης. Η συχνότητα της δειγματοληψίας ήταν κάθε τρεις μέρες. Παράλληλα με τους δυο αντιδραστήρες αυτούς λειτούργησε ένας τρίτος ακριβώς όμοιος στον οποίο η τροφοδοσία δεν περιείχε ξενοβιοτικές ενώσεις. Με αυτόν τον τρόπο έγινε σύγκριση της απόδοσης των αντιδραστήρων για την απομάκρυνση μιας πληθώρας ρυπαντών όπως COD, TSS, TN,  $\text{NH}_4^+$   $\text{NO}_3^-$ , και TP.

Γενικά η λειτουργία των αντιδραστήρων επηρεάστηκε ελάχιστα από την παρουσία ξενοβιοτικών και σε κάθε παλμό που αυξάνονταν η συγκέντρωση των ξενοβιοτικών οι αντιδραστήρες ανταποκρίνονταν μετά από μια αρχικό stress, μια σχετική αύξηση της βιομάζας και της ταχύτητας αποδόμισης. Το ποσοστό απομάκρυνσης στην εκροή για τους ΠΑΥ κυμαινόταν μεταξύ  $93.7 \pm 5.4\%$ ,  $95.8 \pm 2.1\%$ ,  $76.8 \pm 10.3\%$  και  $89.3 \pm 4.5\%$  για το άθροισμα του φαινανθρένιου, το φλουορανθενίου και του πυρένιου. Επιπλέον το ποσοστό της απομάκρυνσης για τα C10-C13 ΓΑΑ ομόλογα βρέθηκε να είναι  $95.4 \pm 5.0$  για το C10,  $96.9 \pm 3.5$  για το C11,  $96.0 \pm 5.1$  για το C12 και  $93.7 \pm 8.5$  για C13.

## *ΕΙΣΑΓΩΓΗ*

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας σε όλους τους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων τα οποία δημιουργούν συνθήκες άνεσης και συμβάλλουν στην αναβάθμιση της ποιότητας ζωής της κοινωνίας μας. Παράλληλα όμως, η παραγωγή ενός τόσο μεγάλου πλήθους προϊόντων έχει σαν αποτέλεσμα την ταυτόχρονη παραγωγή και μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων. Με τον όρο αυτό εννοούνται κάποια παράπλευρα προϊόντα στις διάφορες παραγωγικές διαδικασίες που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω και πρέπει στην συνέχεια να διατεθούν στο φυσικό περιβάλλον.

Τα απόβλητα ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται, διακρίνονται σε στερεά, υγρά και αέρια. Στη συγκεκριμένη εργασία ειδικότερα γίνεται αναφορά σε διεργασίες που αφορούν στα υγρά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα έχουν ως βάση το νερό και προκύπτουν από τη χρήση του σε ποικίλες δραστηριότητες όπως για παράδειγμα βιομηχανικές διεργασίες, πόση, αναψυχή, καθαριότητα κ.λ.π.. Όλα αυτά υποβαθμίζουν σημαντικά την ποιότητά τους με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κίνδυνοι για τη δημόσια υγεία και να κινδυνεύουν τα φυσικά οικοσυστήματα με υποβάθμιση. Στα παραπάνω πρέπει να προστεθεί και το γεγονός ότι η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων αυξάνεται συνεχώς λόγω της επιβάρυνσής τους με τοξικές χημικές ουσίες που παρασκευάζονται τελευταία από τον άνθρωπο με την ανάπτυξη της τεχνολογίας. Για τους λόγους αυτούς είναι αναγκαία η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν από τη διάθεσή τους. Σκοπός της επεξεργασίας καθαρισμού των υγρών αποβλήτων είναι η επαναφορά του χρησιμοποιούμενου νερού στη φύση ή στο κύκλωμα παραγωγής με αποδεκτά ποιοτικά χαρακτηριστικά, που θα είναι συμβατά με τις επιθυμητές χρήσεις, ώστε να προστατευθεί η δημόσια υγεία και τα φυσικά οικοσυστήματα, να διατηρηθεί το περιβάλλον και να μην υποβαθμιστούν οι υδάτινοι πόροι του πλανήτη, οι οποίοι δεν είναι ανεξάντλητοι, μπροστά στον συνεχώς αυξανόμενο πληθυσμό και τις πολλαπλάσιες ανάγκες του.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Οι πρώτες μορφές οργανωμένης διαχείρισης των υγρών αποβλήτων χρονολογούνται την εποχή των Σουμέριων στην περιοχή της Μεσοποταμίας (3<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ.). Στα μινωικά ανάκτορα και στην αρχαία Ρώμη είχαν κατασκευαστεί αποχετευτικοί αγωγοί που στόχευαν κυρίως στην απομάκρυνση των όμβριων υδάτων. Η συλλογή των υγρών αποβλήτων μετά από κάθε ανθρώπινη διαδικασία ανιχνεύεται μόλις στις αρχές του 18<sup>ου</sup> αιώνα.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων αρχικά είχαν ως κύριο στόχο την δημόσια υγεία και τις επικίνδυνες συνθήκες που δημιουργούνται από την απευθείας διάθεση των λυμάτων στο περιβάλλον. Στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα άρχισαν να κατασκευάζονται μικτά αποχετευτικά συστήματα για τα όμβρια ύδατα και τα ανθρώπινα υγρά απόβλητα. Όμως στα αμέσως επόμενα χρόνια η αντιμετώπιση αυτή οδήγησε σε υγειονομικά προβλήματα με αποτέλεσμα να αποτελεί επιτακτική η ανάγκη κατασκευής χωριστών συστημάτων αποχέτευσης όμβριων υδάτων και υγρών αποβλήτων προερχόμενων από ανθρώπινες δραστηριότητες (Λυμπεράτος Γ., 1998).

Η αξιοποίηση των λιπαντικών συστατικών των υγρών αποβλήτων μέσω της άρδευσης επινοήθηκε από πολύ παλιά. Η άρδευση των υγρών αποβλήτων όμως, η οποία αποτελεί μέθοδο επεξεργασίας, δεν είχε χρησιμοποιηθεί κυρίως ως μέσο καθαρισμού, αλλά ως μέσο λίπανσης. Η μέθοδος της χημικής καθίζησης των αποβλήτων δοκιμάστηκε για πρώτη φορά στην Αγγλία το 1762 και χρησιμοποιήθηκε από τις Η.Π.Α. το 1887. Στην Αγγλία επίσης το 1868 κατασκευάστηκε το πρώτο αμμοδωλιστήριο, το 1882 χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο αερισμός των λυμάτων, ενώ το 1893 κατασκευάστηκε το πρώτο χαλικοδωλιστήριο. Το 1904 στην Γερμανία επινοήθηκε η πρώτη σηπτική δεξαμενή Imhoff (δίπλωμα ευρεσιτεχνίας) ενώ κατασκευάστηκε στις Η.Π.Α. το 1911 ( Λυμπεράτος Γ., 1998)

Η μέθοδος της «Δραστικής Λάσπης» (activated sludge), η οποία αποτελεί ακόμα και σήμερα τη βασική μέθοδο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, αναπτύχθηκε ύστερα από τα πειράματα των Arden και Lockett το 1914, ενώ το 1916 κατασκευάστηκε στις Η.Π.Α η πρώτη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με αυτή τη μέθοδο.

Γενικά από τα τέλη περίπου του προηγούμενου αιώνα έως και τις αρχές της δεκαετίας του 1970 οι στόχοι της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων αφορούσαν :

- την απομάκρυνση των αιωρούμενων και επιφανειακών στερεών.
- την επεξεργασία των βιοαποδομήσιμων οργανικών και
- την απομάκρυνση των παθογόνων οργανισμών.

Στην διάρκεια τις επόμενης δεκαετίας οι μέθοδοι επεξεργασίας βασίστηκαν περισσότερο στην αισθητική και στην προστασία του περιβάλλοντος. Οι παραπάνω στόχοι προσδιορίστηκαν σε υψηλότερα επίπεδα για την πληρέστερη απομάκρυνση των στερεών, των οργανικών και των παθογόνων οργανισμών. Επιπλέον το ενδιαφέρον στράφηκε και στην απομάκρυνση των θρεπτικών για τα μικρόβια συστατικών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος.

Η αυξανόμενη κατανόηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την διάθεση των αποβλήτων, η ολοένα αναπτυσσόμενη γνώση πάνω στις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις από τη διάθεση συγκεκριμένων συστατικών των υγρών αποβλήτων, καθώς και η ανάπτυξη σε εθνικό επίπεδο του ενδιαφέροντος για την προστασία του περιβάλλοντος είχαν ως αποτέλεσμα τη συνεχή επινόηση νέων διεργασιών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 και έπειτα με την πρόοδο της επιστημονικής γνώσης και της τεχνολογίας άρχισε να αυξάνεται σημαντικά ο απαιτούμενος βαθμός επεξεργασίας στοχεύοντας στην αποτελεσματικότερη και πληρέστερη απομάκρυνση των επικίνδυνων ρύπων.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

### **ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

#### **2.1 Αναγκαιότητα της επεξεργασίας αποβλήτων**

Κάθε ανθρώπινη κοινωνία στα πλαίσια των δραστηριοτήτων της (διαβίωση, εμπορική, βιομηχανική, γεωργική δραστηριότητα κ.λ.π.) χρησιμοποιεί πρώτες ύλες και μεγάλες ποσότητες νερού με αποτέλεσμα την παραγωγή αποβλήτων. «Απόβλητα» ονομάζονται τα παραπροϊόντα της ανθρώπινης δραστηριότητας, τα οποία, εφόσον δεν έχουν καμία πλέον οικονομική αξία ή χρησιμότητα στον άνθρωπο, πρέπει να διατεθούν στο φυσικό περιβάλλον (Λυμπεράτος Γ., 1998, Κορνάρος Μ., 1995).

Τα απόβλητα διαχωρίζονται σε υγρά και στερεά ανάλογα με την βασική τους φάση (υγρή ή στερεή), καθώς επίσης και σε αστικά, βιομηχανικά, γεωργικά-κτηνοτροφικά ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους.

Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από νερό, το οποίο μετά τη χρήση του (ύδρευση, παραγωγικές διαδικασίες, καθαριότητα, αναψυχή κ.λ.π.) έχει αλλοιωμένα και σε σημαντικό βαθμό υποβαθμισμένα τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά, τα οποία μπορούν να δημιουργήσουν σημαντικά προβλήματα ρύπανσης στον τελικό υδάτινο αποδέκτη (θάλασσα, ποτάμια, λίμνες, υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας). Η ανάγκη για την προστασία της δημόσιας υγείας και των φυσικών οικοσυστημάτων επιβάλλει την ανθρώπινη παρέμβαση με την επεξεργασία των αποβλήτων πριν την διάθεσή τους. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στοχεύει στην επαναφορά του χρησιμοποιημένου νερού στην φύση ή στο κύκλωμα παραγωγής με αποδεκτά ποιοτικά χαρακτηριστικά που θα είναι συμβατά με τις επιθυμητές χρήσεις. Οι λόγοι που καθιστούν επιτακτική την ανάγκη επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων πριν την τελική διάθεσή τους είναι οι εξής :

**(α)** Η φύση από μόνη της έχει την ικανότητα να αφομοιώνει μέχρι ενός βαθμού διαταραχές προερχόμενες από κάποια εξωτερική πηγή. Έτσι το υδάτινο περιβάλλον αντιδρά στην εκβολή των ρύπων με μια σειρά μηχανισμών που σκοπό έχουν να επαναφέρουν το περιβάλλον στην αρχική του κατάσταση. Οι μηχανισμοί αυτοκαθαρισμού του νερού, που στην ουσία είναι μηχανισμοί ανακύκλωσης της ύλης, μπορεί να είναι είτε φυσικοί (αραιώση, καθίζηση, προσρόφηση, απορρόφηση, ιοντοανταλλαγή κ.λ.π.), είτε χημικοί (οξειδοαναγωγή, συμπλοκοποίηση, δημιουργία χημικών ενώσεων, καταβύθιση, συσσωμάτωση, υδρόλυση κ.λ.π.), είτε βιολογικοί (βακτηρίαση αποσύνθεση διαλυτών ουσιών, κατανάλωση από ανώτερους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς).

Στις προϊστορικές κοινωνίες, όπου η ανθρώπινη δραστηριότητα ήταν περιορισμένη και δεν υπήρχε κίνδυνος διαταραχής των φυσικών ισορροπιών, η παραγωγή υγρών αποβλήτων γινόταν με ρυθμούς ανάλογους με τους φυσικούς ρυθμούς αυτοκαθαρισμού του περιβάλλοντος. Όμως οι όλο και αυξανόμενες ποσότητες υγρών αποβλήτων που διατίθενται στο περιβάλλον τα τελευταία χρόνια έχουν περιορίσει σημαντικά την αφομοιωτική ικανότητα της φύσης με συνέπεια την διατάραξη των ισορροπιών του οικοσυστήματος και την υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτινων πόρων

**(β)** Η αύξηση της τοξικότητας των υγρών αποβλήτων λόγω νέων συνθετικών τοξικών ουσιών που προκύπτουν από την παραγωγική διαδικασία.(Μαρκαντωνάτος Γ.,1990).

**(γ)** Η αλματώδης αύξηση του πληθυσμού της γης, καθώς και η άνοδος του βιοτικού επιπέδου των λαών που συνεπάγονται όλο και αυξανόμενες ανάγκες σε διαθέσιμες πηγές υδάτινων πόρων από τη μία και οι ανεπαρκείς ποσότητες νερού για όλες γενικά τις χρήσεις από την άλλη. Το 98.78% του διαθέσιμου νερού πάνω στην γη είναι αλμυρό και δεν προσφέρεται για τις περισσότερες χρήσεις. Από το υπόλοιπο ένα μεγάλο μέρος είναι δεσμευμένο στα πολικά καλύμματα των πάγων. Επομένως μόνο το 0.014% της συνολικής ποσότητας είναι διαθέσιμο για άμεση χρήση (Μαρκαντωνάτος Γ., 1990).

Ο άνθρωπος μπορεί να εξυπηρετηθεί με πολύ μικρές ποσότητες για πόση (35mg/Kg σωματικού βάρους κάθε μέρα), αλλά χρησιμοποιεί πολύ μεγαλύτερες ποσότητες για να καλύψει τις απαιτήσεις ατομικής και οικιακής καθαριότητας και των λειτουργιών μιας

πόλεως (100-500 lt./ άτομο την ημέρα), καθώς επίσης και διάφορες παραγωγικές δραστηριότητες (γεωργία, ενέργεια, βιομηχανία κ.λ.π.).

(δ) Η συσσώρευση υγρών αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή δύσσομων αερίων εξαιτίας της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού των αποβλήτων (Metcalf & Eddy ,1991).

(ε) Η διαφύλαξη της δημόσιας υγείας από την μετάδοση μολυσματικών ασθενειών εξαιτίας της παρουσίας στα υγρά απόβλητα παθογόνων μικροοργανισμών που προέρχονται κυρίως από τον ανθρώπινο μεταβολισμό.

(στ) Η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων θρεπτικών υλικών, κυρίως αζώτου και φωσφόρου στα υγρά απόβλητα, που διατίθενται στους υδάτινους αποδέκτες, οδηγεί στο φαινόμενο του ευτροφισμού, δηλαδή στην υπέρμετρη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγικότητας.

Οι κύριες μορφές ρυπογόνων ουσιών στο νερό που πρέπει να απομακρυνθούν είναι οι εξής:

- **Διαλυτές οργανικές ουσίες και αιωρούμενα στερεά.:** Οι διαλυτές οργανικές ουσίες και τα αιωρούμενα στερεά όταν διατεθούν στο περιβάλλον χωρίς επεξεργασία προκαλούν δέσμευση του διαλυμένου οξυγόνου και παράγουν επιβλαβή αέρια, λόγω την διάσπασης του οργανικού τους μέρους, με δυσάρεστες συνέπειες όπως ο θάνατος των ψαριών κ.α.
- **Άζωτο και φωσφόρος:** Η παρουσία ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου (που ονομάζονται με μία λέξη θρεπτικά) είναι η κύρια αιτία της δημιουργίας των φυκών με αποτέλεσμα την υποβάθμιση του φυσικού αποδέκτη.
- **Τοξικές χημικές ουσίες, βαρέα μέταλλα και ραδιενεργά υλικά:** Προέρχονται κυρίως από βιομηχανικά απόβλητα και η παρουσία τους πάνω από τις τιμές που έχουν οριστεί από ελληνικούς, ευρωπαϊκούς και διεθνείς κανονισμούς (EEC, U.S., EPA, WHO κλπ) απαγορεύεται λόγω των δυσμενών επιδράσεων στην δημόσια υγεία (καρκίνος, μεταλλάξεις, άσθμα κ.α).

## **2.2 Κριτήρια αξιολόγησης σεναρίων**

Τα σενάρια που επιλέγονται για να αξιολογηθούν σύμφωνα με την πολυκριτηριακή μέθοδο είναι τρία, στα οποία υπάρχει διαφορετική τεχνολογία. Οι επιλογή των

κριτηρίων αυτών στηρίχθηκε στην τήρηση (5) βασικών αρχών: της πληρότητας, της λειτουργικότητας, της ανεξαρτησίας, της απουσίας πλεονασμάτων, και του ελάχιστου μεγέθους (Keeney και Raiffa, 1976).

Η κάθε μέθοδος επεξεργασίας υγρών απόβλητων θα αξιολογηθεί σύμφωνα με την συμπεριφορά της σε (2) μεγάλες κατηγορίες:

**Κατηγορία (Α):** η οποία αφορά χωροταξικά, τεχνολογικά, περιβαλλοντικά και κοινωνικά κριτήρια.

**Κατηγορία (Β):** η οποία αφορά κριτήρια οικονομικής αξιολόγησης.

Κάθε κατηγορία με την σειρά της σε ειδικά κριτήρια, τα οποία αναλύονται παρακάτω.

### **Χωροταξικά κριτήρια**

Με τα κριτήρια αυτά αξιολογείται το σύστημα διάθεσης υγρών απόβλητων με βάση την παράμετρο του χώρου. Η επιλογή της θέσης εγκατάστασης του βιολογικού καθαρισμού καθορίζεται από διάφορα κριτήρια:

- Αισθητικά κριτήρια ( τουριστική περιοχή, βιοτεχνική περιοχή κ.λ.π).
- Η ύπαρξη φυσικού αποδέκτη.
- Η διαθεσιμότητα κατάλληλου χώρου (οι χρήσεις γης, το ιδιοκτησιακό καθεστώς κ.λ.π).
- Το τοπογραφικό ανάγλυφο.
- Η προσβασιμότητα της περιοχής.
- Η ελάχιστη απόσταση από τα όρια του οικισμού.

### **Τεχνολογικά κριτήρια**

Ο παράγοντας της τεχνολογίας και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος διάθεσης υγρών αποβλήτων προσδιορίζουν την ευελιξία και την λειτουργικότητα του. Η ευελιξία στην αλλαγή και την σύσταση των λυμάτων, η πολυπλοκότητα της διαδικασίας, η διαθέσιμη τεχνογνωσία, η ασφάλεια και η απόδοση του συστήματος, αποτελούν τα κριτήρια που αξιολογούνται στο επίπεδο αυτό.

### **Περιβαλλοντικά κριτήρια**

Σε κάθε παρέμβαση η περιβαλλοντική διάσταση είναι πλέον αναγνωρισμένη και λαμβάνεται σοβαρά υπόψη στη λήψη αποφάσεων. Ειδικότερα, εξετάζονται οι επιπτώσεις κάθε εναλλακτικού σεναρίου στην προστασία του αέρα και των υδάτων, στο θέμα διαχείρισης ιλύος, στην εξοικονόμηση ενέργειας, η επίδραση των κλιματολογικών

παραγόντων στη διαδικασία της επεξεργασίας, η απαίτηση σε χημικά, το πρόβλημα του θορύβου κ.λ.π.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

#### Εισαγωγή

Τα διάφορα συστατικά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα μπορούν να απομακρυνθούν με φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους. Οι επιμέρους μέθοδοι συνήθως κατηγοριοποιούνται ως φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας στις οποίες επικρατούν φυσικές δυνάμεις είναι γνωστές ως **φυσικές διεργασίες** (physical unit operations). Παραδείγματα των φυσικών διεργασιών περιλαμβάνουν την εσχάρωση, την ανάμιξη, την καθίζηση, τη μεταφορά αερίων, τη διήθηση και την προσρόφηση. Οι μέθοδοι επεξεργασίας η απομάκρυνση ή η μετατροπή των συστατικών επιτυγχάνεται με προσθήκη χημικών ή με άλλες χημικές αντιδράσεις που είναι γνωστές ως **χημικές διεργασίες** (chemical unit processes). Παραδείγματα των χημικών διεργασιών περιλαμβάνουν την απολύμανση, την οξείδωση και την κατακρήμνιση. Οι μέθοδοι επεξεργασίας στις οποίες η απομάκρυνση των συστατικών επιτυγχάνεται με βιολογική δραστηριότητα είναι γνωστές ως **βιολογικές διεργασίες** (biological unit processes). Η βιολογική επεξεργασία χρησιμοποιείται κυρίως για να απομακρυνθούν τα οργανικά βιοαποικοδομήσιμα συστατικά και τα θρεπτικά συστατικά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Παραδείγματα των βιολογικών διεργασιών περιλαμβάνουν την ενεργό ιλύ και τα βιολογικά φίλτρα.

Σύμφωνα με εμπειρικές παρατηρήσεις, οι ταχύτητες με τις οποίες λαμβάνουν χώρα οι φυσικές χημικές και βιολογικές αντιδράσεις είναι σημαντικές, διότι καθορίζουν το μέγεθος των εγκαταστάσεων επεξεργασίας που απαιτείται για να κατασκευαστούν.

Η ταχύτητα με την οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις και οι μετατροπές αλλά και ο βαθμός ολοκλήρωσής τους, εξαρτώνται γενικά από τα περιεχόμενα συστατικά, τη θερμοκρασία και τον τύπο του αντιδραστήρα (δηλαδή τη δεξαμενή όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις). Ως εκ τούτου, η επίδραση της θερμοκρασίας και ο τύπος του



αντιδραστήρα είναι σημαντικοί παράγοντες στην επιλογή διεργασιών επεξεργασίας. Επιπλέον, κατά την επιλογή των διεργασιών επεξεργασίας θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ένας αριθμός περιβαλλοντικών και άλλων φυσικών περιορισμών. Η θεμελιώδης βάση για την ανάλυση των φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι η αρχή των ισοζυγίων μάζας των υλικών (material mass balance principle), κατά την οποία γίνεται ισολογισμός της μάζας πριν και αφού λάβουν χώρα οι αντιδράσεις και οι μετατροπές.

