

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΩΝ
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ, ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ
ΦΟΡΤΙΟΥ, ΑΖΩΤΟΥ, ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΚΑΙ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ,
ΣΕ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ
ΤΥΠΟΥ ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΥΓΡΟΤΟΠΟΥ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΡΟΗΣ (FWS)**

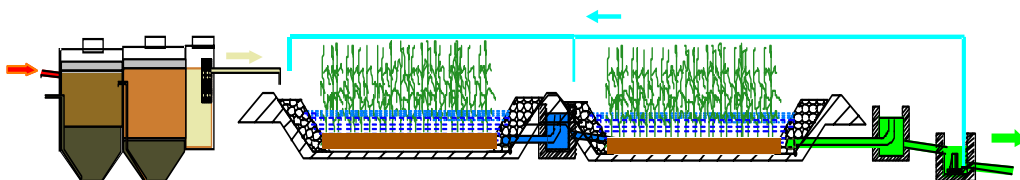
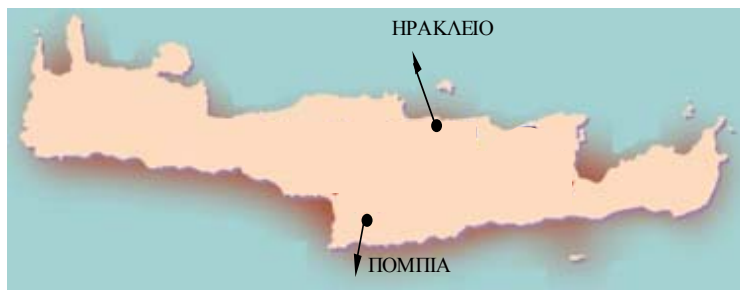
ΓΙΩΡΓΟΣ ΤΟΥΤΟΥΤΖΙΔΑΚΗΣ

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2005**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΩΝ
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ, ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ,
ΑΖΩΤΟΥ, ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ,
ΣΕ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΤΥΠΟΥ
ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΥΓΡΟΤΟΠΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΡΟΗΣ
(FWS)**



ΓΙΩΡΓΟΣ ΤΟΥΤΟΥΤΖΙΔΑΚΗΣ

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2005**

Επιβλέπων Καθηγητής

Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Γεράσιμος Λυμπεράτος

Καθηγητής Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών

Σπύρος Περγαντής

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

*Στην Κλεοπάτρα,
την Άρτεμις
και το Μάριο*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία που ακολουθεί, πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης, «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος», υπό την επιστημονική επίβλεψη του καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κ. Ευριπίδη Στεφάνου, τον οποίο και ευχαριστώ για την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο και τον επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κ. Σπύρο Περγαντή για τις χρήσιμες υποδείξεις και τη συνεισφορά τους στην επιστημονική αρτιότητα της εργασίας, όπως και για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή της διατριβής.

Η προσπάθειά μου θα ήταν πιο δύσκολη αν δεν είχα την πολύτιμη αρωγή του Δρος Αντώνη Κουβαράκη η παρουσία του οποίου «καταλύει» τα όποια προβλήματα και «συνθέτει» κλίμα συνεννόησης στο εργαστήριο.

Θεωρώ σημαντικό να αναφερθώ ιδιαίτερα στην εξαιρετική «χημεία» που αναπτύχθηκε με τους συνεργάτες μου στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.), κκ. Νίκο Μαρκουλάκη και Δημήτρη Ζέρβα. Παράλληλα καίριας σημασίας υπήρξε και η βοήθεια που μου προσφέρθηκε από συναδέλφους και φίλους, κύρια με τη μορφή πληροφόρησης και στοιχείων σχετικών με την εργασία.

Τέλος αλλά όχι τελευταίο, η συμπαράσταση της οικογένειάς μου όλο αυτό το χρονικό διάστημα, ήταν αυτή που με όπλισε με την απαραίτητη δύναμη για την ολοκλήρωση της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι εγκαταστάσεις τεχνητών υγρότοπων τύπου επιφανειακής ροής (Free Water Surface - FWS), χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία χρόνια ως μια χαμηλού κόστους, αξιόπιστη, εναλλακτική τεχνική επεξεργασίας των λυμάτων που χρησιμοποιεί φυτά και εδαφικά συστατικά για να απομακρύνει τους διάφορους ρυπαντές. Η αυξανόμενη τάση κατασκευής τέτοιων εγκαταστάσεων για μέχρι 5.000 ισοδύναμους κατοίκους, οφείλεται στο χαμηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας τους, συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνικές συγκέντρωσης και επεξεργασίας λυμάτων απομακρυσμένων, μη αστικών περιοχών.

Στην εργασία αυτή, μέσω ενός προγράμματος δειγματοληψιών και μετρήσεων επιλεγμένων ρυπαντών που συναντώνται στα αστικά λύματα, μελετήθηκε και αξιολογήθηκε η απόδοση μιας τέτοιας εγκατάστασης, ενώ παράλληλα διερευνήθηκε η τύχη των ρυπαντών αυτών μέσα στη συγκεκριμένη εγκατάσταση, που λειτουργεί από το 1999 στα νότια του Νομού Ηρακλείου, εξυπηρετώντας περίπου 1000 ισοδύναμους κατοίκους.

Για τον προσδιορισμό του οργανικού φορτίου χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι ανάλυσης TOC και COD, η ιοντική χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των ιόντων αζώτου (NH_4^+ και NO_3^-) και φωσφόρου (PO_4^{3-}), ενώ μετρήθηκαν επίσης και τα αιωρούμενα στερεά (TSS) του υδατικού ρεύματος. Η μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης μαζί με την υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων (LAS) βασικού συστατικού των απορρυπαντικών.

Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τις βιβλιογραφικές αναφορές, παρουσιάζοντας σταθερά ικανοποιητικές αποδόσεις της τάξης του 80-90% για το οργανικό φορτίο, τα αιωρούμενα στερεά και τα LAS. Μικρότερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για το άζωτο (40-50%) και το φωσφόρο (10%), που επιπλέον επηρεάζονται και από τον εποχικό παράγοντα. Ειδικότερα για τα LAS, οι μετρήσεις έδειξαν μεγαλύτερες απομακρύνσεις για τα ομόλογα μακρύτερης αλκυλικής αλυσίδας, λόγω υψηλότερης βιοδιασπασιμότητας και προσροφητικότητας. Παράλληλα ανιχνεύθηκε η συσσώρευση LAS σε δομικά στοιχεία της εγκατάστασης (χώμα, φυτά).

Συγκρίνοντας αντίστοιχες μετρήσεις από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων ενεργού ιλύος (συμβατική εγκατάσταση) της πόλης του Ηρακλείου, διαπιστώθηκε η υπεροχή της αποτελεσματικότητας των τεχνικών αυτών σε σχέση με τους τεχνητούς υγρότοπους.

Η χρήση τυποποιημένων μοντέλων της βιβλιογραφίας για την προεκτίμηση της συγκέντρωσης των ρυπαντών, δεν απέδωσε, υποδεικνύοντας την ανάγκη αντιμετώπισης καθεμιάς από τις εγκαταστάσεις αυτού του τύπου σαν ιδιαιτερότητα.

ABSTRACT

Free Water surface (FWS) type wetlands are being widely used recently, consisting a low cost, reliable, alternative process design for the elimination of various pollutants from sewage, using plants and terrestrial constituents. The strong upward trend for the construction of such installations, servicing up to 5.000 people equivalent, can be attributed to their low construction and operational cost, compared to conventional processes for collecting and treating sewage for non urban, distant areas.

The performance of a Free Water Surface (FWS) constructed wetland, located in the southern part of Heraclion (Crete) prefecture, operating since 1999, servicing around 1.000 people equivalent was studied and evaluated. Under a specific sampling and analysis protocol, certain pollutants met in sewage were examined, to determine their fate.

TOC and COD analytical procedures were used for organic load quantification, whilst ion chromatography was employed for nitrogen (measured as NH_4^+ and NO_3^-) and phosphorus (measured as PO_4^{3-}) determination. Total suspended solids (TSS) were also measured. Linear alkylbenzene sulphonates (LAS) – detergents basic constituent – were analyzed, using Solid Phase Extraction (SPE) method along with High Pressure Liquid Chromatography (HPLC).