### **3.1 Εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων**

Τα υγρά απόβλητα που συλλέγονται από τους δήμους και τους οικισμούς πρέπει τελικά να επιστρέψουν στους υδάτινους αποδέκτες από όπου παρελήφθησαν αρχικά ή στο έδαφος ή να επαναχρησιμοποιηθούν. Το σύνθετο ερώτημα που αντιμετωπίζει ο σχεδιαστής μηχανικός και οι υπεύθυνοι για την δημόσια υγεία είναι το εξής: ποια επίπεδα επεξεργασίας πρέπει να επιτευχθούν σε μία δεδομένη εφαρμογή πέρα από τα απαιτούμενα όρια εκροών προκειμένου να διασφαλιστεί η προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα απαιτεί την λεπτομερή ανάλυση των τοπικών συνθηκών και αναγκών, την εφαρμογή της επιστημονικής γνώσης και των αρχών της μηχανικής από προηγούμενη εμπειρία και την θεώρηση των ομοσπονδιακών, κρατικών και τοπικών κανονισμών. Σε ορισμένες περιπτώσεις, απαιτείται λεπτομερής εκτίμηση της επικινδυνότητας. Στην συνέχεια παρουσιάζονται μέθοδοι σχετικά με την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Πολλές και διαφορετικές οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται τόσο για την επεξεργασία όσο και για την διάθεση ή εκμετάλλευση των επεξεργασμένων υγρών. Οι πιο συνηθισμένες διαδικασίες είναι: (Μαρκαντονάτος, 1990 και Βαβίτζος, 1995)

- Επεξεργασία ενεργού ιλύος.
- Περιστρεφόμενοι βιολογικής επαφής (RBC ή βιολογικοί δίσκοι).
- Τεχνητοί υγροβιότοποι (φυσικές μέθοδοι).

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για κάθε οικισμό εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων, οι οποίοι μπορεί να είναι: οι απαιτήσεις στην ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων, το μέγεθος του εξυπηρετούμενου πληθυσμού, έκταση εγκατάστασης καθώς και το κόστος στην εγκατάσταση και λειτουργία του βιολογικού

σταθμού. Στον πίνακα 1 δίδονται τα χαρακτηριστικά των μεθόδων αυτών, ώστε να μπορεί να γίνει με ευκολία η σύγκριση μεταξύ τους.

**Πίνακας 1:** σύγκριση των παρουσιαζόμενων μεθόδων βιολογικού καθαρισμού

ΜΕΘΟΔΟΙ / ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΕΝΕΡΓΟΣ ΥΛΗΣ	ΒΙΟΛΙΣΚΟΙ	ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ
Η/Μ εξοπλισμός	++++++	+++	-
Δυνατότητα επεξεργασίας φορτίων αιχμής	+	++++	++++
Συντήρηση – έλεγχος λειτουργίας	+++++	+++	+
Έξοδα λειτουργίας	++++	++	-
Έξοδα κατασκευής	+++++	+++	+++
Ανάγκη σε επιφάνεια	+++	++	+++++
Πεδίο εφαρμογής	+++++	++	+
Θόρυβος	+++	+	-
Οσμές – όχληση στην ευρύτερη περιοχή	+++	+	++++

### 3.1.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με την μέθοδο της ενεργού ιλύος

α. Αρχές και χαρακτηριστικά λειτουργίας.

Η μέθοδος της δραστικής λάσπης αναπτύχθηκε στην Αγγλία το 1994 και ονομάστηκε έτσι, λόγω της παραγωγής δραστικής μάζας (λάσπης) από μικροοργανισμούς, που έχει την ικανότητα της αερόβιας σταθεροποίησης των απόβλητων. Κατά την μέθοδο αυτή τα απόβλητα οδηγούνται, μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία που περιλαμβάνει συνήθως και καθίζηση, σε αντιδραστήρα, όπου

υποβάλλεται σε αερόβια σταθεροποίηση με τη συνεχή παροχή αέρα (οξυγόνου), είτε από αεραντλίες (διάχυση), είτε με μηχανική επιφανειακή ανάδευση. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα που ονομάζεται **μικτό υγρό**, εμπλουτίζεται με τη δράση των βακτηριών με βιολογικές κροκύδες, που αποτελούν τους δραστικούς πυρήνες προσροφήσεως, αφομοιώσεως και αποδομήσεως των οργανικών ουσιών. Οι κροκύδες αυτές, που πρέπει να απαντώνται σε αιώρηση μέσα στον αντιδραστήρα, με την βοήθεια των φυσαλίδων αέρα ή την ανάμιξη διαχωρίζονται και απομακρύνονται από το μικτό υγρό στη δεξαμενή καθίζησης, που ακολουθεί την βιολογική επεξεργασία, προτού η τελική απορροή διατεθεί στον αποδεκτή. Για τον άμεσο εμβολιασμό των εισερχόμενων λυμάτων και την εξασφάλιση του απαιτούμενου μικροβιακού πληθυσμού στο μικτό υγρό γίνεται πάντοτε ανακυκλοφορία δραστικής λάσπης, είτε από την δεύτερη καθίζηση, είτε από την γραμμή απορροής της δεξαμενής αερισμού, με ρυθμό συνήθως 25-50% της παροχής ή και περισσότερο (μέχρι 100-150%). Η ανακυκλοφορία αυξάνει τον μέσο χρόνο συγκρατήσεως της λάσπης και την αντίστοιχη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών του μικτού υγρού στον αντιδραστήρα. Αυτό ισοδυναμεί με αύξηση του μέσου χρόνου παραμονής των μικροβίων ή της ηλικίας της λάσπης, που σχετίζεται άμεσα με την δημιουργία εξωτερικά του κύτταρου ζελατινώδους υμένα και το σχηματισμό βιολογικών κροκύδων (Μαρκαντόνατος, 1990 και Στάμου, 1995).

Κατά την μέθοδο αυτή, γίνεται πολύωρος αερισμός (24 ώρες και περισσότερο) με αποτέλεσμα η διαδικασία αναπτύξεως να βρίσκεται στην ενδογενή φάση και η τελική λάσπη να είναι σε σημαντικό βαθμό οξειδωμένη, ώστε να μην χρειάζεται άλλη επεξεργασία σταθεροποίησεως. Για το λόγο αυτό παραλλήλεται η πρωτοβάθμια καθίζηση. Κατά την μέθοδο αυτή οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις και έχουν παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα στην δεξαμενή αερισμού. Οι ρυθμοί κατανάλωσης των οργανικών ουσιών είναι πολύ αργοί όπως και οι ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών και αντιστοιχούν σε μικρές τιμές οργανικής φόρτισης, μικρές τιμές F/M (τροφή / μικροοργανισμοί) και μεγάλης ηλικίας λάσπης.

Εξαιτίας των μεγάλων ηλικιών λάσπης:

- (α) οι παραγόμενες ποσότητες λάσπης είναι μικρές
- (β) η περίσσια λάσπης είναι σταθεροποιημένη
- (γ) πραγματοποιείται πλήρης νιτροποίηση στην δεξαμενή αερισμού

(δ) η απόδοση των συστημάτων παρατεταμένου αερισμού αναμένεται συνήθως να είναι υψηλή.

### **3.1.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με την μέθοδο των βιοδίσκων.**

#### **α. Αρχές και χαρακτηριστικά λειτουργίας**

Στο σύστημα αυτό το απαιτούμενο για τη βιολογική επεξεργασία οξυγόνο παρέχεται από φυσητήρα και διοχετεύεται στον πυθμένα του βιολογικού αντιδραστήρα μέσω δικτύου διάτρητων ανοξειδωτων σωλήνων.

Ο βιολογικός δίσκος αποτελείται από σειρά κατακόρυφων κυλινδρικών δίσκων με πτυχόμενη επιφάνεια από πολυπροπυλένιο που περιστρέφεται σε οριζόντιο άξονα, με ταχύτητα μέχρι 2.2στροφές/min, μέσα σε χαλύβδινη δεξαμενή (ορθογωνικής διατομής κατάλληλης εσωτερικής διαμόρφωσης), όπου οδηγούνται τα λύματα ύστερα από την πρωτοβάθμια επεξεργασία.

Οι δίσκοι είναι βυθισμένοι στα λύματα κατά 40 – 45% και καθώς περιστρέφονται η επιφάνειά τους έρχεται περιοδικά σε επαφή με το οργανικό φορτίο και τον ατμοσφαιρικό αέρα. Με αυτό τον τρόπο ευνοείται η ανάπτυξη της βιολογικής μεμβράνης στην επιφάνεια του δίσκου.

Πρέπει να επισημανθεί, επίσης, ότι το οξυγόνο που απαιτείται για την αερόβια επεξεργασία στους βιοδίσκους δεν παρέχεται με μηχανικά μέσα αλλά εξασφαλίζεται με φυσικό τρόπο από το φαινόμενο της φυσικής διάχυσης που υπακούει στο νόμο του Fick και πραγματοποιείται κατά την επαφή αέρα – δίσκου και δίσκου – λύματα.

Το φαινόμενο της οξυγόνωσης δεν αφορά άμεσα τη μάζα των υγρών αλλά τον ίδιο το δίσκο. Το οξυγόνο προσροφάται επάνω στην επιφάνεια του δίσκου κατά τη φάση της ανάδυσης και επομένως το οξυγόνο που βρίσκεται επάνω στη βιολογική μεμβράνη καταναλώνεται κατά το μεγαλύτερο μέρος επάνω στον ίδιο το δίσκο.

Η εφαρμογή της μεθόδου της προσκολλημένης βιομάζας παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος (εννοείται για την ίδια ποσότητα και ποιότητα λυμάτων καθώς και για τον ίδιο βαθμό καθαρισμού), ειδικά στην περίπτωση που ο διαθέσιμος χώρος για τη χωροθέτηση της Μ.Ε.Λ είναι περιορισμένος.

Τα πλεονεκτήματα μίας τέτοιας εγκατάστασης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής

(α) Οι διαστάσεις της ζώνης της βιολογικής οξείδωσης των λυμάτων καθώς και ο όγκος της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες διαστάσεις των εγκαταστάσεων ενεργού ιλύος. Η βιολογική μεμβράνη που αναπτύσσεται τόσο στους βιοδίσκους όσο και στο υπόστρωμα πλήρωσης του συστήματος κλίνης εν κινήσει παρουσιάζει μεγάλη συγκέντρωση μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα να επιτρέπει περιορισμένους χρόνους επεξεργασίας (συνήθως < 1,5h).

(β) Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την ενέργεια που καταναλώνεται σε κλασικές εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος.

(γ) Το κόστος ως προς τη συντήρηση καθώς επίσης και ως προς το εξειδικευμένο προσωπικό για τη λειτουργία της Μ.Ε.Λ είναι πολύ μειωμένο (πάντα σε σχέση με αντίστοιχα συστήματα ενεργού ιλύος).

(δ) Δεν παρουσιάζει κανένα πρόβλημα έκλυσης οσμών.

(ε) Παρουσιάζει μεγάλη ευκολία έναρξης της σταθερής βιολογικής επεξεργασίας. Πράγματι μετά από 7 – 10 ημέρες περίπου το βιοφίλτρο σχηματίζεται πλήρως και η βιολογική επεξεργασία παρουσιάζει την μέγιστη απόδοση καθαρισμού. Στις αντίστοιχες εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος απαιτείται σχεδόν τριπλάσιος χρόνος για να επιτευχθούν τα επίπεδα σταθερής λειτουργίας.

(στ) Παρουσιάζει μεγαλύτερη ευελιξία από τη μέθοδο της ενεργού ιλύος, στην αντιμετώπιση καταστάσεων υδραυλικής και οργανικής υπερφόρτισης. Δεν επηρεάζεται καθόλου από την παρουσία υδραυλικού και οργανικού shock, καθώς η βιομάζα που σχηματίζεται στο υπόστρωμα απορροφά μεγάλες ποσότητες οργανικής ουσίας, ακόμη και μεγαλύτερες από αυτές που μπορεί να αφομοιώσει, για να τις αποδομήσει στη συνέχεια όταν το οργανικό φορτίο μειώνεται. Δεν απαιτείται ανακύκλωση λάσπης όπως συμβαίνει στη μέθοδο της ενεργού ιλύος.

Με τη μέθοδο της προσκολλημένης βιομάζας και για συγκεντρώσεις του BOD5 και NH4+-N στην είσοδο όχι μεγάλες, επιτυγχάνεται η συνδυασμένη απομάκρυνση του BOD5 και η νιτροποίηση. Με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος μόνο στη παραλλαγή του παρατεταμένου αερισμού μπορεί να επιτευχθεί ο παραπάνω συνδυασμός.

#### Μειονεκτήματα της μεθόδου:

- ✓ Περιορισμοί στο μέγεθος
- ✓ Δεν χρησιμοποιούνται σε όλα τα είδη απόβλητων

### 3.1.3 Φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας με τεχνητούς υγροβιότοπους.

α. Αρχές και χαρακτηριστικά λειτουργίας.

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο συνδυασμό της δράσης του εδάφους, των ριζών και των μικροοργανισμών. Τα απόβλητα, τα οποία υφίστανται μηχανική προεπεξεργασία σε μια σηπτική δεξαμενή με τρεις ή τέσσερις θαλάμους, διοχετεύονται με ένα σύστημα ειδικών σωληνώσεων σε ένα εδαφικό σώμα που αποτελείται από διαδοχικά στρώματα άμμου και χαλικιού και είναι φυτεμένο με μια συγκεκριμένη ποικιλία καλαμιών του είδους *Phragmites australis*, φυτά αυτοφυή στην περιοχή μας.

Το σύστημα σωληνώσεων εγγυάται την ισομερή διάθεση των λυμάτων στο εδαφικό σώμα για την αποτελεσματικότερη διήθησή τους. Το ριζικό σύστημα των φυτών εξασφαλίζει συνεχή αερισμό του εδάφους μέσω του συστήματος των αγγείων τους, αλλά και εξαιτίας της μείωσης της συνοχής των εδαφικών υλικών με την ανάπτυξη των διακλαδώσεων τους. Οι μικροοργανισμοί, που φιλοξενούνται στις ρίζες, διασπούν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων σε τέτοιο βαθμό ώστε ακόμη και πολύπλοκες, δύσκολα διασπώμενες ενώσεις να αποικοδομούνται. Καμία ενσωμάτωση ξένων ουσιών δεν παρατηρείται στα φυτά, ούτε συμβαίνει συμφόρηση στο έδαφος. Το επεξεργασμένο νερό συλλέγεται στη συνέχεια σε συλλεκτήριους σωλήνες, στο κατώτερο μέρος του εδαφικού σώματος και οδηγείται σε ένα φρεάτιο ελέγχου όπου μπορεί να ελεγχθεί. Από εκεί, μπορεί να διοχετευτεί στη θάλασσα, σε ποτάμι, λίμνη ή στο έδαφος χωρίς καμία επιβάρυνση στο περιβάλλον, ή να αξιοποιηθεί για στάγδην άρδευση.

Τα πλεονεκτήματα μιας τέτοιας εγκατάστασης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής :

- ✓ Χαμηλό κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης (δευτεροβάθμια & τριτοβάθμια επεξεργασία).
- ✓ Μεγάλη διάρκεια ζωής (30 έως 50 χρόνια).
- ✓ Ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας (το 10% ενός συμβατικού Βιολογικού).
- ✓ Ελάχιστο κόστος συντήρησης (δεν απαιτείται η παρουσία μόνιμου προσωπικού).
- ✓ Δυνατότητα επέκτασης οποιαδήποτε χρονική στιγμή (ευελιξία στη διαστασιολόγηση).

- ✓ δυνατότητα κατάργησης της χλωρίωσης.
- ✓ έλλειψη απαίτησης ηλεκτρομηχανικού εξοπλισμού.
- ✓ Το σύστημα αφ' εαυτού εμπεριέχει και τριτοβάθμια επεξεργασία με ποσοστό απολαβής το 60% του νερού, έτοιμου για άρδευση.

Μειονεκτήματα της μεθόδου:

- ✓ Η μεγάλη απαιτούμενη επιφάνεια
- ✓ Η ελλείψη εμπειρίας στη χώρα μας για την κατασκευή τέτοιων εγκαταστάσεων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (SBR – CFS)

Οι αντιδραστήρες SBR έχουν εφαρμοσθεί στην επεξεργασία πολλών αποβλήτων, τόσο αστικών, όσο και βιομηχανικών και η χρήση τους έχει στεφθεί με επιτυχία.

Οι πρώτες εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων αλλά και πολλές μεταγενέστερες σχεδιάστηκαν και λειτούργησαν σαν διαδικασίες φόρτισης και εκφόρτισης (fill and draw). Διεργασίες όπως η αφαίρεση του BOD, η νιτροποίηση, διαχωρισμός στερεών και απομάκρυνση επεξεργασμένου υγρού λάμβαναν χώρα σε ένα δοχείο με περιοδική λειτουργία. Πολλές φορές παρουσιάζονταν προβλήματα λειτουργικά λόγω της στόμωσης των διαχυτήρων όταν αυτοί έκλειναν στην φάση καθίζησης και απορροής. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιήθηκε η διεργασία δραστικής λάσπης συνεχούς ροής, πραγματοποιώντας διαχωρισμό του αερισμού και την οξείδωση του οργανικού φορτίου από τον διαχωρισμό των βιοκροκίδων και την διεύγανση του επεξεργασμένου υγρού. Πολλές εφαρμογές δεν είναι κατάλληλες για διεργασίες συνεχούς λειτουργίας λόγω των διακυμάνσεων στην ισχύ, τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου και την παροχή του. Επίσης μπορεί να είναι ακατάλληλες εξαιτίας και του μεγάλου κόστους λόγω του κλίματος, της ποιότητας απορροής κ.α.

Στον πίνακα 8 που παρατίθεται παρακάτω συνοψίζονται οι συγκρίσεις μεταξύ των αντιδραστήρων SBR και συνεχούς ροής (CFS: Continuous Flow System).

**Πίνακας 2:** Συγκρίσεις μεταξύ SBR και CFS

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	SBR	CFS
Αρχή	Αλληλουχία χρόνων στο ίδιο δοχείο	Αλληλουχία χρόνων σε διαφορετικά δοχεία
Εισροή	Περιοδική	Συνεχής



Εκφόρτιση	Περιοδική	Συνεχής
Οργανική φόρτιση	Κυκλική	Συνεχής
Αερισμός	Διαλείπων	Συνεχής
Αναμεμιγμένο υγρό	Πάντα στον αντιδραστήρα. όχι ανακύκλωση	Ανακύκλωση μέσω αντιδραστήρα και διαχωριστή
Διαχωρισμός	Ιδανικός	Όχι ιδανικός. Βραχυκυκλώσεις και ρεύματα πυκνότητας είναι συχνά
Εξισορρόπηση	Εγγενής	Καμιά
Ευελιξία	Αξιοσημείωτη	Περιορισμένη
Μέγεθος αντιδραστήρα		Γενικά μικρότερο του SBR
Διεργασία	Σχετικά εύκολη στο διαχειρισμό όπου γίνεται με τεχνολογία υπολογιστών	Το ίδιο με το SBR
Εξοπλισμός	Λιγότερο μηχανικός	Σημαντικά περισσότερος
Ποιότητα εκροής	Άριστη στις περισσότερες περιπτώσεις	Άριστη στις περισσότερες περιπτώσεις
Ευελιξία στην ανταπόκριση στις μεταβαλλόμενες απαιτήσεις εκροής αφαίρεση (C, N, P)	Άριστη ευελιξία που επιτυγχάνεται με μεταβολή των τρόπων λειτουργίας	Περιορισμένη

Από την σύγκριση αυτή προκύπτει η σαφής υπεροχή του συστήματος αντιδραστήρα SBR έναντι του CFS, σχετικά με τα προβλήματα που αναφέρονται συνήθως στην βιβλιογραφία. Τέτοια προβλήματα είναι τα εξής:

**A) Ανεπαρκής συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών ανάμικτου υγρού (ΑΣΑΥ).**

**CFS:** Το πρόβλημα οφείλεται σε στόμωση της ανακυκλοφορίας της λάσπης και ακατάλληλο σχεδιασμό ή κατασκευή δεξαμενών καθίζησης.

**SBR:** Η ΑΣΑΥ είναι ασυμβίβαστη με το σύστημα SBR λόγω απουσίας αντλιών

ανακυκλοφορίας και δεξαμενών καθίζησης.

#### B) Υδραυλικές υπερφορτίσεις.

CFS: Προκαλείται από αναταραχή στην δεξαμενή καθίζησης.

SBR: Οι υδραυλικές υπερφορτίσεις εξισορροπούνται κατά την φάση φόρτωσης και απομονώνονται από την διεργασία διαύγασης. Τα συστήματα SBR μπορούν να χειριστούν απότομες αυξήσεις της παροχής ως και τέσσερις φορές πάνω από τον μέσο όρο και δίνουν ικανοποιητικές απορροές.

#### Γ) Διόγκωση λάσπης.

CFS: Η διόγκωση λάσπης είναι συνηθισμένο φαινόμενο

SBR: Η διόγκωση δεν αποτελεί πρόβλημα, γιατί το σύστημα σχεδιάζεται επί τη βάση διογκωμένης λάσπης. Παρόλα αυτά με χρήση κατάλληλης λειτουργικής στρατηγικής μπορεί επιλεκτικά να ενθαρρυνθεί η ανάπτυξη μη διογκωμένης λάσπης.

#### Δ) Φτωχός αερισμός ή ανάμιξη.

CFS: Το πρόβλημα αυτό εμφανίζεται συχνά και οι συνέπειες είναι οι εξής:

- i) Ανεπαρκές ή υπερεπαρκές διαλυμένο οξυγόνο.
- ii) Ανικανότητα ανάμιξης ανεξάρτητα από τον αερισμό.

SBR: Αναπτύσσεται ανάμικτο υγρό το οποίο έχει συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου από 0-3 mg/L και πάνω. Εξαιτίας αυτής της συνεχούς αυξομείωσης κατά την διάρκεια της μέρας η βιομάζα παραμένει ανεπηρέαστη από τις μεταβολές του διαλυμένου οξυγόνου. Με χρήση εμβλατισμένων αεριστήρων η ανάμιξη είναι ανεξάρτητη του αερισμού.

#### Ε) Επιπλέουσα λάσπη.

CFS: Παρατηρείται συχνά διαφυγή επιπλέουσας λάσπης από την εκφόρτωση της δεξαμενής καθίζησης.

SBR: Τα επιπλέοντα στερεά δεν μπορούν να διαφύγουν μέσω μιας εμβλαπτιζόμενης αντλίας. Το σύστημα μπορεί να επιτύχει ένα σημαντικό βαθμό απονιτροποίησης πριν την καθίζηση. Έτσι το παραγόμενο αέριο άζωτο, το οποίο μπορεί να προκαλέσει επίπλευση λάσπης, μειώνεται.

#### Ζ) Οσμές.

CFS: Οι οσμές προκαλούνται από:

- i) Ανεπάρκεια διαλυμένου οξυγόνου

ii) Συσσώρευση λάσπης στην δεξαμενή καθίζησης

SBR: Η παραγωγή οσμών αποφεύγεται από την στιγμή που δεν υπάρχει δεξαμενή καθίζησης για συσσώρευση λάσπης.

#### H) Στόμωση διαχυτήρων αέρος.

CFS: Στα συστήματα αυτά το πρόβλημα αυτό είναι συνηθισμένο.

SBR: Με χρήση εμβαπτισμένων αεριστήρων με δυνατότητα αυτοκαθαρισμού περιορίζεται το πρόβλημα. Επίσης μειώνονται οι απαιτήσεις σε ενέργεια.

#### Θ) Ψύξη δεξαμενής καθίζησης.

CFS: Επίσης το πρόβλημα αυτό είναι συνηθισμένο σε αυτά τα συστήματα.

SBR: Η χρήση εμβαπτισμένων αεριστήρων παρέχει θερμότητα, οδηγώντας σε υψηλότερες θερμοκρασίες ανάμικτου υγρού. Εξάλλου η κατασκευή δεξαμενών μεγάλου βάθους αφήνει εκτεθειμένη σε ψύξη μικρότερη επιφάνεια.

#### I) Ανεπάρκεια χειριστών.

CFS: Έλλειψη εξειδικευμένου προσωπικού.

SBR: Η έλλειψη προσωπικού υψηλής ειδίκευσης είναι αναπόφευκτη λόγω πολλών παραγόντων. Απλοποιώντας και αυτοματοποιώντας την διεργασία και περιορίζοντας το μηχανικό εξοπλισμό, η λειτουργία του συστήματος απαιτεί λιγότερο χρόνο και ικανότητα.

Από όλα τα παραπάνω προκύπτουν τα ακόλουθα γενικά συμπεράσματα:

- Ο SBR έχει εγγενή ικανότητα εξισορρόπησης ροής, ιδανική για τις μεγάλες ημερήσιες διακυμάνσεις παροχής και BOD.
- Τα αιωρούμενα στερεά του ανάμικτου υγρού δεν μπορούν να ξεπλυθούν εξαιτίας υδραυλικής υπερφόρτωσης γιατί μπορούν να κρατηθούν μέσα στον αντιδραστήρα για όσο κριθεί απαραίτητο.
- Δεν απαιτείται ανακυκλοφορία λάσπης γιατί η βιομάζα διατηρείται μέσα στον αντιδραστήρα.
- Δεν απαιτείται ξεχωριστή δεξαμενή καθίζησης. Επίσης η καθίζηση γίνεται υπό συνθήκες πλήρους ηρεμίας αφού ο αντιδραστήρας δεν τροφοδοτείται με απόβλητο.
- Η ανάπτυξη νηματοειδών βακτηρίων μπορεί εύκολα να ελεγχθεί εφαρμόζοντας ανοξική πλήρωση με απουσία ανάδευσης.

- Η ποιότητα εκροής είναι ικανοποιητική ενώ υπάρχει και η δυνατότητα το απόβλητο να διατηρηθεί στον αντιδραστήρα έως ότου η επεξεργασία του οδηγήσει στην επιθυμητή ποιότητα απορροής.
- Έχει επισημανθεί από τον Irvine (Irvine, 1985) ότι το περιεχόμενο του RNA των μικροοργανισμών είναι 3-4 φορές μεγαλύτερο από αυτό στα συμβατικά συστήματα συνεχούς ροής. Εξαιτίας του ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών εξαρτάται από το περιεχόμενο του RNA στα κύτταρα, η βιομάζα είναι ικανή να επεξεργασθεί μεγαλύτερη ποσότητα υποστρώματος, με μεγαλύτερο ρυθμό από αυτό στα συμβατικά συστήματα συνεχούς ροής.
- Με την χρήση SBR επιτυγχάνεται εξοικονόμηση χώρου, εξοπλισμού, κεφαλαίου, κόστους λειτουργίας και συντήρησης, με περισσότερη ευελιξία στην λειτουργία και τον έλεγχο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων χωρίζεται στα κατά σειρά επιμέρους στάδια τα οποία είναι (α) προεπεξεργασία, (β) πρωτοβάθμια, (γ) δευτεροβάθμια και (δ) τριτοβάθμια, τα οποία και αναλύονται παρακάτω.

#### 5.1 Προεπεξεργασία

Αποτελεί ένα σημαντικό στάδιο σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Εάν δεν έχει σχεδιαστεί σωστά επηρεάζεται αρνητικά η απόδοση των επόμενων σταδίων. Τα επιμέρους στάδια της προεπεξεργασίας είναι: α) ο **εσχαρισμός**, στόχος του οποίου είναι η αφαίρεση ευμεγέθους αιωρούμενου υλικού, με χρησιμοποίηση εσχάρων. Οι εσχάρες είναι οι διατάξεις που παρεμποδίζουν τη δίοδο, δια μέσου των ανοιγμάτων τους, υλικού με διαστάσεις μεγαλύτερες από το μέγεθος που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο τύπο εσχάρων. Το υλικό που κατακρατείται στην επιφάνεια των εσχάρων απομακρύνεται κατά διαστήματα για να αποφεύγεται η έμφραξη των ανοιγμάτων. Η απομάκρυνση αυτή είναι δυνατόν να γίνεται χειρωνακτικά (χειρωνακτικά καθαριζόμενες εσχάρες) ή με μηχανικά μέσα (μηχανικά καθαριζόμενες εσχάρες).

Οι εσχάρες δεν χρησιμοποιούνται μόνο στο στάδιο της προεπεξεργασίας των λυμάτων αλλά και σε άλλες περιπτώσεις όπου επιχειρείται διαχωρισμός αιωρούμενου υλικού και διακρίνονται σε χονδρές (40-150mm), σε μέσες (5-40mm) και σε λεπτές ή πλέγματα εσχαρισμού (>5mm). Ο χειρωνακτικός καθαρισμός γίνεται με τη βοήθεια τσουγκράνας ενώ ο μηχανικός καθαρισμός γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων μηχανικών ξέστρων ή χτενιών ή βουρτσών και σε μερικές περιπτώσεις υποβοηθείται και με ψεκασμό νερού υπό πίεση.

β) **Άλεση/πολτοποίηση** όπου γίνεται ο τεμαχισμός ογκωδών αντικειμένων σε στερεά μικρού μεγέθους.

γ) **Εξάμμωση.** Όταν αναφερόμαστε στον όρο άμμος έχουμε κατά νου διάφορα ήδη αιωρούμενου υλικού τα οποία παρουσιάζουν σημαντική ταχύτητα καθίζησης. Τέτοια ήδη είναι π.χ. κόκκοι άμμου, τεμαχίδια χώματος, τεμαχίδια σκόνης, τεμαχίδια τέφρας, διάφοροι φυτικοί σπόροι, θραύσματα από τσόφλια αυγών κ.ά.. Η αφαίρεση της άμμου είναι απαραίτητη για να αποφεύγονται:

- Φθορές στο μηχανολογικό εξοπλισμό και ιδιαίτερα στις αντλίες.
- Βουλώματα σωληνώσεων και αποθέσεις σε κανάλια.
- Φαινόμενα στερεοποίησης στον πυθμένα της πρωτοβάθμιας καθίζησης και στο πυθμένα των χωνευτών λάσπης.
- Συσσωρεύσεις αδρανών υλικών και μείωση του ωφέλιμου όγκου στις δεξαμενές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας.

Υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τρόποι για την αντιμετώπιση του προβλήματος της άμμου. Οι τρόποι αυτοί έχουν ως εξής:

**Τρόπος 1.** Η τροφοδότηση των λυμάτων γίνεται διά μέσου καναλιών μικρού συνήθως βάθους όπου διατηρείται σταθερή η οριζόντια ταχύτητα καθώς κυμαίνεται η παροχή. Μάλιστα η οριζόντια ταχύτητα διατηρείται σταθερή στη τιμή 0,3 m/sec ώστε να αποφεύγεται η επαναιώρηση και ο συμπαρασυρμός των σωματιδίων άμμου που έχουν διάσταση μεγαλύτερη από 200 μm (κρίσιμη διάσταση συμπαρασυρμού). Με τον τρόπο αυτό στον πυθμένα του καναλιού κατακρατώνται τεμαχίδια άμμου που έχουν διάσταση μεγαλύτερη από 200 μm ενώ τα μικρότερα σωματίδια άμμου καθώς και το σύνολο σχεδόν των ελαφρότερων αιωρούμενων οργανικών στερεών συμπαρασύρονται από τη ροή και εξέρχονται από το κανάλι. Πρόκειται για **μακρόστενους αμμοσυλλέκτες οριζόντιας ροής.**

**Τρόπος 2.** Η τροφοδότηση των λυμάτων γίνεται σε μία δεξαμενή καθίζησης με μικρό υδραυλικό χρόνο παραμονής ώστε στη περιοχή του πυθμένα να μεταφέρονται κυρίως τεμαχίδια τύπου άμμου. Στη περίπτωση αυτή δεν αποφεύγεται (αφού δεν υπάρχει έλεγχος της οριζόντιας ταχύτητας ροής αλλά και η ζώνη της άμμου δεν σαρώνεται από τη ροή του νερού όπως συμβαίνει σε αβαθή κανάλια) η καθίζηση και άλλων υλικών (π.χ. καθιζάνει παράλληλα με την άμμο και ένα σημαντικό μέρος των καθιζανόντων στερεών των λυμάτων). Από τον πυθμένα της δεξαμενής καθίζησης παραλαμβάνεται η λάσπη η οποία περιέχει τόσο άμμο όσο και άλλο αιωρούμενο υλικό.

Η άμμος διαχωρίζεται με πλύση της λάσπης σε κατάλληλες διατάξεις. Ουσιαστικά δηλαδή σχεδιάζουμε μία αρχική απομάκρυνση των εύκολα καθιζανόντων στερεών των λυμάτων και στη συνέχεια ακολουθεί διαχωρισμός της λάσπης που προκύπτει σε άμμο και σε αιωρούμενο υλικό. Πρόκειται για **τετραγωνικούς αμμοσυλλέκτες οριζόντιας ροής**.

**Τρόπος 3.** Η τροφοδότηση των λυμάτων γίνεται με μικρό υδραυλικό χρόνο παραμονής σε μια σχετικά βαθιά αεριζόμενη δεξαμενή. Καθώς διέρχονται τα λύματα από το ένα άκρο της δεξαμενής προς το άλλο οι στοιχειώδεις όγκοι υγρού (όπου περιέχονται και τεμαχίδια άμμου) ακολουθούν μια σπειροειδή διαδρομή. Οι ταχύτητες που διαμορφώνονται πάνω στη σπειροειδή τροχιά οφείλονται τόσο στη κίνηση του υγρού από το άκρο εισόδου της δεξαμενής προς το άκρο εξόδου όσο και στη παροχέτευση αέρα (που όταν δεν υπάρχει ροή λυμάτων δια μέσου της δεξαμενής προκαλεί περιστροφική κίνηση των στοιχειωδών όγκων υγρού σε επίπεδα κάθετα προς την κατεύθυνση είσοδος- έξοδος). Με κατάλληλη γεωμετρία της δεξαμενής και ρύθμιση του υδραυλικού χρόνου παραμονής καθώς της παροχής αέρα είναι δυνατός ο διαχωρισμός της άμμου με μεταφορά της στο πυθμένα (από όπου παραλαμβάνεται με διατάξεις οριζόντιας προώθησης σε μια χοάνη συλλογής στο πυθμένα και στη συνέχεια οδηγείται με ανύψωση εκτός της δεξαμενής). Η άμμος που καθιζάνει στο πυθμένα δεν περιέχει αιωρούμενο οργανικό υλικό αφού οι συνθήκες ροής δεν επιτρέπουν την καθίζησή του αλλά διασφαλίζουν το συμπαρασυρμό του εκτός δεξαμενής. Πρόκειται για **αεριζόμενους αμμοσυλλέκτες**.

**Τρόπος 4.** Η τροφοδότηση των λυμάτων στην επιφανειακή περιοχή κατακόρυφων κυλινδρικών δεξαμενών όπου επικρατούν συνθήκες ροής που δεν παρεμποδίζουν την καθίζηση της άμμου (αλλά παρεμποδίζουν την καθίζηση ελαφρότερων τεμαχιδίων αιωρούμενου υλικού) και έξοδο των λυμάτων από την επιφανειακή πάλι περιοχή της δεξαμενής αφού όμως έχουν διαγράψει μια κυκλοειδή τροχιά που αντιστοιχεί περίπου στα τρία τέταρτα μιας πλήρους περιστροφής. Οι συνθήκες αυτές ροής διαμορφώνονται είτε από τη γεωμετρία της δεξαμενής και τον τρόπο τροφοδότησης των λυμάτων (π.χ. εφαπτομενική τροφοδότηση των λυμάτων σε κυκλική δεξαμενή οπότε διαμορφώνονται συνθήκες στροβιλισμών από φυγοκεντρικές δυνάμεις) είτε με κατάλληλες μηχανικές διατάξεις που επιτυγχάνουν περιστροφική κίνηση του υγρού περιεχομένου που

βρίσκεται προς την επιφάνεια της δεξαμενής και παράλληλα διασφαλίζονται συνθήκες ηρεμίας στην περιοχή που βρίσκεται προς τον πυθμένα της δεξαμενής. Πρόκειται για **κυλινδρικούς ή κυκλικούς αμμοσυλλέκτες**.

δ) **εξισορρόπηση**, η εξισορρόπηση αποβλέπει στην ελαχιστοποίηση ή στον έλεγχο των διακυμάνσεων των χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων με σκοπό να παρέχονται οι ιδανικές συνθήκες για τις μετέπειτα διεργασίες επεξεργασίας. Το μέγεθος και το σχήμα των δεξαμενών εξισορρόπησης ποικίλουν ανάλογα με την ποσότητα των αποβλήτων και τις διακυμάνσεις παροχής που παρουσιάζονται. Η δεξαμενή εξισορρόπησης θα πρέπει να έχει ικανοποιητικό μέγεθος ώστε να απορροφά επαρκώς τις διακυμάνσεις των αποβλήτων που οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας και παραγωγής τις μονάδας. Οι λόγοι που καθιστούν την εξισορρόπηση των υγρών αποβλήτων αναγκαία για τις βιομηχανικές διεργασίες επεξεργασίας είναι (W.Wesley Eckenfelder, Jr., 1989):

↳ Η παροχή επαρκούς μείωσης των οργανικών διακυμάνσεων με σκοπό την αποφυγή σοκαρίσματος φόρτισης των βιολογικών συστημάτων.

↳ Η παροχή επαρκούς ελέγχου του pH με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των απαιτούμενων χημικών απαραίτητων για την εξουδετέρωση.

↳ Η ελαχιστοποίηση απότομων ροών στα φυσικά και χημικά συστήματα επεξεργασίας

↳ Η παροχή συνεχούς ροής στα βιολογικά συστήματα σε περιόδους που η βιομηχανική μονάδα δεν λειτουργεί

↳ Η παροχή δυνατότητας ελεγχόμενης απορροής των αποβλήτων στα συστήματα διεργασίας των αστικών λυμάτων με σκοπό την πιο ομαλή κατανομή του φορτίου του αποβλήτου.

↳ Η αποφυγή υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών ουσιών στην είσοδο τους στις βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας.

Η ανάμιξη συνήθως χρησιμοποιείται ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής εξισορρόπηση και για να αποφεύγεται η καθίζηση στον πυθμένα της δεξαμενής των καθιζανόντων στερεών. Επιπρόσθετα η οξείδωση αναγμένων ενώσεων που είναι παρούσες στο απόβλητο ή η μείωση του BOD μέσω παροχής αέρα μπορούν να επιτευχθούν με ανάμιξη και αερισμό.



Οι περισσότερες δεξαμενές εξισορρόπησης είναι ορθογώνιες ή τετραγωνικές. Τα περισσότερα εργοστάσια λειτουργούν σε κυκλική βάση. Έτσι όταν η περίοδος είναι 2 ώρες, μια δεξαμενή εξισορρόπησης με χρόνο παραμονής δύο ώρες θα επαρκεί συνήθως. Όταν όμως η περίοδος της κυκλικής λειτουργίας είναι 24 ώρες, χρειάζεται μεγάλη δεξαμενή που να παρέχει αντίστοιχο χρόνο παραμονής. Σε μια φαρμακοβιομηχανία με κύκλο 24 ωρών ωστόσο μπορεί να απαιτηθεί χρόνος παραμονής τριών ημερών προκειμένου να προστατευθεί η διεργασία της δραστικής λάσπης. Ένα ακραίο παράδειγμα αποτελεί το φινιριστήριο όπου χρησιμοποιείται διελδρίνη (εντομοκτόνο) και απαιτείται χρόνος παραμονής 44 ημερών ώστε η συγκέντρωση του εντομοκτόνου στην εκροή να μην υπερβαίνει τα 0.0005 mg/l.

### **5.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία:**

Η κύρια διεργασία είναι η καθίζηση. Ως πρωτοβάθμια επεξεργασία κρίνεται αυτή που επιτυγχάνει την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών κατά τουλάχιστον 50% της τιμής των εισερχομένων δειγμάτων και μείωση της τιμής του BOD κατά τουλάχιστον 20%.

BOD<sub>5</sub>: five day Biochemical Oxygen Demand, Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο πέντε ημερών. Για συντομία ο όρος παρουσιάζεται και απλά ως BOD. Είναι η παράμετρος που χρησιμοποιείται παγκοσμίως στον υπολογισμό της συγκέντρωσης της οργανικής ουσίας στα υγρά απόβλητα. Ουσιαστικά είναι η μέτρηση της κατανάλωσης του διαλυμένου στο νερό, οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς που οξειδώνουν βιοχημικά την οργανική ουσία που βρίσκεται στο νερό σε μια περίοδο πέντε ημερών (Μανιός, 2007).

Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι οι εξής: α) Καθίζηση: απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων 0,1 έως 0,001mm. β) Επίπλευση: απομάκρυνση ελαφρών στερεών (Τσώνης, 2004).

**Η καθίζηση** εφαρμόζεται προκειμένου να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων. Η διεργασία της καθίζησης μπορεί να διακριθεί σε τρεις βασικές κατηγορίες ανάλογα με την φύση των στερεών που είναι παρόντα σε αιώρηση. Έτσι έχουμε την καθίζηση διακεκριμένων σωματιδίων, την καθίζηση σε ζώνες και την καθίζηση σε συσσωμάτωμα. Στην καθίζηση διακεκριμένων σωματιδίων τα

σωματίδια διατηρούν την ατομικότητα τους και δεν αλλάζουν ως προς το σχήμα, το μέγεθος ή την πυκνότητα κατά την διάρκεια της διεργασίας καθίζησης. Η καθίζηση σε συσσωματώματα συμβαίνει όταν τα σωματίδια συσσωματώνονται κατά την διάρκεια της περιόδου καθίζησης με αποτέλεσμα αλλαγή στο σχήμα και το ρυθμό καθίζησης. Η καθίζηση σε ζώνες περιλαμβάνει ένα συσσωματωμένο αιώρημα το οποίο σχηματίζει μια δικτυωτή δομή, η οποία καθιζάνει σαν σύνολο, παρέχοντας μια διακριτή διεπιφάνεια κατά την διαδικασία καθίζησης (W.Wesley Eckenfelder,Jr., 1989).

Η αποτελεσματικότητα των δεξαμενών καθίζησης εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής, τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, το βάθος και την επιφάνεια της δεξαμενής, τον ρυθμό υπερχειλίσης, τη θερμοκρασία, το μέγεθος και την πυκνότητα των σωματιδίων, τις επιδράσεις των τοιχωμάτων της δεξαμενής, τον αριθμό δεξαμενών (πτερύγια), τον τρόπο απομάκρυνσης λάσπης, την προεπεξεργασία (αμμοσυλλογή), τις διακυμάνσεις παροχής και την ταχύτητα του ανέμου. Η συσσωμάτωση, και επομένως η επιτάχυνση των σωματιδίων αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης. Μεταβολές στην θερμοκρασία και την πυκνότητα του υγρού έχουν μεγάλη σημασία, όπως επίσης σημασία έχει και η ανυπαρξία ρευμάτων εξαιτίας για παράδειγμα θερμοκρασιακών διαφορών.

Το βάθος της δεξαμενής είναι σημαντικό για την αποφυγή επαναιώρησης. Η επιφανειακή φόρτιση είναι φυσικά το πλέον καθοριστικό μέγεθος. Η μεγαλύτερη επιφάνεια και το μικρότερο βάθος εξασφαλίζει καλύτερη απόδοση για τον ίδιο χρόνο παραμονής, αλλά το βάθος δεν πρέπει να είναι μικρότερο από δύο μέτρα προκειμένου να αποφευχθεί η επαναιώρηση.

Οι δεξαμενές είναι είτε ορθογώνιες είτε κυκλικές. Οι κυκλικές απαιτούν λιγότερο χώρο και υλικά αλλά έχουν-σε σχέση με τις ορθογώνιες-μειωμένη ζώνη καθίζησης και βραχυκύκλωση (απόβλητα διαφεύγουν πριν καθιζάνουν). Η αποτελεσματικότητα τους βελτιώνεται όταν η τροφοδοσία είναι περιφερειακή και η απορροή στο κέντρο (W.Wesley Eckenfelder,Jr., 1989).

**Η επίπλευση** χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, των λαδιών και των γράσων από τα υγρά απόβλητα και για το διαχωρισμό και τη συγκέντρωση της λάσπης. Διακρίνουμε την επίπλευση κενού και την επίπλευση υπό πίεση. Κατά την επίπλευση κενού το απόβλητο αερίζεται για περίπου 30 λεπτά. Η

απαίτηση σε αέρα είναι 0.025-0.05 ft<sup>3</sup>/gal απόβλητου. Έπειτα ακολουθεί σύντομη απαέρωση για την καταστροφή των μεγάλων φυσαλίδων. Το απόβλητο κορεσμένο με αέρα οδηγείται σε δεξαμενή κενού (230mmHg) όπου δημιουργούνται φυσαλίδες αέρα που ανέρχονται προκαλώντας επίπλευση των σωματιδίων.

Η επίπλευση υπό πίεση διαφέρει στο ότι παρέχεται αέρας υπό πίεση στην αρχή προκαλώντας πίεση 30-40psi. Στην, συνέχεια αφού ενδεχομένως προστεθούν ουσίες που υποβοηθούν την συσσωμάτωση (θειικό αργίλιο ή σίλικά), το απόβλητο επαναφέρεται σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι φυσαλίδες αέρα που δημιουργούνται κατά την αποσυμπίεση προκαλούν επίπλευση (W.Wesley Eckenfelder, Jr., 1989).

### **5.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία (βιολογική επεξεργασία):**

Ως δευτεροβάθμια επεξεργασία ορίζεται το σύνολο των βιολογικών κυρίως, φυσικών και χημικών δευτερευόντως διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από τα υγρά απόβλητα.

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία: είναι το πιο σημαντικό στάδιο επεξεργασιών, γιατί κατά το στάδιο αυτό γίνεται ταυτόχρονη αφαίρεση οργανικού υλικού και θρεπτικών συστατικών (άζωτο και φώσφορο), για την αποφυγή επεισοδίων ευτροφισμού μετά την εναπόθεση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον.

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία επιτυγχάνεται με διάφορους αντιδραστήρες όπως, **αντιδραστήρες SBR ή διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία**. Επιτυγχάνεται επίσης με φυσικές μεθόδους όπου είναι οι τεχνητοί υδροβιότοποι, οι οποίοι διακρίνονται σε συστήματα υποεπιφανειακής ροής SF (Subsurface Flow) και σε συστήματα επιφανειακής ροής ή ελεύθερης επιφάνειας νερού FWS (Free Water Surface). Τέλος επιτυγχάνεται και με μεμβράνες (Τσώνης, 2004).

### **5.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία**

Σκοπός της είναι η απομάκρυνση όλων εκείνων των ρύπων που διαφεύγουν της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας όπως αζωτούχων και φωσφορικών ενώσεων και παθογόνων μικροοργανισμών.