Results obtained were well in accordance with literature references, showing reliable, satisfactory performances of 80-90% removals for organic load, Total Suspended Solids (TSS) and Linear alkylbenzene sulphonates (LAS). Less satisfactory results were obtained for nitrogen (40-50%) and phosphorus (10%), both being influenced by seasonality factors.

Longer alkylic chain LAS homologues have shown higher reductions due to their higher biodegradation and sorption tendency. LAS accumulation was also found in structural elements (plants, soil) of the installation.

Performance superiority of activated sludge process versus constructed wetlands installations was confirmed, comparing relevant data from Heraclion Wastewater Treatment plant, employing conventional activated sludge process.

Commonly used models from literature for the prediction of pollutants' concentration were not compatible, indicating the need for a "tailor made" handling of such installations.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | | |
|-----------|--|------------|
| 1. | ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 1 |
| 1.1 | ΠΡΟΛΟΓΟΣ..... | 1 |
| 1.2 | ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ..... | 2 |
| 1.3 | ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ..... | 3 |
| 1.4 | ΦΥΣΙΚΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ..... | 6 |
| 1.5 | ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΓΡΟΤΟΠΩΝ | 6 |
| 1.6 | ΡΥΠΑΝΤΕΣ..... | 9 |
| 1.6.1 | ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ..... | 12 |
| 1.6.2 | ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ..... | 13 |
| 1.6.3 | ΑΖΩΤΟ..... | 19 |
| 1.6.4 | ΦΩΣΦΟΡΟΣ..... | 23 |
| 1.6.5 | ΓΡΑΜΜΙΚΑ ΑΛΚΥΛΟΒΕΝΖΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΑ ΑΛΑΤΑ (LAS) | 25 |
| 1.7 | Η ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ (ΕΕΛ) ΤΗΣ ΚΟΙΝΟΤΗΤΑΣ ΠΟΜΠΙΑ, ΔΗΜΟΥ ΜΟΙΡΩΝ ΣΤΗ ΜΕΣΣΑΡΑ ΤΟΥ Ν. ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ..... | 28 |
| 1.7.1 | ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ..... | 28 |
| 1.7.2 | ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ..... | 29 |
| 1.7.3 | ΣΗΠΤΙΚΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ..... | 33 |
| 1.7.4 | ΥΓΡΟΤΟΠΟΣ FWS..... | 37 |
| 1.8 | ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ..... | 40 |
| 2. | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 42 |
| 2.1 | ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΙ ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ..... | 42 |
| 2.2 | ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ..... | 44 |
| 2.3 | ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ..... | 47 |
| 2.3.1 | ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΟΟΑ), ΤΟC..... | 47 |
| 2.3.2 | ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (ΧΑΟ), COD..... | 49 |
| 2.3.3 | ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ LAS..... | 51 |
| | Γενικά..... | 51 |
| | Αναλυτική διαδικασία προσδιορισμού των LAS..... | 54 |
| | Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των LAS με HPLC..... | 58 |
| | Αποτελεσματικότητα & αξιοπιστία της αναλυτικής μεθόδου..... | 60 |
| 2.3.4 | ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΟΝΤΩΝ..... | 63 |
| | Γενικά..... | 63 |
| | Αναλυτική διαδικασία..... | 64 |
| 3. | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ..... | 69 |
| 3.1 | ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (TSS)..... | 69 |
| 3.2 | ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ (ΤΟC και COD)..... | 79 |
| 3.3 | ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΖΩΤΟΥ (NH_4^+ και NO_3^-)..... | 95 |
| 3.4 | ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ (PO_4^{3-})..... | 110 |
| 3.5 | ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ LAS..... | 120 |
| 4. | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 144 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5. | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 146 |
| 6. | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ..... | 155 |
| 6.1 | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι - ΠΙΝΑΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ..... | 155 |
| 6.2 | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ - ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ..... | 164 |