Οι διαδικασίες τριτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η παρακάτω:

α) προσθήκη κροκιδωτικών –συσσωμάτωση, κροκίδωση,

- β) δύλιση-φιλτράρισμα (αμμόφιλτρα, αντίστροφη όσμωση, φυσικά συστήματα),
- γ) απολύμανση με χρήση UV (Τσώνης, 2004).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

### **ΠΟΙΟΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

#### **6.1. Εισαγωγή**

##### Ποιότητα και ρύπανση υδάτων.

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, χωματισμού και θολότητας του υδάτινου αποδέκτη.
- Υγειονομολογικές: 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.

#### **6.2. Φυσικές παράμετροι**

##### **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 υδρογονοιδόντων, 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).

### **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 κolloειδών στερεών και έμμεσος δείκτης του βαθμού ρύπανσής τους και καθιστά τα ύδατα ακατάλληλα για πόση αλλά και για άλλες χρήσεις (βιομηχανία, ιχθυοκαλλιέργεια κ.λπ.).

### **Οσμή**

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.

### **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 διαθέσιμο 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.

### **Στερεά**

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

**α) 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.

**β) 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.

**γ) 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.

**δ) 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.

### **6.3. Χημικές παράμετροι**

#### **6.3.1 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:

##### **6.3.1.1 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,  $BOD_u$ ). 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  $BOD_5$ ).

Το  $BOD_5$  αποτελεί βασική παράμετρο για το σχεδιασμό και έλεγχο της λειτουργίας μονάδων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ενώ το  $BOD_u$  χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του βαθμού αποξυγόνωσης (μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου) των υδατικών αποδεκτών.

### **6.3.1.2 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-οξείδωση 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 οξείδωσής 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.

### **6.3.1.3 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.

### **6.3.1.4 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.

### 6.3.2 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 θεικών 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 mg  $\text{CaCO}_3$ /l νερού

- ειδικές μονάδες μέτρησης που καλούνται σκληρομετρικοί βαθμοί που ορίζονται ως εξής:

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

ii. γαλλικός βαθμός σκληρότητας ( $1\text{ f}^\circ$ ): αντιπροσωπεύει 10 mg  $\text{CaCO}_3$ /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.

### 6.3.3 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 οξείδωσης 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 οξείδωσής 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.

#### **6.3.4 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.

#### **6.3.5 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.

### 6.3.6 Θειικά

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).

### 6.3.7 Βαρέα μέταλλα

#### 6.3.7.1 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 οξείδωσης 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).

#### 6.3.7.2 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.

### **6.3.7.3 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.

### **6.3.7.4 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.

### **6.3.7.5 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.

#### **6.3.7.6 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.

#### **6.3.7.7 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.

#### **6.3.7.8 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.

#### **6.3.8 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.

### **6.3.9 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.

## **6.4. 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.

### **6.5. 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 μg/l (ως HOCl για 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  $\text{pH} < 6.5$ , 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.

### **6.6. 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<sup>0</sup>C και 3<sup>0</sup>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.

#### **6.7. Ποιότητα χαρακτηριστικά επεξεργασμένων αστικών λυμάτων για απόρριψη στο περιβάλλον ή για επαναχρησιμοποίηση.**

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:  $2 * 10^9$  /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>.

### **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 3.

**Πίνακας 3:** 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
Δίκτυα αποχέτευσης αστικών λυμάτων	31/12/2005 -	31/12/2005 Ευαίσθητες ζώνες: 31/12/1998	31/12/2000 Ευαίσθητες ζώνες: 31/12/1998
Δευτεροβάθμια Επεξεργασία	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 4). 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 4:** Απαιτήσεις για απορρίψεις από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων (εφαρμόζεται η τιμή συγκέντρωσης ή το ποσοστό μείωσης)

Παράμετροι συγκέντρωσης	Τιμή συγκέντρωσης	Ελάχιστη μείωση	Μέθοδοι μέτρησης /αναφοράς
<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, αδιάθητο, 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, αδιάθητο, 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 αδιάθητα 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 5.

**Πίνακας 5:** 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
Ολικό άζωτο – N	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 61 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 (Πιν. 6) 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 6:** 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.	◆ 12 δείγματα ετησίως
Άνω των 50 000 ι.π	◆ 24 δείγματα ετησίως

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 4, ο ανώτατος αριθμός δειγμάτων ο οποίος επιτρέπεται να μην συμφωνεί με τις απαιτήσεις για τις συγκεντρώσεις ή/και τα ποσοστά μείωσης, καθορίζεται στον Πίνακα 7 που ακολουθεί.

**Πίνακας 7:** Αριθμός δειγμάτων που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια οποιουδήποτε έτους - Ανώτατος αριθμός δειγμάτων που αποκλίνουν.

Αριθμός δειγμάτων που λαμβάνονται στη διάρκεια οποιουδήποτε έτους	Ανώτατος αριθμός δειγμάτων που αποκλίνουν
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.**

#### **A . 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 .

#### 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.
- iii. 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 8 έως 10 που ακολουθούν, δίδονται στοιχεία που αφορούν στην ποιότητα του νερού και τις επιδράσεις του στα συστήματα άρδευσης με χρήση σταγόνων.

**Πίνακας 8:** 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 9:** Φυσικές, χημικές και βιολογικές παράμετροι που επηρεάζουν τα συστήματα άρδευσης με χρήση σταγόνων.

Φυσικές	Χημικές	Βιολογικές
Άμμος	Ανθρακικό ασβέστιο ή μαγνήσιο	Νηματοειδή
Χώμα - ιλύς	Θειικό 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 10:** Επίδραση της ποιότητας του νερού στα αρδύσιμα με χρήση σταγόνων εδάφη, ανάλογα με τις τιμές συγκεκριμένων παραμέτρων.

Παράμετρος	Επίδραση		
	Καμία	Ελάχιστη έως μέτρια	Μεγάλη
ρΗ	<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
Υδρόθειο	<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 11 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 11:** Απαιτούμενες ποσότητες χλωρίου για την αντιμετώπιση προβλημάτων σχετικά με την ποιότητα του επεξεργασμένου νερού

Πιθανό πρόβλημα	Ανάγκες σε χλώριο
Ύπαρξη 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 12 παρουσιάζονται στοιχεία που αφορούν στις πιθανές επιδράσεις της ποιότητας του νερού στην άρδευση, ανάλογα με τις τιμές συγκεκριμένων παραμέτρων

**Πίνακας 12:** Επιδράσεις της ποιότητας του νερού που χρησιμοποιείται για άρδευση, στα εδάφη, ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του

Μονάδες	Παράμετρος/πιθανό πρόβλημα		Επίδραση	
	Καμία		Ελάχιστη - μέτρια	Μεγάλη
<b>Αλατότητα</b> <sup>(1)</sup> <b>Ηλεκτρική αγωγιμότητα</b>	dS/m	<0.7	0.7 – 3	>3
<b>Ολικά διαλυμένα στερεά</b>	mg/l	<450	450 – 2.000	>2.000
<b>Διήθηση</b> <sup>(2)</sup> <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</b> <sup>(3)</sup> <b>Νάτριο</b> Επιφανειακή άρδευση <sup>(4)</sup> Άρδευση με εκτοξευτήρες (sprinklers) <sup>(5)</sup> <b>Χλωριόντα</b> Επιφανειακή άρδευση <sup>(4)</sup> Άρδευση με εκτοξευτήρες (sprinklers) <sup>(5)</sup> <b>Βόριο</b>	SAR me/l me/l me/l mg/l	<3 <3 <4 <3 <0.7	3 – 9 >3 4 – 10 >3 0.7 - 3	>9 >10 >3 >3
<b>Άλλες παράμετροι/επιδράσεις</b> <sup>(6)</sup> <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 13 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 13: 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

Στον Πίνακα 14 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 14: Προτεινόμενα όρια συγκέντρωσης μετάλλων στο νερό που προορίζεται για άρδευση και επιδράσεις στις καλλιέργειες

Μέταλλο	Μέγιστη προτεινόμενη συγκέντρωση <sub>1</sub> (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 συγκέντρωση<sub>1</sub></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		
Co	0,05	Τοξικό για τις καλλιέργειες ντομάτας σε συγκέντρωση 0,1mg/l στο νερό. Τείνει να αδρανοποιείται στα ουδέτερα και βασικά εδάφη.
Cr	0,10	Το χαμηλό όριο προτείνεται εξαιτίας της έλλειψης γνώσεων αναφορικά με την τοξικότητα που προκαλεί στα φυτά.
Cu	0,20	Τοξικό για ορισμένες καλλιέργειες σε συγκεντρώσεις 0,1 μέχρι 1,0mg/l στο νερό
F	1,0	Αδρανοποιείται σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη
Fe	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 συγκέντρωση</b> <sup>1</sup> 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

Τέλος, στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται οι επιδράσεις που ενδέχεται να έχει η σύσταση του νερού στο μπετόν των εγκαταστάσεων όπου συγκεντρώνεται. Στις περιπτώσεις αυτές συμπεριλαμβάνεται η συγκέντρωση νερού στα φράγματα των οποίων η βάση και τα τοιχώματα είναι κατασκευασμένα από μπετόν όπως επίσης και δεξαμενών αποθήκευσης νερού.

**Πίνακας 15:** Επίδραση της σύστασης του νερού σε κατασκευές από μπετόν

<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.

<b>Επίπεδο επίδρασης</b>				
<b>Παράμετρος</b>	<b>Καμία – ελάχιστη</b>	<b>Ήπια</b>	<b>Έντονη</b>	<b>Πολύ έντονη</b>
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. 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.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

### **ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ (SBR)**

#### **Εισαγωγή**

Οι αντιδραστήρες SBR έχουν εφαρμοσθεί στην επεξεργασία πολλών αποβλήτων, τόσο αστικών, όσο και βιομηχανικών και η χρήση τους έχει στεφθεί με επιτυχία.

Οι πρώτες εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων αλλά και πολλές μεταγενέστερες σχεδιάστηκαν και λειτούργησαν σαν διαδικασίες φόρτισης και εκφόρτισης (fill and draw). Διεργασίες όπως η αφαίρεση του BOD, η νιτροποίηση, διαχωρισμός στερεών και απομάκρυνση επεξεργασμένου υγρού λάμβαναν χώρα σε ένα δοχείο με περιοδική λειτουργία. Πολλές φορές παρουσιάζονταν προβλήματα λειτουργικά λόγω της στόμωσης των διαχυτήρων όταν αυτή έκλειναν στην φάση καθίζησης και απορροής. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιήθηκε η διεργασία δραστικής λάσπης συνεχούς ροής, πραγματοποιώντας διαχωρισμό του αερισμού και την οξείδωση του οργανικού φορτίου από τον διαχωρισμό των βιοκροκίδων και την διαύγαση του επεξεργασμένου υγρού.

Πολλές εφαρμογές δεν είναι κατάλληλες για διεργασίες συνεχούς λειτουργίας λόγω των διακυμάνσεων στην ισχύ, τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου και την παροχή του. Επίσης μπορεί να είναι ακατάλληλες εξαιτίας και του μεγάλου κόστους λόγω του κλίματος, της ποιότητας απορροής κ.α

Αντίθετα πολλές τέτοιες εφαρμογές είναι κατάλληλες για αντιδραστήρες SBR με σημαντική εξοικονόμηση σε ενέργεια, πάγιο, λειτουργικό κόστος και κόστος συντήρησης. Τέτοιες εφαρμογές είναι και οι εξής:

- Ρεύματα βιομηχανικών αποβλήτων με κύριους ρυπαντές, υψηλό οργανικό φορτίο και μεταβλητή παροχή.
- Εγκαταστάσεις με απαιτήσεις αφαίρεσης αζώτου και φωσφόρου.
- Μικρές αστικές εγκαταστάσεις (<10MGD).
- Εγκαταστάσεις με κλίματα χαμηλών θερμοκρασιών, όπου παρουσιάζονται προβλήματα στην ποιότητα εκροής και στην λειτουργία των δεξαμενών καθίζησης.

### **7.1. Περιγραφή λειτουργίας αντιδραστήρα SBR.**

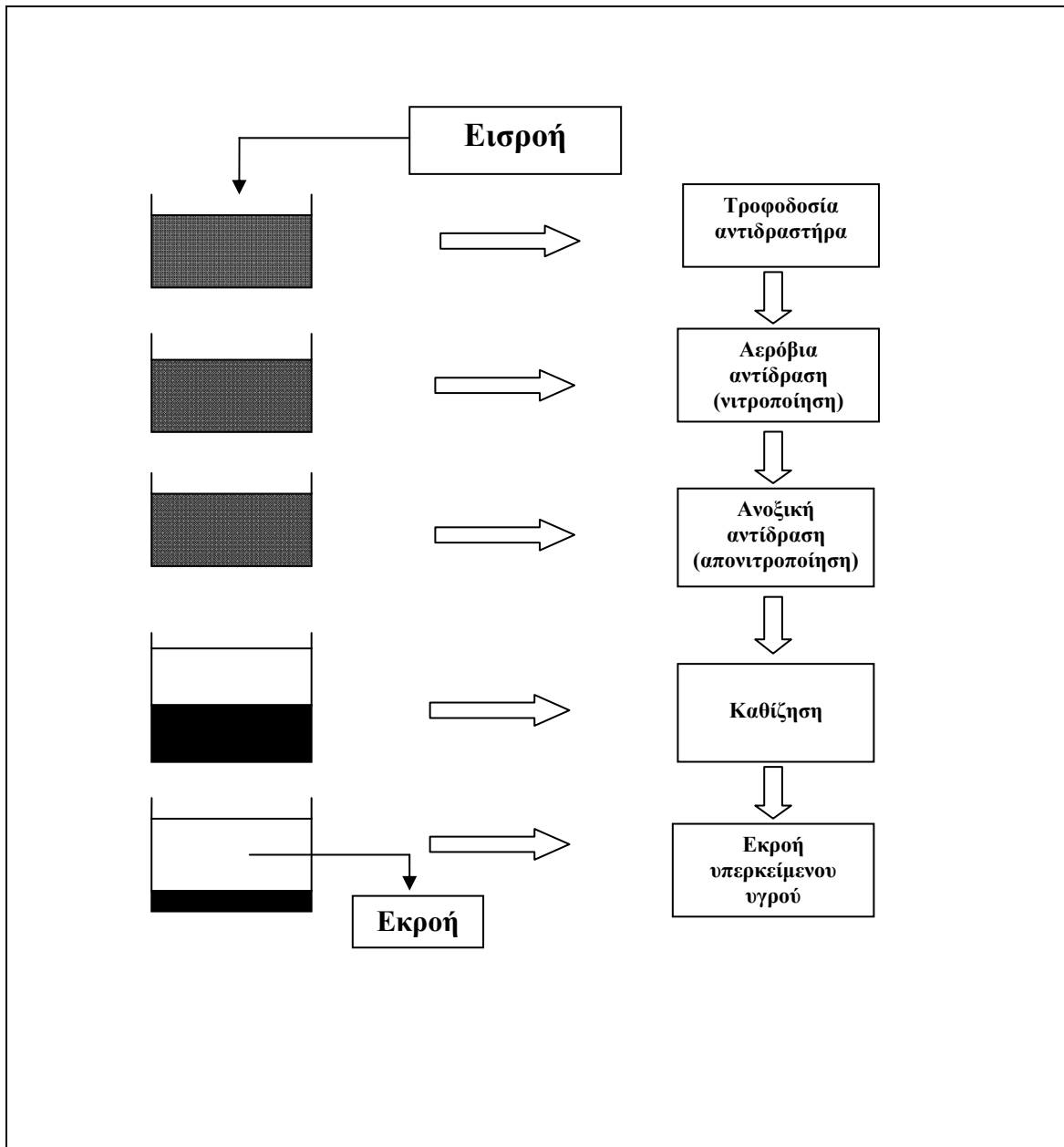
Η μέθοδος SBR (Sequential Batch Reactor) για τη βιολογική επεξεργασία λυμάτων, βασίζεται σε ενεργό ιλύ (βιομάζα). Η διαφοροποίηση σε σχέση με την συμβατική σχεδίαση αντιδραστήρα ενεργού ιλύος είναι ότι στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ή εναλλασσόμενης λειτουργίας (SBR), οι φάσεις της επεξεργασίας διαχωρίζονται χρονικά και όχι χωρικά καθώς οι φάσεις της εισροής, του αερισμού, της καθίζησης και της εκκένωσης, διαδέχονται η μια την άλλη. Έτσι δεν απαιτούνται ξεχωριστές δεξαμενές αερισμού και καθίζησης αλλά οι δυο αυτές διεργασίες πραγματοποιούνται σε μια κοινή δεξαμενή.

Αρχικά τα λύματα διοχετεύονται σε μια δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης όπου γίνεται η αφαίρεση των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων διαστάσεων 0.1 έως 0.001mm. από εκεί, τα λύματα υπερχειλίζουν στη δεξαμενή εξισορρόπησης / ομογενοποίησης, για ενδιάμεση αποθήκευση των λυμάτων και απορρόφηση έντονων αιχμών των φορτίων. Για ελεγχόμενη τροφοδοσία, τα αποθηκευμένα και ομογενοποιημένα λύματα αντλούνται προς τον βιολογικό αντιδραστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα μέσω ειδικής υποβρύχιας αντλίας.

Όταν ο αντιδραστήρας SBR πληρωθεί, σταματάει η φάση της εισροής και ακολουθεί η φάση της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με ενεργή ιλύ. Οι μικροοργανισμοί (ενεργός ιλύς) που αναπτύσσονται, επιτυγχάνουν αφαίρεση οργανικού φορτίου με παράλληλη αφαίρεση τόσο αζώτου όσο και φωσφόρου (παράγοντες ρύπανσης) των υγρών αποβλήτων και αυξάνεται παράλληλα η βιομάζα (αύξηση μικροβιακού φορτίου).

Μετά την ολοκλήρωση της φάσης της βιοαποδόμησης ακολουθεί η φάση της καθίζησης όπου η ενεργός ιλύς καθιζάνει, αφήνοντας στην επιφάνεια μια διευγασμένη ζώνη. Μετά τη καθίζηση, τα διευγασμένα και επεξεργασμένα πλέον υγρά απόβλητα

αντλούνται μέσω των ειδικών αντλιών προς διάθεση (ή απολύμανση εάν απαιτηθεί) και ακολουθεί νέος κύκλος. Στο τέλος της φάσης καθίζησης, οι αντλίες υλός απομακρύνουν προς τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, την περίσσεια ποσότητα βιομάζας (Εικ. 1).



**Εικόνα 1:** Κύκλος λειτουργίας αντιδραστήρα SBR.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

#### Εισαγωγή

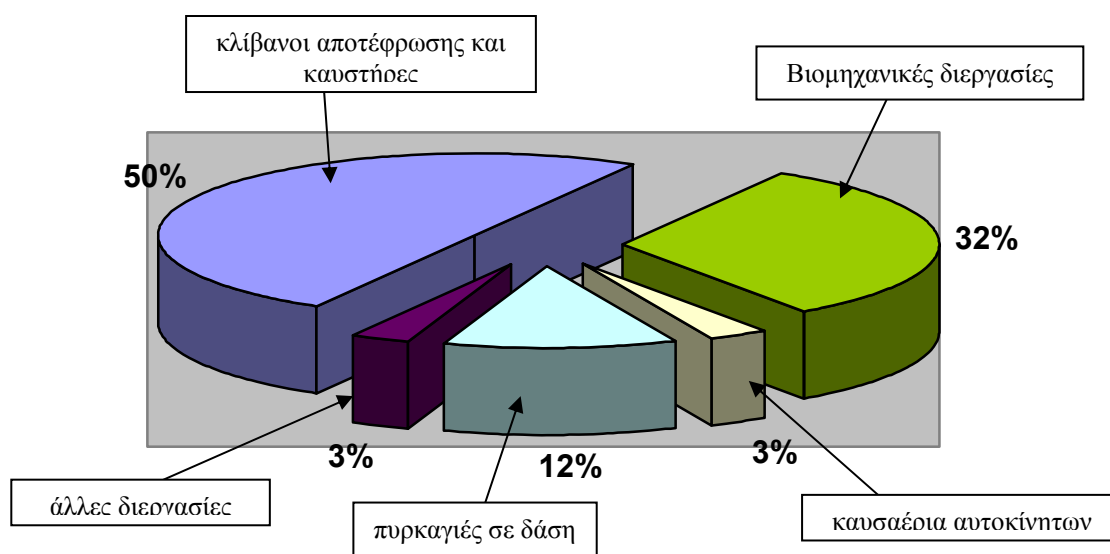
Στόχος του πειράματος μας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης των ξενοβιοτικών ουσιών, της κάθε μία από τις τρεις διαφορετικές επεμβάσεις. Οι ξενοβιοτικές ουσίες που χρησιμοποιήσαμε στην πρώτη επέμβαση ήταν οι ΠΑΥ (Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες), τα οποία είναι προϊόντα καύσης. Στη δεύτερη επέμβαση η τροφοδοσία εμβολιάζεται με βαθμιδωτή συγκέντρωση ΓΑΑ (Γραμμικά Αλκυλοβενζοσουλφονικά Άλατα) τα οποία είναι επιφανειοδραστικά που περιέχονται σε απορρυπαντικά - καθαριστικά και στη τρίτη επέμβαση χρησιμοποιήσαμε τρεις φαρμακευτικές ουσίες, δυο αντιβιοτικά που χρησιμοποιούνται για την θεραπεία λοιμώξεων (τετρακυκλίνη και οφλοξακλίνη) και το αντιεπιλιπτικό φάρμακο καρβαμαζεπίνη. Όλες οι ενώσεις αναλύονται ποσοτικά με χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) με φθορισμομετρικό ανιχνευτή και βαθμιδωτή έκλυση.

#### 8.1 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ΠΑΥ (PAHs)

Με τον όρο PAHs γενικά αναφερόμαστε στους υδρογονάνθρακες που περιέχουν 2 ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους σε γραμμική ή διακλαδισμένη θέση (Sims and Overcash, 1986). Η κύρια πηγή των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων προέρχεται από την πυρόλυση οργανικού υλικού σε θερμοκρασιακές συνθήκες μεταξύ 500oC και 900oC (Blanchard et al, 2004). Τα PAHs σχηματίζονται στη φύση μέσω γεωθερμικών διεργασιών, κατά την καύση της βλάστησης στα δάση και πιθανόν με μικροβιακή σύνθεση (Blumer, 1976, Bjorseth et al, 1979, Berset et al, 1999). Ωστόσο, η σημαντικότερη πηγή πολυαρωματικών υδρογονανθράκων είναι ανθρωπογενείς διεργασίες, όπως οι ελεγχόμενες καύσεις σε κλιβάνους αποτέφρωσης και καυστήρες θέρμανσης, καθώς και πυρολυτικές διεργασίες σε βιομηχανικές εφαρμογές. Στην Εικ. 2 παρουσιάζονται οι κύριες αιτίες παραγωγής PAHs στην Γαλλία (Lucas, 1995).

Υπολογίζεται ότι στη Γαλλία απελευθερώνονται στο περιβάλλον περίπου 342 τόνοι PAHs από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

- 50% κλίβανοι αποτέφρωσης και καυστήρες
- 32% βιομηχανικές διεργασίες
- 3% καυσαέρια αυτοκινήτων
- 12% πυρκαγιές σε δάση
- 3% άλλες διεργασίες



Εικόνα 2: Κύριες αιτίες παραγωγής PAH's

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι υδροφοβικές ενώσεις, και ανθεκτικότητά τους στο περιβάλλον οφείλεται κυρίως στη μικρή διαλυτότητα τους στο νερό (Cerniglia, 1992). Γενικά η διαλυτότητα των PAHs μειώνεται και η υδροφοβικότητα αυξάνεται, καθώς αυξάνει ο αριθμός των βενζολικών δακτυλίων. Επιπροσθέτως η πτητικότητα των ενώσεων μειώνεται αυξανόμενου του αριθμού των δακτυλίων (Wilson and Jones, 1993).