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|---|-----|
| Πίνακας 1: Υποχρεώσεις από την εφαρμογή της οδηγίας 271/91..... | 3 |
| Πίνακας 2: Σύγκριση εντατικών – εκτατικών τεχνικών..... | 5 |
| Πίνακας 3: Ποσότητες Δειγμάτων Εργαστηρίου..... | 44 |
| Πίνακας 4: Συντήρηση των δειγμάτων εργαστηρίου..... | 45 |
| Πίνακας 5: Σύσταση κινητής φάσης για την ανάλυση των LAS..... | 58 |
| Πίνακας 6: Χρονοπρόγραμμα εισαγωγής κινητής φάσης για την ανάλυση LAS..... | 58 |
| Πίνακας 7: Σύσταση κινητής φάσης για την ανάλυση των ανιόντων..... | 65 |
| Πίνακας 8: Χρονοπρόγραμμα εισαγωγής κινητής φάσης για ανάλυση ανιόντων..... | 65 |
| Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων για την ανάλυση των ανιόντων.... | 67 |
| Πίνακας 10: Αιωρούμενα στερεά..... | 70 |
| Πίνακας 11: Αιωρούμενα στερεά απομακρύνσεις - φορτίσεις..... | 72 |
| Πίνακας 12: Αιωρούμενα στερεά ΕΕΛ Ηρακλείου..... | 77 |
| Πίνακας 13: Οργανικό φορτίο..... | 81 |
| Πίνακας 14: Απομακρύνσεις οργανικού φορτίου (TOC)..... | 84 |
| Πίνακας 15: Απομακρύνσεις οργανικού φορτίου (COD)..... | 85 |
| Πίνακας 16: COD της ΕΕΛ Ηρακλείου..... | 92 |
| Πίνακας 17: Άζωτο..... | 97 |
| Πίνακας 18: Καταναλώσεις ρυπαντών μέσα στον υγρότοπο FWS..... | 101 |
| Πίνακας 19: Απομακρύνσεις αμμωνιακών (NH_4^+)..... | 103 |
| Πίνακας 20: Φωσφόρος..... | 112 |
| Πίνακας 21: Απομακρύνσεις φωσφορικών (PO_4^{3-})..... | 114 |
| Πίνακας 22: LAS..... | 121 |
| Πίνακας 23: Μετρήσεις LAS..... | 127 |
| Πίνακας 24: Απομακρύνσεις LAS..... | 131 |
| Πίνακας 25: Απομακρύνσεις ομολόγων στα διάφορα στάδια επεξεργασίας..... | 136 |
| Πίνακας 26: LAS της ΕΕΛ Ηρακλείου..... | 141 |
| Πίνακας 27: Δειγματοληψίες για LAS..... | 155 |
| Πίνακας 28: Δειγματοληψίες για TOC και COD..... | 158 |
| Πίνακας 29: Δειγματοληψίες για ιόντα..... | 161 |

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

| | |
|---|-----|
| Γράφημα 1: Σχέση παραμέτρων μέτρησης οργανικού φορτίου..... | 15 |
| Γράφημα 2: Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης σε δείγματα..... | 61 |
| Γράφημα 3: Τιμές Αιωρούμενων στερεών..... | 71 |
| Γράφημα 4: Μ.Ο. Τιμών Αιωρούμενων στερεών | 71 |
| Γράφημα 5: TSS Εκροής /Φόρτιση ως προς TSS Υγρότοπου..... | 72 |
| Γράφημα 6: Αιωρούμενα στερεά εισερχομένου / εξερχόμενου..... | 74 |
| Γράφημα 7: Απομάκρυνση TSS από τις ΕΕΛ Ηρακλείου και Πόμπιας..... | 77 |
| Γράφημα 8: Πρότυπη καμπύλη TOC 1ης ημέρας αναλύσεων..... | 80 |
| Γράφημα 9: Πρότυπη καμπύλη TOC 2ης ημέρας αναλύσεων..... | 80 |
| Γράφημα 10: Τιμές Οργανικού φορτίου (TOC και COD)..... | 82 |
| Γράφημα 11: Μ.Ο. Τιμών Οργανικού φορτίου (TOC)..... | 82 |
| Γράφημα 12: Μ.Ο. Τιμών Οργανικού φορτίου (COD)..... | 83 |
| Γράφημα 13: TOC εκροής / Φόρτιση ως προς TOC Υγρότοπου | 85 |
| Γράφημα 14: COD εκροής / Φόρτιση ως προς COD Υγρότοπου | 86 |
| Γράφημα 15: Απομάκρυνση COD / Φόρτιση ως προς COD Υγρότοπου | 87 |
| Γράφημα 16: Απομάκρυνση COD από τις ΕΕΛ Ηρακλείου και Πόμπιας..... | 92 |
| Γράφημα 17: Πρότυπη καμπύλη NH_4^+ | 96 |
| Γράφημα 18: Πρότυπη καμπύλη NO_3^- | 96 |
| Γράφημα 19: Τιμές Αζώτου, NH_4^+ και NO_3^- | 98 |
| Γράφημα 20: Μ.Ο. Τιμών NH_4^+ | 98 |
| Γράφημα 21: Μ.Ο. Τιμών NO_3^- | 99 |
| Γράφημα 22: NH_4 εκροής / Φόρτιση ως προς NH_4^+ Υγρότοπου | 103 |
| Γράφημα 23: Απομάκρυνση NH_4^+ / Φόρτιση ως προς NH_4^+ Υγρότοπου | 104 |
| Γράφημα 24: Συσχέτιση Απομάκρυνσης TOC και NH_4^+ από την εγκατάσταση | 105 |
| Γράφημα 25: Συσχέτιση εισερχομένων / εξερχόμενων NH_4^+ , στην εγκατάσταση..... | 108 |
| Γράφημα 26: Πρότυπη καμπύλη PO_4^{3-} | 111 |
| Γράφημα 27: Τιμές PO_4^{3-} | 113 |
| Γράφημα 28: Μ.Ο. Τιμών PO_4^{3-} | 113 |