### 8.1.1. Η παρουσία των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο φυσικό περιβάλλον.

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ευρέως διαδεδομένοι στο περιβάλλον λόγω της δημιουργίας αυτών των ενώσεων από ατελείς καύσεις. Έτσι οι ουσίες αυτές



έχουν ανιχνευθεί σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα που περιλαμβάνουν αέρα, έδαφος, νερό, ιζήματα, και τρόφιμα (Juhasz and Naidu, 2000). Ο οργανισμός περιβαλλοντικής προστασίας στις ΗΠΑ (EPA) έχει χαρακτηρίσει 16 PAHs ως υψηλής προτεραιότητας ρυπαντές ενώ 7 από αυτούς θεωρούνται πιθανότατα καρκινογόνοι για τον άνθρωπο. Η κύρια οδός μόλυνσης του περιβάλλοντος από τα PAHs είναι μέσω της ατμόσφαιρας. Μετρήσεις έδειξαν ότι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες βρίσκονται σε συγκεντρώσεις της τάξεως των νανογραμμαρίων ανά κυβικό μέτρο αέρα (Ramadah, 1982). Ωστόσο, η συγκέντρωσή τους διαφέρει από εποχή σε εποχή, εξαρτώμενη από την αύξηση των εκπομπών μέσω της καύσης στους καυστήρες θέρμανσης. Έτσι η συγκέντρωση του βενζο(α)πυρένιου για παράδειγμα είναι 50 φορές μεγαλύτερη το χειμώνα απ' ό,τι το καλοκαίρι (Halsall et al, 1997). Συγκεντρώσεις PAHs έχουν ανιχνευθεί και στο έδαφος. Οι ουσίες αυτές παρουσίασαν μεγάλη αύξηση στα μέσα του 19ου αιώνα.

Οι διάφοροι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες βρέθηκαν σε τιμές που φθάνουν τα 7.902 mg/ kg εδάφους για το φαινανθρένιο, τα 2.497 mg/ kg εδάφους για το φλουορανθένιο και τα 9481 mg/ kg εδάφους για το πυρένιο (USEPA, 1995). Ακόμα, μετρήσεις 24 συνολικά πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που πραγματοποιήθηκαν σε θαλάσσια ιζήματα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου έδειξαν ότι το άθροισμα των ενώσεων αυτών κυμαίνεται από 2.22 ng /l (Κρητικό πέλαγος) έως 1056 ng/l (Κορινθιακός κόλπος) (Tsarakis et al, 2003). Επίσης, συγκεντρώσεις πολυαρωματικών υδρογονανθράκων έχουν ανιχνευθεί σε θαλάσσιους οργανισμούς και φυτά (Nakajima et al, 1996, Wagrowski and Jones 1997). Για παράδειγμα, έρευνα έδειξε την συσσώρευση PAHs σε μύδια της τάξεως των 870 ng/g (Baumard et al, 1999). Παρόμοιες μελέτες αποκάλυψαν την παρουσία PAHs σε ψάρια, μαλάκια, οστρακοειδή, σπογγοειδή και φύκια σε συγκεντρώσεις που φθάνουν μέχρι και εκατοντάδων mg/l (Juhasz and Naidu, 2000).

Αναλύσεις που έγιναν σε υγρά απόβλητα αποκάλυψαν υψηλές συγκεντρώσεις PAHs σε βιομηχανικά και αστικά λύματα. Λόγω της μικρής διαλυτότητας τους στο νερό και της υψηλής υδροφοβικότητας, οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες προσροφούνται στο στερεό μέρος με αποτέλεσμα η προς επεξεργασία ύλη να περιέχει από 1 έως 10 mg/ kg του κάθε PAHs (Wild and Jones, 1989). Η σημασία της μόλυνσης των αστικών

λυμάτων από τα PAHs έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές. Οι Pham and Proulx (1997) βρήκαν 1.5  $\mu\text{g}/\text{l}$  από ένα μίγμα 14 πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε απόβλητα από την πόλη του Μόντρεαλ στον Καναδά. Στην πραγματικότητα, οι μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων δέχονται PAHs που προέρχονται από διάφορες πηγές όπως είναι τα αυτοκίνητα, οι βιομηχανίες, οι κλίβανοι αποτέφρωσης και οι καυστήρες θέρμανσης. Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας και είτε καθιζάνουν στο έδαφος είτε λόγω βροχοπτώσεων εισέρχονται στο αποχετευτικό σύστημα. Οι Blanchard et al (2004) πραγματοποίησαν μια σημαντική έρευνα για την παρουσία των PAHs σε βιομηχανικά απόβλητα και αστικά λύματα στο Παρίσι. Μελέτησαν δείγματα από 26 διαφορετικές δεξαμενές του αποχετευτικού συστήματος της πόλης που δέχεται τα λύματα περίπου από 8 εκατομμύρια κατοίκους. Οι δεξαμενές αυτές δέχονται τα νερά της βροχής καθώς και τα νερά από τα πλυσίματα των δρόμων.

Στη συνέχεια τα λύματα αυτά μαζί με απόβλητα από διάφορες βιομηχανίες καταλήγουν σε μονάδα βιολογικής επεξεργασίας. Στην ίδια εργασία μέτρησαν τις ποσότητες των PAHs στην είσοδο της μονάδας αυτής. Ανιχνεύθηκαν πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε συγκέντρωση περίπου 27.000  $\text{ng}/\text{l}$ . Από αυτούς το 40% ήταν φαινανθρένιο, 21% ναφθαλένιο και 15% φλουορανθένιο, ενώ σε μικρότερη αλλά αξιοσημείωτη ποσότητα πυρένιο. Κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας περίπου το 98% των ουσιών απομακρύνεται από την απορροή της μονάδας είτε λόγω βιοπαποδόμησης είτε λόγω προσρόφησης στα στερεά. Συνολικά υπολογίστηκε ότι από τα 26.7  $\text{kg}$  /έτος που εισέρχονται στην μονάδα τα 0.53  $\text{kg}$  /έτος διαφεύγουν στην απορροή. Από την άλλη μεριά η ποσότητα των PAHs που παραμένει προσροφημένη στην ιλύ είναι πολύ μεγαλύτερη. Έρευνα που έγινε σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων στην Ιβηρική χερσόνησο έδειξε την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στην ιλύ.

Σε άλλη μελέτη στην Ελβετία υπολογίστηκαν συγκεντρώσεις του Σ16 που κυμαίνονταν από 1 έως 10  $\text{mg}/\text{kg}$  ξ.β (Berset et al, 1999). Τα επίπεδα αυτά είναι πολύ πιθανό να αυξάνουν κατά την αναερόβια χώνευση λόγω της μείωσης της ποσότητας των άλλων οργανικών στερεών. Έρευνα που έγινε σε μονάδα βιολογικής επεξεργασίας στην Γερμανία έδειξε ότι η συγκέντρωση των PAHs αυξήθηκε σε 28.8  $\text{mg}/\text{kg}$  ξ.β στην

αναερόβια χωνευμένη ιλύς σε σχέση με τα 10 mg/ kg ξ.β που ήταν στην ενεργό ιλύ (Grimmer et al, 1980).

Γενικά έχει διαπιστωθεί ότι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες αποδομούνται κατά την αερόβια βιολογική επεξεργασία, ιδιαίτερα αν έχουν έως 3 αρωματικούς δακτυλίους. Τα PAHs με μεγαλύτερο αριθμό δακτυλίων βιοαποδομούνται επίσης, αλλά με βραδύτερους ρυθμούς.

Ο μηχανισμός αποδόμησης τους ξεκινάει με την οξείδωση του βενζολικού δακτυλίου με την βοήθεια του ενζύμου διοξυγενάση (Rochkind -Dubinsky et al, 1987). Έχει ταυτοποιηθεί μια πλειάδα από αερόβιους μικροοργανισμούς (βακτήρια και μύκητες) που είναι σε θέση να καταναλώνουν PAHs. Για παράδειγμα κάποια βακτήρια του είδους *Pseudomonas* καθώς και ο μύκητας λευκής σήψης *Phanerochaete chrysosporium* έχουν βρεθεί να αποδομούν πλήρως το φαινανθρένιο, το φλουορανθένιο, το ανθρακένιο, και το πυρένιο (Juhasz and Naidu, 2000, Bumpus, 1989).

Αντίθετα ελάχιστες αναφορές υπάρχουν για αναερόβια βιοαποδόμηση των PAHs. Οι Langenhoff et al (1996) δεν παρατήρησαν μείωση του ναφθαλενίου κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Από την άλλη μεριά, πιο πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι οι ουσίες αυτές μπορούν να βιοαποδομηθούν και υπό αναερόβιες συνθήκες (Chang et al, 2003, Christensen et al, 2004). Ωστόσο δεν έχουν ταυτοποιηθεί ακόμα κάποιοι συγκεκριμένοι αναερόβιοι μικροοργανισμοί που να μπορούν να αποδομήσουν τις ουσίες αυτές.

### **8.1.2. Οικοτοξικότητα των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων.**

Ένα μεγάλο ποσοστό από τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι καρκινογόνοι και για αυτό οι ουσίες αυτές θεωρούνται πολύ επικίνδυνοι περιβαλλοντικοί ρυπαντές (Sims and Overcash, 1983). Οι ενώσεις με 2 και 3 αρωματικούς δακτυλίους είναι πάρα πολύ τοξικές ενώ αυτές με μεγαλύτερο μοριακό βάρος προκαλούν γονιδιακές επιπλοκές (Freeman and Cattell, 1990). Επίσης διάφορα PAHs προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στο συκώτι, στα νεφρά και στο αίμα (US EPA, 2001). Τέλος είναι πιθανό να δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, ωστόσο ο αριθμός των αναφορών για την καρκινογόνα δράση των PAHs από πειράματα που έγιναν σε

ζώα και ανθρώπους είναι τόσο μεγάλος που η σημασία των διαφόρων άλλων τοξικών επιδράσεων των ενώσεων αυτών έρχεται σε δεύτερη μοίρα (Santodonato, 1997).

Τα PAHs εισέρχονται γρήγορα στον οργανισμό και προσκολλούνται στον λιπώδη ιστό. Υπάρχουν διάφορες παράμετροι που καθορίζουν την επίδραση που θα έχουν οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες στην ανθρώπινη υγεία, ανάλογα με τον χρόνο και τον τρόπο έκθεσης τους σε αυτούς, καθώς και από ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όπως είναι η ηλικία και το φύλο (Awata et al, 1998).

Μελέτες έχουν γίνει και για πιθανές επιπτώσεις των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε υδρόβιους μικροοργανισμούς και φυτά. Για παράδειγμα, σε ποτάμι μολυσμένο με PAHs στις ΗΠΑ, βρέθηκαν ψάρια που παρουσίαζαν ενδοκρινικές διαταραχές (Hontela et al, 1995). Παρόμοιες έρευνες έχουν αποκαλύψει αρνητικές επιδράσεις των ενώσεων αυτών σε φύκια (Djomo et al, 2004), οστρακοειδή (Ankley et al, 1994), μαλάκια (Narborne et al, 1999) και φυτά (Sverdrup et al, 2003).

## **8.2. Γραμμικά αλκυλοβενζολσουλφονικά άλατα ΓΑΑ (LAS).**

Επιφανειοδραστικές ουσίες όπως συνιστά και η ονομασία τους, είναι οι ουσίες που δρουν πάνω σε επιφάνειες. Με άλλα λόγια, οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από την τάση τους να προσροφούνται σε επιφάνειες και διεπιφάνειες (Jonsson et al 1997). Μια ακόμα βασική ιδιότητα των ουσιών αυτών είναι ο σχηματισμός μικυλίων όταν βρίσκονται σε διαλύματα. Η συγκέντρωση κατά την οποία αρχίζει ο σχηματισμός μικυλίων (CMC) κατά την διάλυση τους σε νερό, είναι σημαντικό χαρακτηριστικό της κάθε ένωσης. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι αμφίφιλες, δηλαδή το μόριο τους χωρίζεται σε δύο μέρη, ένα που είναι διαλυτό στο νερό (υδροφιλικό μέρος) και ένα που είναι αδιάλυτο (υδροφοβικό μέρος).

Η κύρια κατηγοριοποίηση των επιφανειοδραστικών γίνεται με βάση το φορτίο της πολικής κεφαλής. Έτσι υποδιαιρούνται σε ανιονικά, κατιονικά και μη ιονισμένα επιφανειοδραστικά. Τα ιονισμένα είναι συνήθως μονοσθενή αλλά υπάρχουν και ορισμένα δισθενή. Στο τμήμα της κεφαλής περιέχουν συνήθως νάτριο ενώ σε ειδικές περιπτώσεις μπορεί να αντικατασταθεί με λίθιο, κάλιο, ασβέστιο, αλογόνα και πρωτονιομένες αμίνες. Το υδροφοβικό τμήμα αποτελείται από υδρογονανθρακική αλυσίδα που περιέχει 11 ως 16 άνθρακες. Στο πολικό τμήμα των ανιονικών

επιφανειοδραστικών υπάρχει καρβοξύλιο, θειώδης, θειική ή φωσφορική ομάδα. Αντίθετα οι μη-ιονισμένες ενώσεις περιλαμβάνουν είτε μια αιθοξυλική είτε μια υδροξυλική πολική ομάδα.

Ιστορικά, η μόλυνση του περιβάλλοντος από τις ουσίες αυτές ξεκίνησε κατά την αλλαγή των φυσικών σαπυνοποιητικών απορρυπαντικών από συνθετικά επιφανειοδραστικά. Η μετάβαση αυτή διήρκεσε περίπου 30 χρόνια, από το 1940 έως το 1970 όπου η χρήση των συνθετικών αυξήθηκε από  $4.5 \times 10^3$  τόνους/ετησίως στις ΗΠΑ σε  $4.5 \times 10^6$  τόνους/ετησίως, ενώ τα κοινά σαπύνια μειώθηκαν από  $1.4 \times 10^6$  τόνους/ετησίως σε  $0.6 \times 10^6$  τόνους/ετησίως (US department of commerce figures). Την ίδια περίοδο υπήρξε μετάβαση και από τα στερεά απορρυπαντικά (σκόνες) σε υγρά. Μέχρι το 1960 το κυρίως χρησιμοποιούμενο επιφανειοδραστικό ήταν το PT benzene. Τότε εμφανίστηκαν προβλήματα σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ενώ παρατηρήθηκαν προβλήματα αφρισμού σε ποτάμια. Το PT benzene διέφευγε στο υδάτινο περιβάλλον και παρέμενε ανθεκτικό στα βακτήρια λόγω της διακλαδισμένης αλυσίδας του. Αυτό οδήγησε στην σταδιακή κατάργηση του και στην ανάπτυξη πιο βιοδιασπάσιμων με γραμμική αλυσίδα απορρυπαντικών. Έτσι σήμερα τα κυρίως χρησιμοποιούμενα ανιονικά επιφανειοδραστικά είναι τα γραμμικά αλκυλοσουλφονικά άλατα (LAS). Το 2003 η συνολική κατανάλωση των επιφανειοδραστικών στις ΗΠΑ, Ιαπωνία και Δυτική Ευρώπη ήταν λίγο πάνω από  $6.6 \times 10^6$  τόνους ενώ αναμένεται μέση αύξηση 1.9% ετησίως για την πενταετία 2003-2008.

Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε μία ευρέως χρησιμοποιούμενη επιφανειοδραστική ουσία, τα γραμμικά αλκυλοβενζολικά σουλφονίδια (linear alkylbenzene sulfonates).

Τα γραμμικά αλκυλοβενζολικά σουλφονίδια ανήκουν στα ανιονικά επιφανειοδραστικά, έχουν ένα βενζολικό δακτύλιο που ενώνεται με μια αλκυλική αλυσίδα (υδρόφοβο τμήμα) και με μια ρίζα θειώδους νατρίου (υδρόφιλη κεφαλή). Η ομάδα των LAS περιλαμβάνει διάφορα ομόλογα ανάλογα με το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας και την θέση του βενζολικού δακτυλίου στην αλυσίδα. Στα διάφορα εμπορικά προϊόντα, οι ουσίες αυτές βρίσκονται με τη μορφή μίγματος των ομολόγων. Οι γραμμικές αυτές ενώσεις είναι κάτω από αερόβιες συνθήκες εύκολα βιοαποδομήσιμες και αντικατέστησαν στα μέσα της δεκαετίας του 60 τα διακλαδισμένα αλκυλοβενζολικά

σουλφονίδια που ήταν αργά βιοδιασπάσιμα. Σήμερα τα LAS είναι από τα σημαντικότερα συστατικά των συνθετικών απορρυπαντικών και επιφανειοδραστικών και χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για οικιακή και βιομηχανική χρήση. Η παγκόσμια παραγωγή των LAS ανέρχεται περίπου στους 2 εκατομμύρια τόνους ετησίως. (De Wolfe and Fejtel, 1997).

### **8.2.1. Η παρουσία των γραμμικών αλκυλοβενζολικών σουλφονιδίων (LAS) στο φυσικό περιβάλλον.**

Οι πιθανές διαδρομές που ακολουθούν τα γραμμικά αλκυλοβενζολικά σουλφονίδια εχει ως εξής. Μετά την χρήση τους, εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον είτε με απ' ευθείας έκθεση τους σε επιφανειακά νερά είτε μετά την έξοδο τους από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια, οι μονάδες βιολογικής επεξεργασίας μειώνουν σημαντικά την ποσότητα LAS που εισέρχεται στα υδατικά συστήματα. Από την άλλη μεριά, τα LAS μπορούν να περάσουν στο έδαφος είτε προσροφημένα στην ιλύ των μονάδων βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων είτε, εφόσον χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές, για την παρασκευή λιπασμάτων και μικροβιοκτόνων (Pfhler et al., 1981, Khanislamova, 1991). Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια, οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από μολυσμένα εδάφη (Scheinbenbogen et al., 1994).

Η συντριπτική πλειοψηφία των επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία και στα νοικοκυριά καταλήγουν στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων. Εκεί, ένα μεγάλο ποσοστό των LAS απομακρύνεται από το υδατικό μέρος των αποβλήτων είτε επειδή προσροφάται στα στερεά είτε επειδή ιζηματοποιείται παρουσία ασβεστίου ή μαγνησίου. Τα ομόλογα με μακρύτερη αλκυλική αλυσίδα παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση να προσροφούνται στα στερεά και μικρότερη διαλυτότητα κατά την σύζευξη τους με ασβέστιο (Prats et al., 1993). Έχει αποδειχθεί ότι κάθε προσθήκη ατόμου άνθρακα στην αλυσίδα, αυξάνει δύο με τρεις φορές τον συντελεστή κατανομής  $K_d$  (Painter, 1992).

Η τελική ποσότητα LAS που ανιχνεύεται στην λάσπη εξαρτάται από τον τρόπο που παράγεται και από τη διαδικασία λειτουργίας των μονάδων επεξεργασίας. Ο Berna et

al. (1991) ανέφερε ότι η πρωτοβάθμια λάσπη περιέχει το 10-35% των LAS που υπάρχουν αρχικά στην είσοδο των λυμάτων. Η συγκέντρωση του ασβεστίου στο νερό όπως είδαμε μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στο τελικό ποσοστό των LAS που θα προσροφηθεί στην πρωτοβάθμια λάσπη. Έτσι για νερά με μεγάλη σκληρότητα, το ποσοστό φθάνει το 30-35% ενώ σε μαλακά νερά το 10-20%. Οι ουσίες αυτές αποδομούνται εύκολα κάτω από αερόβιες συνθήκες, Ο μηχανισμός αποσύνθεσης των LAS περιλαμβάνει την διάσπαση της αλκυλικής αλυσίδας, της σουλφονικής ομάδας και τελικά του βενζολικού δακτυλίου (Scott et al., 2000).

Η διάσπαση της αλκυλικής αλυσίδας αρχίζει με την οξειδωση της τελευταίας μεθυλομάδας (ω-οξειδωση) σε αλκοόλη, αλδεύδη και καρβοξύλιο κατά σειρά. Στη συνέχεια μέσω β-οξειδωσης απομακρύνονται δύο άτομα άνθρακα από την αλκυλική αλυσίδα κάθε φορά. Έτσι η ενεργός ιλύ περιέχει μικρή ποσότητα από αυτές (100-500 mg kg<sup>-1</sup> ξηρού βάρους). Αντίθετα η αναερόβια χωνευμένη λάσπη περιέχει ποσότητες LAS περίπου 5000-15000 mg kg<sup>-1</sup> ξηρού βάρους (Mc Evoy and Giger, 1986, Brunner et al, 1988, Rapaport and Eckhoff., 1990, Prats et al., 1997, de Henau et al., 1987, Holt και Bernstein., 1992 ). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι μπορούν να αποδομηθούν και κάτω από αναερόβιες συνθήκες (Angelidaki et al., 2000), ωστόσο δεν είναι δυνατόν να απομονωθούν οι μικροοργανισμοί που επιτυγχάνουν τη βιοαποδόμησή τους λόγω της υψηλής παρεμποδιστικής δράσης των LAS (Gavala et al., 2002).

Η χρήση της περίσσειας ιλύος που παράγεται στους βιολογικούς καθαρισμούς λυμάτων ως εδαφοβελτιωτικό είναι η κύρια πηγή ρύπανσης του εδάφους με LAS. Τα τελευταία 20 χρόνια έχει δοθεί μεγάλη προσοχή στην τύχη των LAS σε ιλύ που διατίθεται σε εδάφη. Οι Pratz et al, (1993) ανέφεραν ότι η ποσότητα LAS που βρίσκεται σε μίγμα αναερόβιας-αερόβιας λάσπης ανέρχεται στους 16 τόνους ξηρού βάρους ανά ha-1. Η αρχική συγκέντρωση στο έδαφος αμέσως μετά την εναπόθεση της ήταν 22.4 mg LAS kg<sup>-1</sup> εδάφους, 6 μήνες μετά η συγκέντρωση έπεσε σε 3.1 mg LAS kg<sup>-1</sup> εδάφους, ενώ 12 μήνες μετά ήταν 0.7 mg LAS kg<sup>-1</sup> εδάφους. Σε άλλη μελέτη παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής των LAS σε αμπελώνα και λαχανόκηπο ήταν 26 και 33 ημέρες αντίστοιχα (Berna et al., 1989). Επίσης μετά από έρευνα των LAS με ραδιενεργό <sup>14</sup>C που εισήχθησαν στο έδαφος μέσω χωνευμένης λάσπης μετρήθηκε χρόνος ημίσειας ζωής μεταξύ 13 και 26 ημερών, ανάλογα με τον τύπο του

εδάφους (Figge and Scoberl, 1989). Λόγω της αποδόμησης και της ρόφησης των LAS στα συστατικά του εδάφους στις περισσότερες περιπτώσεις δεν παρατηρείται μεταφορά τους σε υπόγεια νερά (Thurman et al., 1986, Federle et al., 1990).

Οι Marcomini et al. (1989) παρατήρησαν ότι, μετά από μια αρχική περίοδο αποδόμησης των LAS, η συγκέντρωσή τους σταμάτησε να μειώνεται. Τα επίπεδα των LAS έπεσαν γρήγορα από 45 mg/ kg εδάφους που ήταν αρχικά σε 5 mg/ kg, ενώ από εκεί και μετά δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω μεταβολή. Οι συγγραφείς θεώρησαν ότι αυτή η παρατήρηση οφείλεται στην ρόφηση των LAS στα σωματίδια του εδάφους ή και την σύνδεση τους με το οργανικό υλικό του εδάφους. Αυτό τα καθιστά μη διαθέσιμα στους μικροοργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την βιοαποδόμηση τους. Εκτός από την παρουσία των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων στο έδαφος μέσω της εναποθέσεως της βιολογικής ιλύος, οι ουσίες αυτές σε μικρότερες ποσότητες ανιχνεύονται και στο υδάτινο οικοσύστημα. Σε μετρήσεις από απορροές μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες (Γερμανία, Αγγλία, Ολλανδία, Ισπανία, Ιταλία) βρέθηκαν LAS σε συγκεντρώσεις από 0.01 έως 0.14 mg/l (Waters and Feijtel, 1995). Κατά συνέπεια οι ενώσεις αυτές ανιχνεύονται και σε ποτάμια, επιφανειακά και υπόγεια νερά (Abel., 1974, Scchoberl, 1989, Waters et al., 1989, Berna et al., 1991, Malcolm et al., 1995).

### **8.2.2. Οικοτοξικότητα των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων(LAS).**

Η κύρια δράση των απορρυπαντικών γενικά είναι η διάνοιξη των βιομεμβρανών και η διάσπαση των πρωτεϊνών (Swiser, 1987, Schwunger and Bartnik, 1980). Η τοξικότητα των LAS εξαρτάται από τη θέση του βενζολικού δακτυλίου, και συγκεκριμένα σε όσο πιο ακραία θέση βρίσκεται αυτός στην ανθρακική αλυσίδα, τόσο αυξάνει και η τοξική δράση της ουσίας (Prats et al., 1993). Επίσης αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας οδηγεί σε αύξηση της τοξικότητας εφόσον το επιφανειοδραστικό παραμένει διαλυτό (Schoberl et al., 1988, Painter, 1992, Hennes-Morgan and de Oude, 1993).

Οι Kuhnt και Knief (1991) ανέφεραν άλλες πιθανές επιδράσεις με περισσότερο έμμεσο χαρακτήρα. Συμπέραναν ότι η ρόφηση των επιφανειοδραστικών στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση δεσμευμένων συστατικών με βλαβερό



χαρακτήρα. Επίσης, οι παρουσία των ουσιών αυτών στο έδαφος μακροπρόθεσμα, πιθανόν να οδηγεί τα διαλυτά άλατα σε βαθύτερα στρώματα και να επιταχύνει την κατανάλωση κάποιων χημικών ενώσεων. Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει τις τοξικές αλληλεπιδράσεις των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων με μικροβιοκτόνα σε μικροοργανισμούς και φυτά. Έτσι, όταν εναποτεθούν LAS σε έδαφος που περιέχει εντομοκτόνα, αυτό έχει ως συνέπεια τη μεταφορά των εντομοκτόνων στις ρίζες των φυτών και ακολούθως στο βλαστό και τα φύλλα (Lichtenstein et al., 1967).

Ακόμα, έχει βρεθεί ότι η παρουσία των επιφανειοδραστικών αυξάνει την ανθεκτικότητα και την τοξικότητα των μικροβιοκτόνων στο έδαφος. Ωστόσο όλες αυτές οι έμμεσες επιδράσεις δεν απαντώνται στις συγκεντρώσεις που βρίσκονται τα LAS στην ιλύ (Haigh 1996). Οι επιδράσεις των επιφανειοδραστικών στους μικροοργανισμούς μπορεί να οφείλονται είτε στην απλή μείωση της επιφανειακής τάσης των κυττάρων είτε σε ειδικές επιδράσεις. Η μείωση της πολικότητας της κυτταρικής μεμβράνης, λόγω της προσρόφησης σε αυτήν των επιφανειοδραστικών, έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται είτε η ρόφηση βασικών θρεπτικών και οξυγόνου στην μεμβράνη είτε η απομάκρυνση τοξικών μεταβολικών προϊόντων από το εσωτερικό του κυττάρου, καταλήγοντας και στις δύο περιπτώσεις τελικά στο θάνατο των μικροοργανισμών. Ο Forsyth (1964) έδειξε ότι η μυκητοκτόνα δράση των ανιονικών επιφανειοδραστικών πιθανόν να οφείλεται στη διαφυγή αμινοξέων (leakage of aminoacids).

Λόγω της χρήσης της βιολογικής ιλύος ως εδαφοβελτιωτικού καθώς και των εφαρμογών που βρίσκουν τα επιφανειοδραστικά στην παρασκευή μικροβιοκτόνων, έχει καταβληθεί σχετικά μεγάλη προσπάθεια για να ερευνηθούν τυχόν επιδράσεις των LAS σε φυτά. Μελέτες έδειξαν ότι μετά την έκθεση φυτών σε LAS παρατηρείται καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών στις ρίζες και αλλαγές σε διάφορες λειτουργίες του φυτού π.χ στην φωτοσύνθεση (Marschner., 1992). Επίσης σε έδαφος που διαβρέχθηκε με υδατικό διάλυμα γραμμικών αλκυλοσουλφονικών αλάτων σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50 g/m<sup>2</sup> παρατηρήθηκε καταστροφή διάφορων φυσιολογικών λειτουργιών των φυτών (Litz et al., 1987). Οι Gilbert και Pettigrew (1984) αναφέρουν τοξικές επιδράσεις των ανιονικών επιφανειοδραστικών στην ανάπτυξη σπόρων τομάτας, μαρουλιού, αρακά κ.α. Τέλος, έρευνα που έγινε από την

εταιρεία Monsanto Chemical Company το 1990 για την επίδραση των LAS στην πανίδα του υπεδάφους, έδειξε ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις (1000mg LAS ανά kg εδάφους ) παρατηρήθηκε αύξηση της θνησιμότητας των οργανισμών του υπεδάφους.

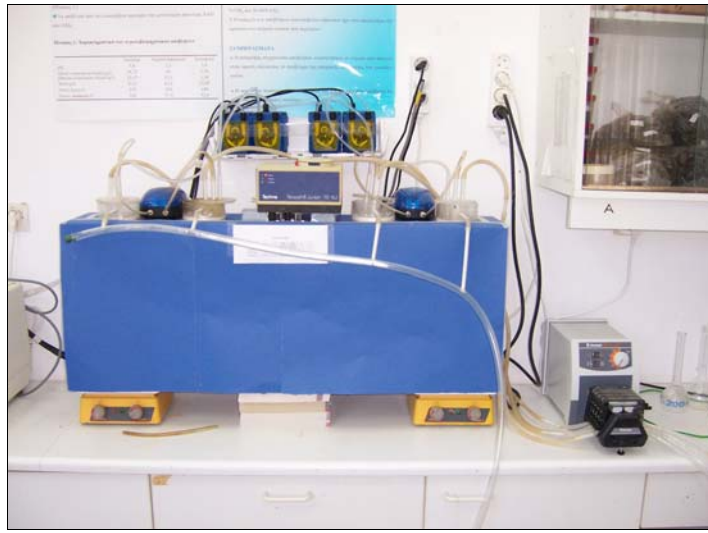
Γενικά μπορούμε να πούμε ότι η δομή των επιφανειοδραστικών έχει ως αποτέλεσμα οι ουσίες αυτές να είναι σημαντικά βλαβερές κατά την έκθεση τους στο περιβάλλον. Η συνεχής αύξηση της παραγόμενης ποσότητας ιλύος καθώς και η τάση από πολλές χώρες να χρησιμοποιούν όλο και περισσότερο τη βιολογική ιλύ ως λίπασμα σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις **u959** οδηγούν στην ανάγκη περαιτέρω μελέτης των τοξικών επιδράσεων των LAS στο περιβάλλον.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

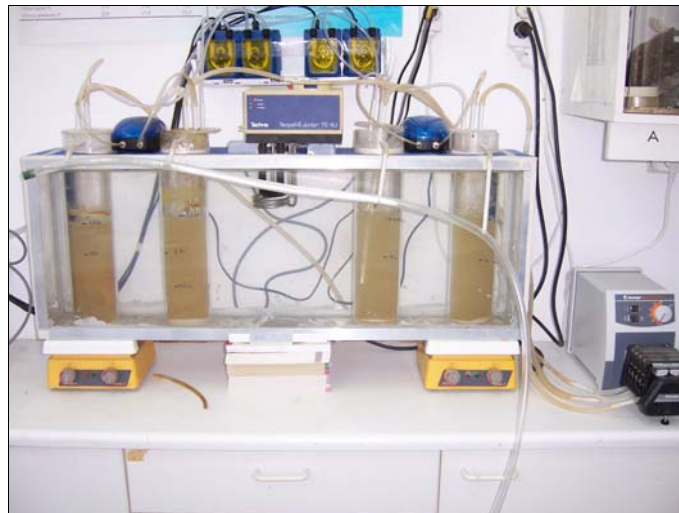
### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### **9.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης αντιδραστήρα SBR.**

**Πειραματική διάταξη.** Η συνδεσμολογία και τα βασικά μέρη του αντιδραστήρα SBR παρουσιάζονται αναλυτικά στις παρακάτω εικόνες:



**Εικόνα 3 :** Τελική μορφή αντιδραστήρα SBR



**Εικόνα 4 :** Οι τέσσερις SBR σε φάση πλήρωσης.

Στην τελική του μορφή ο αντιδραστήρας SBR είναι καλυμμένος από σκούρο μπλε χαρτί (Εικ.3) για να παρεμποδιστεί η δημιουργία άλγους από την ηλιακή ακτινοβολία.

Οι τέσσερις αντιδραστήρες SBR λειτουργικού όγκου 2L είναι κατασκευασμένοι από Plexiglas σε σχήμα κυλίνδρου ύψους 40 cm εσωτερικής διαμέτρου 10cm και εξωτερικής 9cm (Εικ.4) (δηλαδή το πάχος του τοιχώματος είναι 0,5cm).

Οι αντιδραστήρες SBR είναι εμβαπτισμένοι σε παραλληλόγραμμο δοχείο ύψους 38cm μήκους 100cm, πλάτους 20cm και πάχους 1cm επίσης κατασκευασμένο από Plexiglas. Το δοχείο περιέχει απιονισμένο νερό και κυκλοφορητή (Εικ5) ώστε να θερμοστατούνται ταυτόχρονα όλοι οι αντιδραστήρες στους 25°C, η θερμοκρασία του μεταβάλλεται με την βοήθεια ενός ρυθμιστή θερμοκρασίας (Εικ.6).



Εικόνα 5 : Κυκλοφορητής



Εικόνα 6 : Εμβαπτιζόμενη αντίσταση κυκλοφορητή

Σε ύψος που αντιστοιχεί στα  $\frac{3}{4}$  του λειτουργικού όγκου του κυλίνδρου υπάρχει σωληνάκι εξόδου του επεξεργασμένου υγρού (Εικ.7), συνδεδεμένο με περισταλτική αντλία που ελέγχει την απορροή (Εικ.8). Επομένως σε κάθε κύκλο λειτουργίας απομακρύνονται τα  $\frac{3}{4}$  του λειτουργικού όγκου του κυλίνδρου.



**Εικόνα 7 :** Συνδεσμολογία τροφοδοσίας, δειγματοληψίας, απορροής στο επάνω τμήμα του αντιδραστήρα.

- Το σωληνάκι δεξιά της φωτογραφίας είναι το σωληνάκι εξόδου.
- Το κεντρικό σωληνάκι χρησιμοποιείται για τον αερισμό του αντιδραστήρα.
- Το αριστερό για την τροφοδοσία των λυμάτων.
- Στο καπάκι του αντιδραστήρα υπάρχει επίσης οπή από όπου λαμβάνονται τα δείγματα.



**Εικόνα 8 :** Περισταλτική αντλία απορροής.

Λίγα εκατοστά πάνω από τον λειτουργικό όγκο των αντιδραστήρων υπάρχει σωληνάκι υπερχειλίσης (Εικ.9) το οποίο συνδέεται με το δοχείο απορροής (Εικ.10) όπως φαίνεται παρακάτω.



**Εικόνα 9:** Σωλήνας υπερχείλισης.



**Εικόνα 10:** Δοχείο απορροής.

Οι αντιδραστήρες SBR είναι τοποθετημένοι πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες όπως φαίνεται στην εικόνα 11 οι οποίοι εξασφαλίζουν την ικανοποιητική ανάδευση του μείγματος μέσα στους αντιδραστήρες.



Εικόνα 11 : Χρησιμοποιούμενη μαγνητικοί αναδευτήρες.

### Σύστημα τροφοδοσίας.

Η διάταξη είναι εφοδιασμένη με περισταλτικές αντλίες (Εικ.12) η οποίες είναι ρυθμισμένες να γεμίζουν τα  $\frac{3}{4}$  των αντιδραστήρων μέσα σε 19 min οι αντλίες είναι συνδεδεμένες με τα δοχεία συνθετικού απόβλητου (Εικ.13).



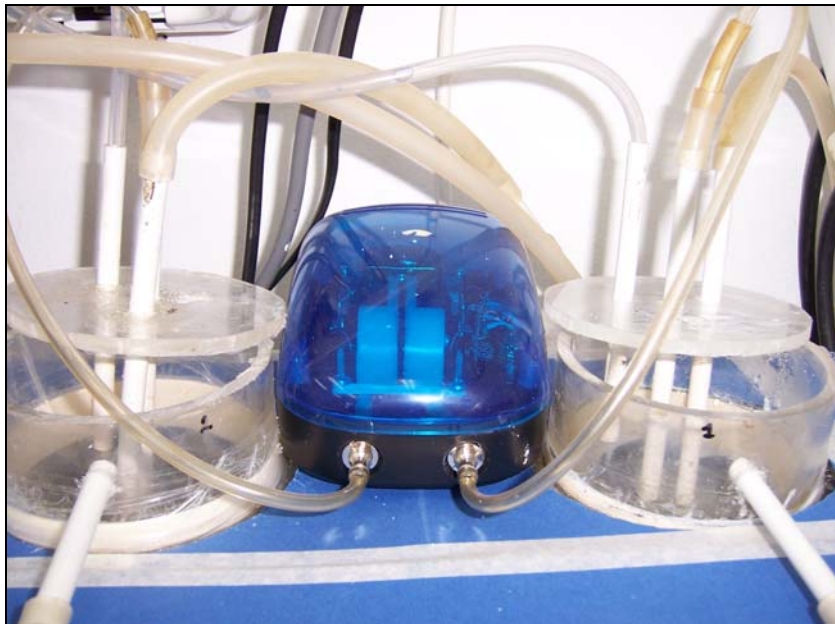
Εικόνα 12: Περισταλτικές (δοσομετρικές) αντλίες τροφοδοσίας



**Εικόνα 13 :** Δοχεία συνθετικού απόβλητου.

Στο καπάκι των δοχείων έχουμε προσαρμόσει μικροβιοστατικό φίλτρο προκειμένου ο αέρας ο οποίος εισέρχεται στα δοχεία να είναι όσο το δυνατόν απαλλαγμένος από μικροοργανισμούς.

Ο αερισμός των αντιδραστήρων γίνεται μέσω δύο αεραντλιών (Εικ.14).



**Εικόνα 14:** Αντλία αερισμού



Η αντλία είναι συνδεδεμένη με το κεντρικό σωλήνα ο οποίος είναι βυθισμένος στο ανάμικτο υγρό, και μας εξασφαλίζει αερισμό με μικρές φυσαλίδες μέσω διαχυτήρα για αποδοτικότερη μεταφορά του οξυγόνου.

### **Μονάδα ελέγχου.**

Η μονάδα ελέγχου είναι από τα βασικότερα τμήματα της εγκατάστασης, η μονάδα αυτή καθορίζει την χρονική διάρκεια των φάσεων λειτουργίας σε κάθε κύκλο του αντιδραστήρα.

Η μονάδα ελέγχου αποτελείται από τρεις ψηφιακούς χρονοδιακόπτες (Εικ.15) που ελέγχουν την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στα μηχανικά μέρη του αντιδραστήρα.

Τα όργανα τα οποία είναι συνδεδεμένα με τους χρονοδιακόπτες είναι:

1. **Αντλίες αερισμού**
2. **Αντλίες τροφοδοσίας**
3. **Αντλία απορροής**



**Εικόνα 15:** Ψηφιακός χρονοδιακόπτης για τον έλεγχο των επιμέρους τμημάτων του αντιδραστήρα.



**Εικόνα 16:** Αντιδραστήρες.

Οι τέσσερις αντιδραστήρες SBR που χρησιμοποιούμε λειτουργικού όγκου 2L (Εικ. 16) τροφοδοτούνται από τέσσερα δοχεία (Εικ.13) που περιέχουν τέσσερα διαφορετικά μείγματα:.

**1<sup>ος</sup>** Αντιδραστήρας: μάρτυρας (μόνο συνθετικό απόβλητο,)

**2<sup>ος</sup>** Αντιδραστήρας: (Σ.Α.)+ ΡΑΗ (Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) 10 mg/L

**3<sup>ος</sup>** Αντιδραστήρας: (Σ.Α.)+LAS (Γραμμικά Αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα) 10 mg/L

**4<sup>ος</sup>** Αντιδραστήρας: (Σ.Α.)+Αντιβιοτικά, τετρακυκλίνη και οφλοξακίνη 1μg/L

**Πίνακας 16 :** Λειτουργία SBR

	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF
Τροφοδοσία	09:01	09:20	17:01	17:20	01:01	01:20
Αερισμός	09:20	15:30	17:20	23:30	01:20	07:30
Καθίζηση	15:30	16:30	23:30	00:30	07:30	08:30
Απορροή	16:30	17:00	00:30	01:00	08:30	09:00

Κατά την έναρξή της λειτουργίας του αντιδραστήρα SBR χρησιμοποιήθηκε ως αρχική καλλιέργεια ενεργού ιλύος από τον βιολογικό σταθμό επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Ηρακλείου Κρήτης.

Το συνθετικό απόβλητο το οποίο τροφοδοτεί τους αντιδραστήρες και πρέπει να επεξεργαστεί έχει την σύσταση που δίνεται στον πίνακα 17 και 18.

**Πίνακας 17.** Σύσταση συνθετικού αποβλήτου.

Συστατικό	Συγκέντρωση σε gr στο 1L
Peptone	0.032
Yeast extract	0.03
Urea	0.03
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.067
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.014
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.011
(CaCl <sub>2</sub> )x6H <sub>2</sub> O	0.004
MgSO <sub>4</sub> x7H <sub>2</sub> O	0.002

**Πίνακας 18.** Σύσταση του διαλύματος των ιχνοστοιχείων.

Συστατικό	Συγκέντρωση σε gr στα 1000L
FeCl <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O	0,75
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,075
CuSO <sub>4</sub> x5H <sub>2</sub> O	0,015
KI	0,09
MnCl <sub>2</sub> x4H <sub>2</sub> O	0,06
NaMoO <sub>4</sub> x2H <sub>2</sub> O	0,03
ZnSO <sub>4</sub> x7H <sub>2</sub> O	0,06

### **Τρόπος παρασκευής.**

Ο τρόπος παρασκευής της τροφοδοσίας γίνεται με την ακόλουθη διαδικασία: Τα προαναφερθέντα συστατικά με τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό διαλυτοποιούνται με απιονισμένο νερό μέσα σε γυάλινες φιάλες του ενός λίτρου, ο συνολικός όγκος των διαλυμάτων είναι 1L. Στην συνέχεια οι φιάλες αποστειρώνονται σε αυτόκαυστο στους 121°C για 15 λεπτά.

## 9.2 Λειτουργικές παράμετροι SBR.

Για τους χρόνους που χρησιμοποιήθηκαν για αντίδραση, έγινε προσπάθεια η επεξεργασία να βελτιστοποιηθεί βάση των σχεδιαστικών οδηγιών του πίνακα 19.

**Πίνακας 19.** Συσχέτιση μεταξύ ταχύτητας φόρτισης σε λάσπη, δείκτη ανάπτυξης λάσπης και πυκνότητας λάσπης τιμές SS αιωρούμενων στερεών

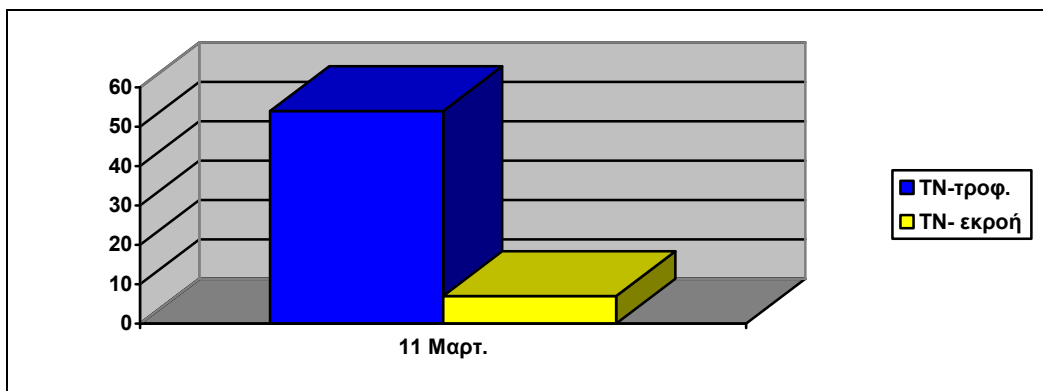
Ηλικία λάσπης ημέρες	Φόρτιση λάσπης kgCOD/d/MLSS	Παραγωγή λάσπης kgMLSS/φόρτιση COD		Συνιστώμενη πυκνότητα λάσπης mg/l
		Καθιζόμενη Λάσπη	Ακατέργαστη Λάσπη	
30	0.154	0.22	0.23	5,000
25	0.174	0.23	0.25	4,400
20	0.200	0.25	0.27	3,900
15	0.242	0.28	0.31	3,500
10	0.312	0.32	0.36	3,300
5	0.506	0.40	0.45	3,200

Η ηλικία της λάσπης υπολογίζεται βάση της σχέσης  $\Theta_x = Vx / [Q_w + (Q - Q_w) x_e]$ . Όπου  $V=2l$ ,  $x$  συγκέντρωση υποστρώματος (σε τιμές COD) στη δεξαμενή αερισμού,  $Q_w$  παροχή εξόδου,  $Q$  παροχή τροφοδοσίας (και τα δύο είναι περίπου  $3l \text{ d}^{-1}$ ) και  $x_e$  συγκέντρωση υποστρώματος στην έξοδο. Υπολογίστηκε μια μέση τιμή περίπου ηλικίας της λάσπης 10 ημερών οπότε η ζητούμενη να επιτευχθεί πυκνότητα της λάσπης που αντιστοιχούσε στην δεξαμενή αερισμού ήταν περίπου  $3 \text{ g/l}$ .

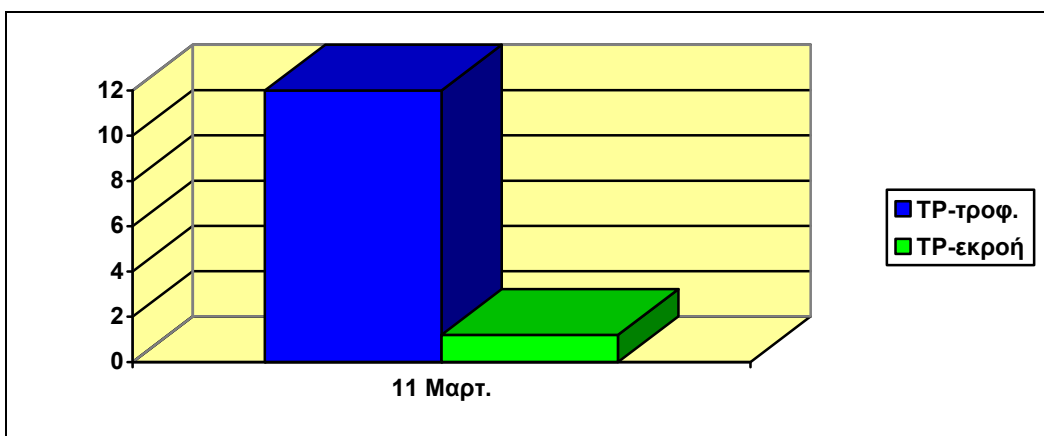
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το άζωτο είναι ένας από τους κύριους ρυπογόνους παράγοντες διότι προκαλεί μόλυνση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα καθώς και μόλυνση του θαλάσσιου αποδέκτη προκαλώντας το φαινόμενο του ευτροφισμού (Αγγελάκης, 1995). Από τη μέτρηση των δειγμάτων της ενδεκάτης Μαρτίου στη τροφοδοσία υπήρχαν 54 mg/l ενώ στην εκροή υπήρχαν 7 mg/l (Εικ. 17), η οποία είναι μία σημαντική μείωση της τάξεως του 87% του ολικού αζώτου.

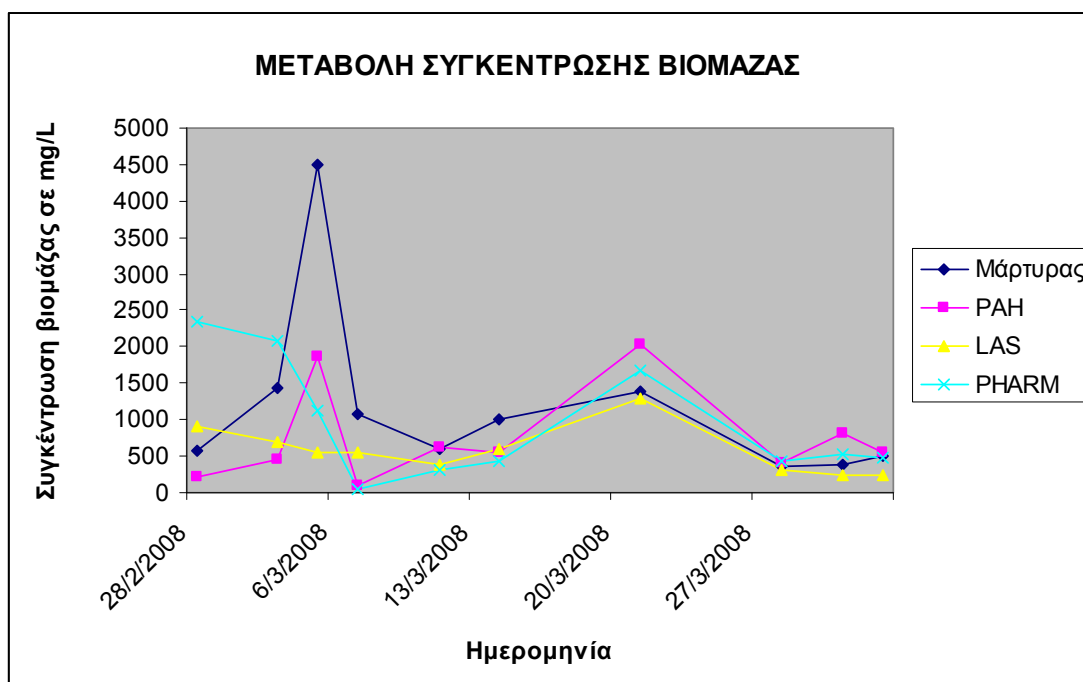


Εικόνα 17. Συγκέντρωση ολικού αζώτου συνθετικών αποβλήτων κατά την εισροή και εκροή



Εικόνα 18. Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου συνθετικών αποβλήτων κατά την εισροή και εκροή

Από το δείγμα της 11<sup>ης</sup> Μαρτίου ενώ στην τροφοδοσία είχαμε 12 mg/L φώσφορο στην εκροή είχαμε μόλις 1,2 mg/L (Εικ. 18). Δηλαδή είχαμε μείωση ολικού φωσφόρου κατά 90%.

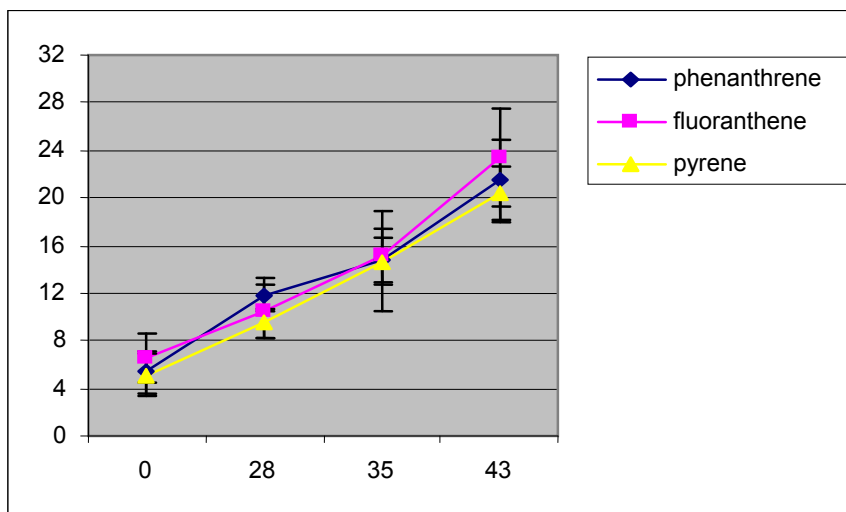


**Εικόνα 19:** Μεταβολή συγκέντρωσης βιομάζας

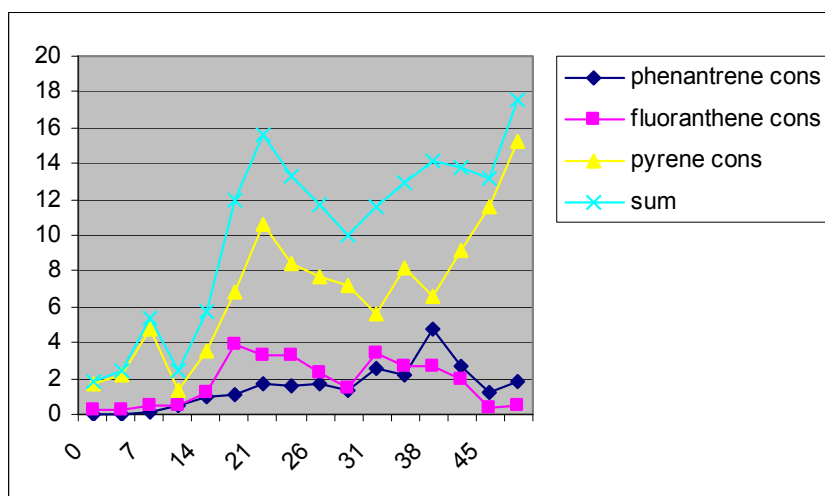
Από την εικόνα 19 φαίνεται πως δεν παρατηρείται σημαντική μικροβιακή αναστολή κατά την εφαρμογή ξενοβιοτικών ενώσεων σε σχέση με τον μάρτυρα. Η μεγαλύτερη μείωση βιομάζας παρατηρείται στις επεμβάσεις που προστέθηκαν PAHs και LAS κατά την πρώτη εβδομάδα, και αυτό γιατί δεν είχε ακόμη μέχρι τότε γίνει ο εγκλιματισμός της βιομάζας στην πίεση που προκαλούν αυτές οι τοξικές για τους μικροοργανισμούς ενώσεις. Η μείωση δεν ξεκινάει από την πρώτη ημέρα γιατί δεν έχει προλάβει να γίνει βιοσυσσώρευση των ξενοβιοτικών στα εναπομείναντα μετά από κάθε κύκλο στερεά της λάσπης. Επίσης παρατηρείται ότι εντός διαστήματος 3 περίπου ημερών ή 9 κύκλων

Ανά διαστήματα αφού σταθεροποιήθηκε ο αντιδραστήρας, αυξάνουμε τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στη τροφοδοσία (Εικ.20). Χρησιμοποιήθηκαν τρεις ΠΑΥ, το φαινανθρένιο, φλουορανθρένιο και πυρένιο το οποίο είναι και το πιο δύσκολα διασπώμενο εκ των άλλων δύο. Ο λόγος που το πυρένιο είναι πιο δύσκολα διασπώμενο

είναι ότι αποτελείται από τέσσερις αρωματικούς δακτύλιους ενώ οι άλλοι δύο πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες από τρεις αρωματικούς δακτύλιους.



Εικόνα 20. Τιμές των PAH στη τροφοδοσία



Εικόνα 21. Τιμές των PAH κατά τον αερισμό

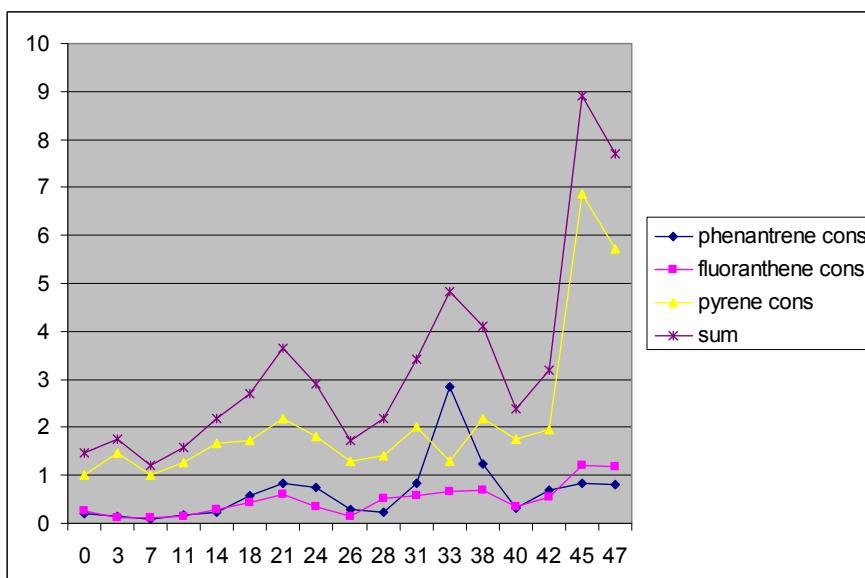
Κατά τον αερισμό το φαινανθρένιο και το φλουορανθένιο είναι τα πιο εύκολα διασπώμενα σε σχέση με το πυρένιο λόγω της δομής τους (το πυρένιο έχει τέσσερις αρωματικούς δακτύλιους έναντι τριών των δυο άλλων ενώσεων) και παρατηρούμε ότι στη δεξαμενή αερισμού έχουμε μείωση της συγκέντρωσής τους έως και 90% (Εικ. 21), ενώ στο πυρένιο βλέπουμε ότι η συγκέντρωσή του μεγαλώνει λόγω του ότι οι

μικροοργανισμοί δεν προλαβαίνουν να το διασπάσουν και έτσι μέσα στη δεξαμενή έχουμε υπολειμματικότητα πυρενίου από την προηγούμενη τροφοδοσία επιπλέον του πυρενίου της καινούργιας τροφοδοσίας (Εικ. 20).

Υπάρχει μια διαφορά φάσης μεταξύ της αύξησης στη συγκέντρωση των ξενοβιοτικών στην τροφοδοσία σε σχέση με τις παρατηρούμενες αυξήσεις στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στην εκροή.

Αυτό οφείλεται σε δυο λόγους: α) στην συσσώρευση των ξενοβιοτικών ενώσεων στα στερεά που έχουν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα σε σχέση με τα υγρά απόβλητα. β) το κονσορτιουμ των ενεργών μικροοργανισμών έχει κατά τη διάρκεια του πειράματος πλέον προσαρμοστεί στο μεταβολισμό αυτών των ενώσεων και λόγω της υψηλότερης βιοαποδόμησης των ρύπων δεν φαίνεται η απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων να περνάει στην εκροή.

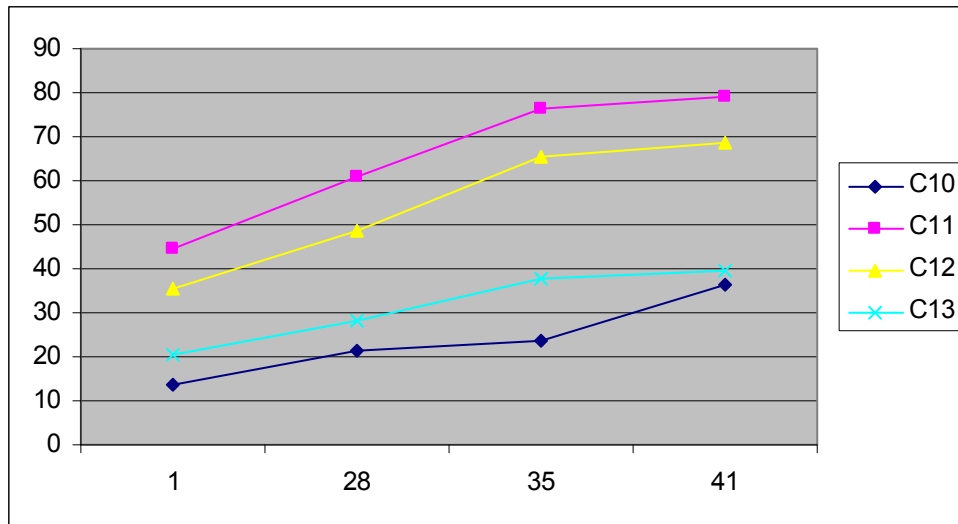
**Κατά την εκροή έχουμε απομάκρυνση για τους ΠΑΥ που κυμαινόταν μεταξύ  $93.7 \pm 5.4\%$ ,  $95.8 \pm 2.1\%$ ,  $76.8 \pm 10.3\%$  και  $89.3 \pm 4.5\%$  για το άθροισμα του φαινανθρένιου, το φλουορανθενίου και του πυρενίου. Επιπλέον το ποσοστό της απομάκρυνσης για τα C10-C13 ΓΑΑ ομόλογα βρέθηκε να είναι  $95.4 \pm 5.0$  για το C10,  $96.9 \pm 3.5$  για το C11,  $96.0 \pm 5.1$  για το C12 και  $93.7 \pm 8.5$  για C13 (Εικ 22).**



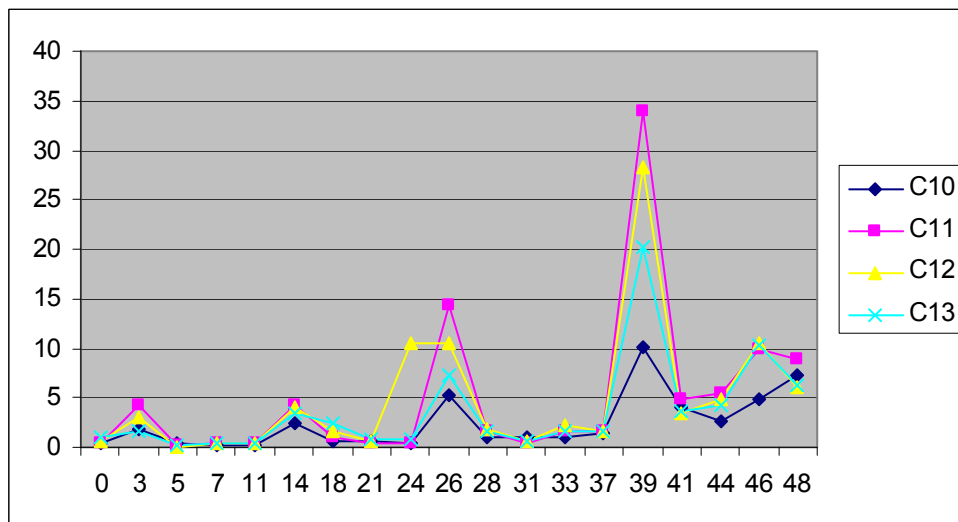
Εικόνα 22. Τιμές των PAH στην εκροή



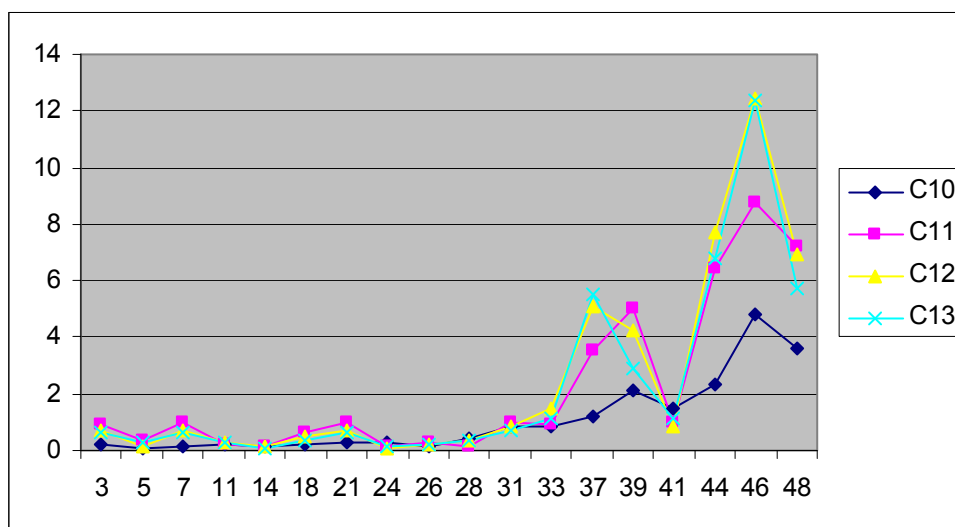
Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων (LAS) παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες (διαδοχικά στην εικόνα 23 για την τροφοδοσία, στην εικόνα 24 για την ενεργή ιλύ στην φάση αερισμού και εικόνα 25 για τη συγκέντρωση στην εκροή) και εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν μεγαλύτερη βιοδιασπασιμότητα από τους ΠΑΥ.



Εικόνα 23. Συγκέντρωση LAS (mg/l) για την τροφοδοσία



Εικόνα 24. Συγκέντρωση LAS (mg/l) στην ενεργή ιλύ στην φάση αερισμού



Εικόνα 25. Συγκέντρωση LAS (mg/l) στην εκροή.

Η βιολογική επεξεργασία πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων με αντιδραστήρα διαλείποντος έργου παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους επεξεργασίας. Για παράδειγμα επιτυγχάνεται οικονομία χώρου και πόρων σε σχέση με τα πλήρης κλίμακας συστήματα ενεργού ιλύος, καλύτερη απόδοση από φυσικά συστήματα επεξεργασίας όπως οι τεχνητοί υγροβιότοποι και σταθερή λειτουργία, απομακρύνοντας μαζί με τους κλασικούς ρύπους (C, N, P) και πιθανές ξενοβιοτικές ενώσεις οι οποίες ούτως ή άλλως περιέχονται σε υγρά απόβλητα.

Αυτό καθιστά τα πλέον δευτεροβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα κατάλληλα προς διάθεση για περαιτέρω επεξεργασία αλλά και για άρδευση χώρων πρασίνου και γεωργικών εκμεταλλεύσεων με την προϋπόθεση να μην έρχεται σε επαφή με το εδάφιμο μέρος του φυτού ή δένδρου.

### Υποσημείωση

Τα αποτελέσματα της πτυχιακής αυτής παρουσιάστηκαν στο διεθνές συνέδριο περιβάλλοντος CEMEP 2009 και το πλήρες άρθρο επισυνάπτεται:

## Removal of PAHs and LAS in three lab scale Sequencing Batch Reactors

S. Terzakis<sup>1,2\*</sup>, M. Fountoulakis<sup>1</sup>, S. Mamounas<sup>1</sup>, M. Patinioti<sup>1</sup>, N. Kalogerakis<sup>2</sup>  
and T. Manios<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Agricultural Technology, Technological Educational Institute of Crete, Heraklion, Greece

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

\*Corresponding author: E-mail: [sterzakis@steg.teiher.gr](mailto:sterzakis@steg.teiher.gr), Tel +30 2810 379456, Fax: +302810379477

The removal of selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (i.e., phenanthrene, fluoranthene and pyrene) as well as a mixture of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in three bench top Sequencing Batch Reactors (SBR) with a 2 L working volume were examined. The bioreactors were fed with increasing concentrations of these compounds (sum of PAHs ranged from 5 to 20 $\mu$ g/L and LAS from 110 to 220mg/L, from the beginning to the end of the experiments) spiked in synthetic domestic wastewater over a time period of 48 days with a loading rate of 3 Ld<sup>-1</sup> at 20°C. The monitoring of PAHs and LAS took place in the influent tank, in the effluent, but also and in the settled biomass (granules) in the sludge blanket after the discard of the treated effluent, in two separate but identical reactors. Granules were analyzed for xenobiotics, in order to evaluate any potential cumulative toxic effects (under question) in the SBR operation and treatment performance. Sampling from all sites was done every nine cycles of treatment or every three days. Together with the two previously mentioned reactors, in a third control experiment an identical SBR was operated under the same conditions but without the addition of xenobiotics, in order to determine the extent of inhibition in the biomass concentration and in the decrease of the removal performance for COD and the biomass production. Time required to reach steady state after increasing the PAHs or LAS influent concentration was estimated. In general the reactor operation was marginally affected by the presence of xenobiotics and at every pulse increase in the influent concentration, a respond in no less than five days was followed by a relative increase in the biodegradation and metabolism rate in the reactors and a decrease in effluent concentration to previous low levels. Percent removal of PAHs varied for each compound from an average of 93.7 $\pm$ 5.4%, 95.8 $\pm$ 2.1%, 76.8 $\pm$ 10.3% and 89.3 $\pm$ 4.5% for phenanthrene, fluoranthene, pyrene and the sum of these compounds respectively. Furthermore, percent removal of C10-C13 LAS homologues was found to be 95.4 $\pm$  5.0 for C10, 96.9 $\pm$  3.5 for C11, 96.0 $\pm$  5.1 for C12 and 93.7 $\pm$  8.5 for C13.

Keywords: biological wastewater treatment, SBR, xenobiotics, LAS, PAH.

# 1. INTRODUCTION

Surfactants are an extensively used group of chemicals, since they are widely used as detergents for household, industrial and institutional applications. Anionic surfactants can be toxic to various aquatic organisms, at concentrations ranging from 0.0025 to 300 mg/L (anionic) (Pettersson et al., 2000). Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) are the most widely used synthetic anionic surfactants. Their production amounts to 2,500,000 tons per year (Cook, 1998). Madsen et al., 1998 reported that Danish wastewater treatment plants had LAS concentrations in the range of 11–16,100 mg/kg sludge (). LAS are rapidly and comprehensively degraded in wastewater treatment plants under aerobic conditions ([Berna et al., 1989] and [Prats et al., 1997]). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) constitute a type of compounds, all being made up of two or more benzene rings. PAHs (e.g., anthracene, phenanthrene, fluorine, and benzo(a)pyrene) are often found in municipal sludge and some of them have toxic, carcinogenic, or teratogenic characteristics (White, 1986). Their high molecular weight and low solubility in water restrict their bioavailability and degradation.

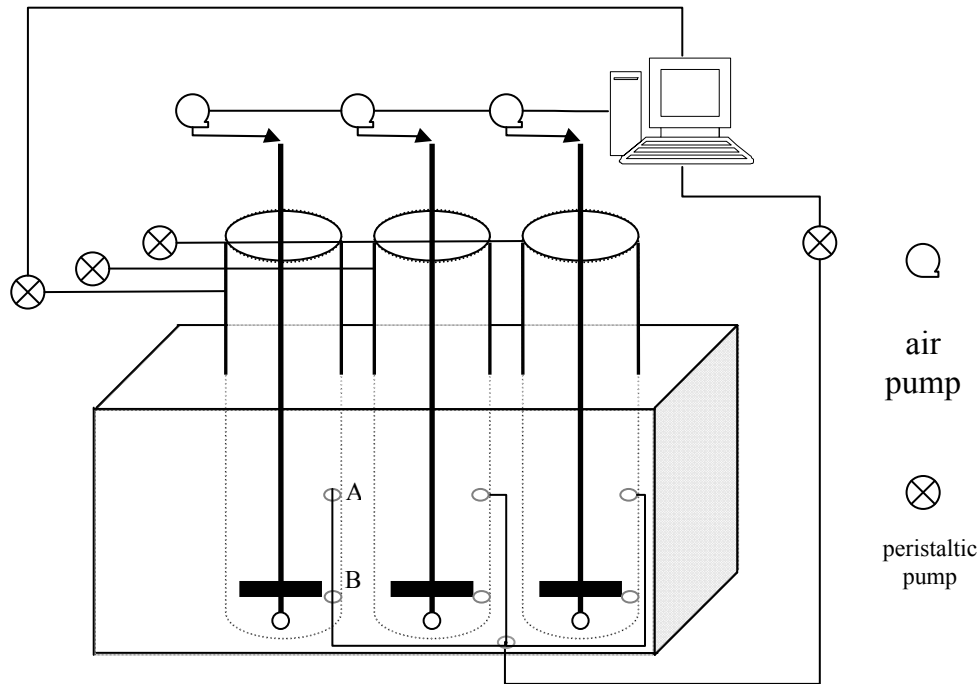
In this work the removal of these two types of micropollutants is studied in order to determine:

- a. Question the stability of the SBR process as well as the extend of removal of this treatment in the case of influent consisted of these specific pollutants
- b. What is the system response on a changing range of increasing concentration of pollutants and how much time is needed for system adaption to these new conditions

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Experimental set-up

Three sequencing batch reactors were built and the set up as it is described in Figure 1. The reactors were three plexiglas cylinders of 2 L functional volume 50cm height and 9cm diameter. A water circulation bath was used to keep the temperature constant at 20 °C. A fine bubble aerator was fixed near the bottom of each reactor for aeration. Stirrer as well as peristaltic pumps and aeration pump was controlled trough a PC and software. Hydraulic retention time (HRT) was fixed at 8 h and was kept throughout the study. Reactors were operated in 8-hr cycles. Aeration and stirring was kept for 6 hours. Settling time was set to 30 min to avoid the excess loss of the sludge. Feeding and discharging was completed in 15 minutes of each cycle. Sampling was performed using the effluent pump by attaching the elastic tube to point A for effluent and to point B for sludge sampling respectively. The concentrations of the micropollutants spiked in the synthetic wastewater is presented in Table 3.



**Figure 2.** The experimental set-up used

## 2.2 Wastewater composition

Wastewater composition in nutrients and micronutrients is described in the following two tables

**Table 1.** Synthetic wastewater nutrient composition

Constituent	Concentration (g/L)
Peptone	0.032
Yeast extract	0,03
Urea	0,03
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,067
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,014
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,011
CaCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,004
Mg SO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,002

**Table 2.** Synthetic wastewater micronutrient composition

Constituent	Concentration (g/L)
Fe Cl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0,075
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,075
CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O	0,015
KI	0,09
MnCl <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	0,06
NaMoO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0,03
ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,06
CaCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0,075

**Table 3.** Influent xenobiotics concentration

Days	PAH				LAS				
	PHENANTHRENE	FLUORANTHENE	PYRENE	ΣPAHs	C10	C11	C12	C13	ΣLAS
0	5.3	6.6	5.1	17.0	13,6	44,7	35,5	20,7	114,5
28	11.9	10.5	9.5	31.9	21,5	60,7	48,5	28,1	158,7
35	14.7	15.2	14.7	44.6	23,8	76,6	65,3	37,9	203,6
43	21.4	23.4	20.4	65.3	36,3	79,3	68,8	39,4	223,9

### 2.3 Seed sludge

Activated sludge from the secondary aeration tank from the Heraklion wastewater treatment plant was used as an initial inoculum that allowed development of an heterotrophic consortium of bacteria with very good settling velocity and COD removal.

### 2.4 Analytical methods

Water samples taken from influent and effluent and sludge of each reactor analyzed for Chemical Oxygen Demand (COD), Total Suspended Solids (TSS) and Volatile Suspended Solids according to APHA (1995). PAHs were recovered from samples using liquid-liquid extraction with hexane as an extraction solvent, as described by Manoli and Samara (1996). The determination of PAHs was accomplished by reversed phase High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) with programmable Fluorescence Detection. For LAS analysis, collected samples were dried at 60 °C, dissolved in alkaline methanol and filtered through glass fibre filters. LAS were quantified by HPLC equipped with a Hypersil 130-5-BDS C8 (250 x 4.6 mm) column and a fluorescence detector set at excitation and emission wavelength of 222nm and 290nm respectively.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Performance and stability of the reactors in relation to the xenobiotics addition

Biomass concentration as well as COD removal rate were constant during the experimental period for the three reactors in a range of 2500 mg/L VSS and above 85% respectively. This is a good indication that the reactors performed well reaching steady state conditions and that microbial communities have been well adapted to the

xenobiotics applied in comparison with the control reactor. A small exception in a decline at the biomass concentration to a minimum up to 1700 mg/L of the reactors fed with PAHs and LAS only between the 6 and the 12 day of the experimental period.

In the reactor initial acclimatization period there was a small but rather significant reduction in the removal rate of the PAHs until the 28<sup>th</sup> day of the experimental exposure time. This effect was not noticed in the case of LAS, where removal was only reduced near the end of the experimental trial where higher removals were recorded even at increasing influent concentrations. Three days or nine cycles of operation of the SBR performance was the maximum period the reactor needed after an increase in influent concentration to return to similar metabolism rate and thus COD and xenobiotics removal. A closer look in the figures 2 and 3 reveals also that there is however a small phase latency in the increase of the effluent concentration following the increase in the influent concentration. This is probably due: a. in the absorption and bioaccumulation of xenobiotics in the solids that are subjected to greater mean residence time than the liquid aqueous phase and/or direct biodegradation inside solids; b. a greater increase in the concentration of the xenobiotics should induce a greater adoption of the microbial population and enzymes to the higher substrate bio-availability. The higher induced biodegradation should minimize the expected increase in the effluent. A more detailed discussion for the removal of each class of xenobiotics will follow.

### 3.2 Removal of LAS

The removal of LAS from the wastewater by physical processes (sorption, sedimentation, etc.) during its treatment is controlled by the hardness of the water, and this represents less than 10% of total LAS removal in soft waters and up to 30–35% in hard waters (Prats et al., 1997) due mainly to the higher  $\text{Ca}(\text{LAS})_2$  precipitation at higher  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations (Verge et al., 2001). Recently in a pilot-scale municipal activated sludge plant, it has been found that less than 0.5% of LAS was discharged with effluent (Temmink and Klapwijk, 2004).

The degradation of LAS takes place preferentially on the homologues of greater molecular weight (Swisher, 1987); these homologues in turn are also the ones that present a greater capacity for adsorption (Hand and Williams, 1987). In the wastewater between 50% and 70% of the LAS is associated with the solids in suspension ([Cavalli et al., 1993] and [Prats et al., 1997]), and this association can reduce its bioavailability, particularly that of the homologues of longer alkylic chain, and thus also limit its degradation. However, in a recent study, degradation higher than 99% for C12 LAS has been detected in an activated sludge plant, despite 92–98% of this C12LAS being found adsorbed onto the sludge (Temmink and Klapwijk, 2004). Sorption also has an indirect positive effect on the biodegradation efficiency, i.e. it provides LAS with a much longer retention time that is related to SRT rather than to HRT.

LAS concentration was a critical factor for the design of this experiment and the performance testing of the reactors. High removals of LAS were achieved > 95% during the treatment (Figures 1, 3, 5), and the long acclimatization period allowed the reactor to perform well.

In line with our results at the most cases, in activated sludge the LAS concentration removal is higher than 98% [Prats et al 1997, Temmink and Klapwijk, 2004, Trehy et al., 1996]. However slow degradation has also been reported [12,23], and to

concentration up to 35 mg/L LAS supposedly becomes toxic to activated sludge [17]. Larson et al reported a half life of 1.5-2.2 days for 14.4 $\mu$ M LAS in activated sludge but they found > 90% mineralization of 14.4  $\mu$ M LAS fed to a laboratory-scale continuous activated sludge system with an HRT of 6 h.

Leon et al found that starting from a 10mg/L influent concentration a 90% removal could be achieved in the start up period of a pilot activated sludge plant (20 days). After this period elimination exceeded 99.5% and this was attributed to biodegradation.

Dokianakis et al reported that nitrifying bacteria caused degradation resulted 64, 76 and 85% loss to LAS from the initial added 10, 6, 2 mg/L influent concentration. A complete absorption to sludge of LAS was noticed.

Konopka et al 1997, related high effluent concentration of LAS to inhibition of LAS degrading bacteria causing exposure of the rest of microbial community to high toxic LAS concentration. This feedback effect has the implication of lacking stable and resilient system functioning. System was unstable even at concentrations of 347  $\mu$ M and failed within 7 days. Jimenez et al [14] obtain biodegradation of LAS at 115 $\mu$ M but also reported problems in stable operation at higher concentrations.

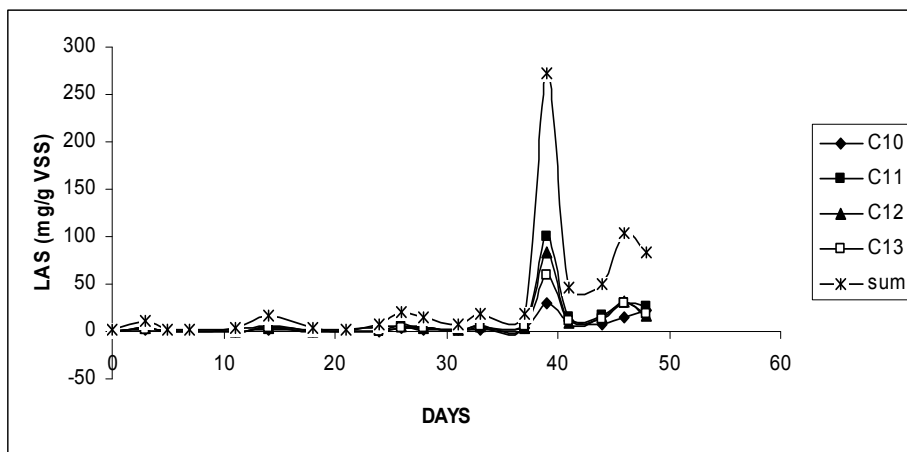


Figure 2.

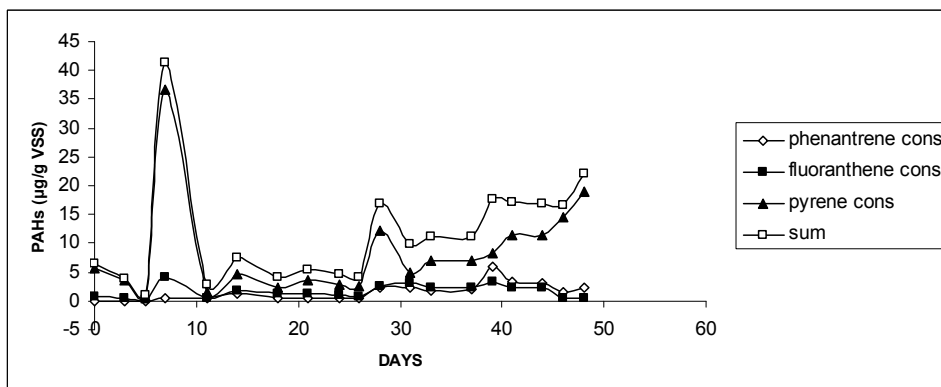


Figure 3.



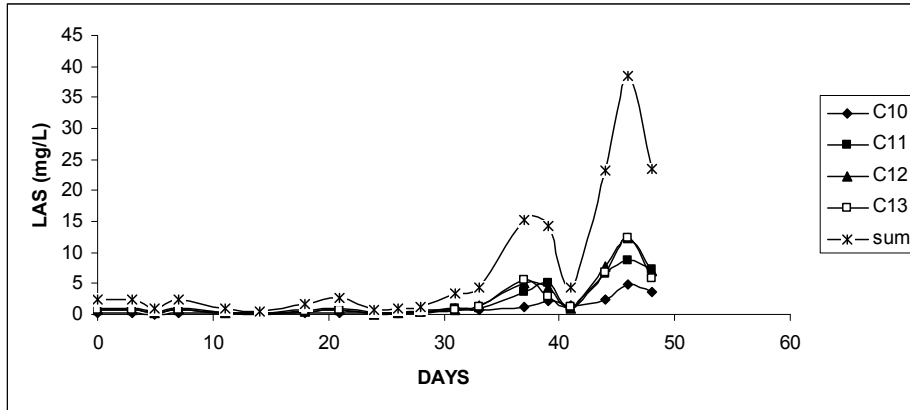


Figure 4.

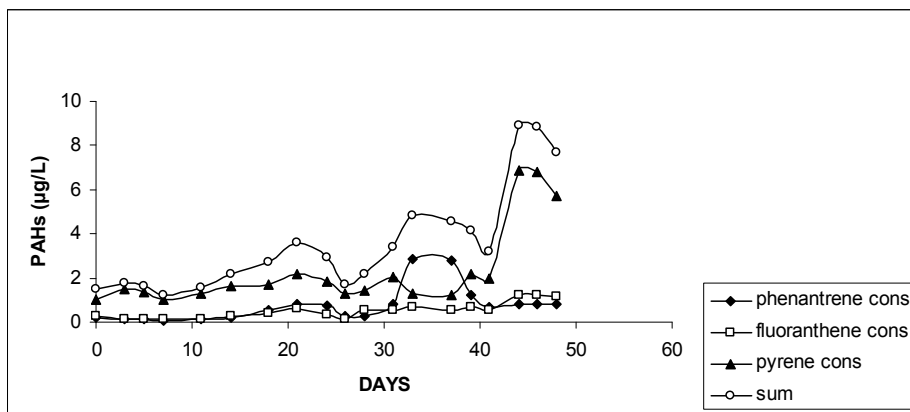


Figure 5.

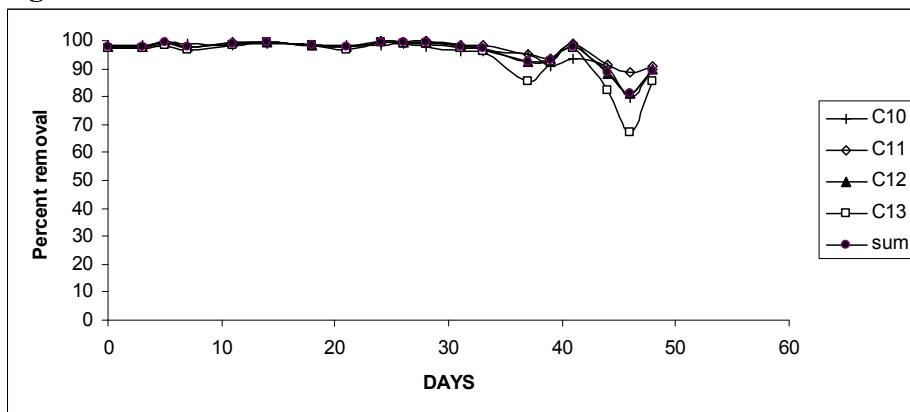


Figure 6.

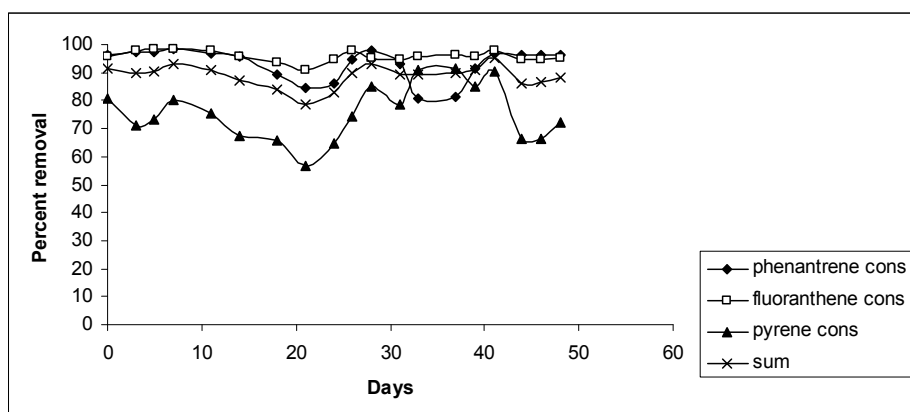


Figure 7.

### 3.3 Removal of PAHs

The variation of the concentration of PAHs in effluent and in sludge as well as the removal throughout the experimental period is presented in Figures 2, 4 and 6. As it is clear a high removal greater than 90% was achieved in the effluent and only pyrene the 4 ring member representative had lower removals due to its lower biodegradation potential and the ease it can be adsorbed in sludge (higher  $K_{ow}$  than 3 rings members fluoranthene and phenanthrene) and retain in it, causing toxicity to the microorganisms. Removal of PAHs in activated sludge is through sorption and to a very less extend is due to volatilization and biodegradation. Manoli and Samara 2008 reported that total removal of PAHs through sorption could be well correlated with the  $K_{ow}$  of the compounds during the primary settling and to  $\log K_H$  ( $K_H$ , Henry constant) in the secondary aeration stage and total removal ranged from 37-89%.

Dokianakis et al also found a 50-70% removal of phenanthrene from the 100% remainder in the nitrifying sludge. Giordano et al found a 70% removal for 2-3 rings members whereas a 64% removal was found for 4 rings PAHs. This removal was attributed to microbial activity since analysis of resin trap where off-gas reactor was collected did not reveal any detectable traces of PAHs and an assumption of a negligible volatilisation and chemical reaction was made.

## 4. CONCLUSIONS

The SBR reactors were performed well in the tested range of influent concentration due to the extended acclimatization period of the reactors. Furthermore it was found that the removal efficiency was only marginally affected by the increasing influent concentration especially in the case of the LAS mixture. However pyrene which was the only 4 ring member representative from PAHs had a significant lower removal in the late phase of the experiment where its removal was increased below 80%.

## References

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αγγελάκης Ν. Α., Tchobanoglous G., 1995, “Υγρά απόβλητα- Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και Ανάκτηση, Επαναχρησιμοποίηση και Διάθεση Εκροών”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, pp. 157-160.
- Μανιός Θ., 2007, “Επεξεργασία και Αξιοποίηση Υγρών Αποβλήτων”, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο, pp. 3-20.
- Λυμπεράτος Γ. (1998) Μηχανική υγρών αποβλήτων. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών.
- Μαρκαντωνάτος Γ. (1990) “Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων”, Αθήνα.
- Jin D., Jiang X., Jing X., Ou Z., 2007, “Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene”, Journal of Hazardous Materials, 144, pp. 215-221, [online] <www.sciencedirect.com> [last accessed 22/04/08].
- Τσώνης Π. Σ., 2004, “Επεξεργασία Λυμάτων”, Εκδοτικός Οίκος Παπασωτηρίου, Αθήνα, pp. 65-176.
- ΑΡΗΑ-ΑΥΥΑ-ΥΕΥ, “ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 20<sup>th</sup> Edition, 1998.
- ΕΡΑ, Environmental Protection Agency “Methods for chemical analysis of water and wastes”, 1982 (Α).
- ΕΡΑ, Environmental Protection Agency, “Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater”, 1982 (Β)
- Marcel Dekker Inc., “Soil Sampling, Preparation, and Analysis”, Kim H. Tan, The
- R. L. Droste, “Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment”, Wiley, 1<sup>st</sup> Edition, USA, 1996.
- G. Tchobanoglous, “Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”, McGraw-Hill, 4<sup>th</sup> edition, USA, 2002.
- American Water Works Association, “Water Quality & Treatment Handbook”, McGraw-Hill, 5<sup>th</sup> edition, USA, 1999.
- MWH, “Water Treatment: Principles and Design”, Wiley, 2<sup>nd</sup> edition, USA, 2005
- Santodonato J. (19 97) Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of

- polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity. *Chemosphere*. 34, 835-848.
- Federle, T.W., Ventullo, R.M., White, D.C. (1990) Spatial-distribution of microbial biomass, activity, community structure, and the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate LAS and linear alcohol ethoxylate LAE in the subsurface.
- Litz, N., Doering, H.W., Thiele, M., Blume, H-P. (1987) The behaviour of linear alkylbenzenesulfonate in different soils: a comparison between field and laboratory studies. *Ecotoxicol Environ Saf.* 14, 103-116. *Microbial Ecol.* **20**, 297-313.
- Marschner A. (1992) Phytotoxizitätsuntersuchungen mit zwei anionischen detergentien TPBS, LAS und einem herbizid (Atrazin). Schriften-Reihe der vereins für wasserboden und lufthygiene. 89, 459-483.
- Christensen, N., Batstone, D.J., He, Z., Angelidaki, I. and Schmidt, J.E. (2004) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sewage sludge by anaerobic digestion. *Water Sci Technol.* 50(9), 237-244.
- Chang, B.V., Chang, S.W., Yuan, S.Y. (2003) Anaerobic degradation polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge. *Advances Environ Res.* 7, 623-628.
- Awata, A., Bates, S., Knaub, D., Popelka R. (1998) Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Properties and Environmental Fate. Clemson University, Pesticideinformation program.
- Grimmer, G., Hilge, G., Niemitz, W. (1980) 'Vergleich der polyeyelischen...Vom Wasser. 54, 255-272.
- Hontela, A., P. Dumont, D. Duclos, and R. Fortin. (1995) Endocrine and metabolic dysfunction in yellow perch, *Perca flavescens*, exposed to organic contaminants and heavy metals in the St. Lawrence River. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14,725-731.
- Freeman D.J. and Cattell F.C.R. (1990) Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol.* **24**, 1581-1585.
- Narbonne, J.F., Djomo, J.E., Ribera, D., Ferrier, V., Garrigues, P. (1999) Accumulation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed to sediment by the mollusk *Corbicula fluminea*. *Ecotoxicol Environ Saf.* **42**, 1-8.