| | |
|---|-----|
| Γράφημα 29: Τιμές LAS..... | 120 |
| Γράφημα 30: Μ.Ο. Τιμών LAS..... | 122 |
| Γράφημα 31: Συνεισφορά κάθε ομολόγου ανά σημείο δειγματοληψίας..... | 124 |
| Γράφημα 32: Εξέλιξη % αναλογίας διαλυμένων και προσροφημένων LAS..... | 126 |
| Γράφημα 33: Εξέλιξη μήκους αλκυλικής αλυσίδας στο υδατικό ρεύμα..... | 126 |
| Γράφημα 34: Απομάκρυνση LAS / Φόρτιση ως προς TSS Υγρότοπου | 134 |
| Γράφημα 35: Απομάκρυνση LAS / Φόρτιση ως προς TOC Υγρότοπου | 134 |
| Γράφημα 36: Απομακρύνσεις ομολόγων LAS στα διάφορα στάδια επεξεργασίας... | 135 |
| Γράφημα 37: Απομάκρυνση LAS από τις ΕΕΛ Ηρακλείου και Πόμπιας..... | 141 |

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | |
|--|----|
| Σχήμα 1: Ζώνες μονάδας τεχνητού υγρότοπου FWS | 7 |
| Σχήμα 2: Μηκοτομή μονάδας τεχνητού υγρότοπου FWS..... | 8 |
| Σχήμα 3: Βασικές διεργασίες στις ζώνες τεχνητού υγρότοπου FWS..... | 11 |
| Σχήμα 4: Κατηγοριοποίηση των στερεών στα λύματα..... | 12 |
| Σχήμα 5: Κατηγοριοποίηση των μικροοργανισμών..... | 17 |
| Σχήμα 6: Απομάκρυνση αζώτου από υγρότοπο FWS, μέσω απονιτροποίησης..... | 22 |
| Σχήμα 7: Κύκλος του φωσφόρου σε μια εγκατάσταση FWS..... | 24 |
| Σχήμα 8: Κάτοψη Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της Πόμπιας..... | 31 |
| Σχήμα 9: Μηκοτομή Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της Πόμπιας..... | 32 |
| Σχήμα 10: Τυπική διάταξη μονοθάλαμης σηπτικής δεξαμενής..... | 34 |
| Σχήμα 11: Διάταξη των σηπτικών δεξαμενών της ΕΕΛ της Πόμπιας..... | 36 |
| Σχήμα 12: Τυπική διάταξη εισόδου υγρότοπου (κάτοψη και τομή)..... | 37 |
| Σχήμα 13: Τυπική διάταξη εξόδου υγρότοπου (τομή)..... | 38 |
| Σχήμα 14: Καλάμια <i>Arundo donax</i> (giant reed)..... | 38 |
| Σχήμα 15: Καλάμια <i>Phragmites australis</i> (common reed)..... | 39 |
| Σχήμα 16: Σημεία Δειγματοληψίας..... | 43 |
| Σχήμα 17: Χρωματογράφημα του προτύπου δείγματος LAS MIX + C ₈ | 60 |
| Σχήμα 18: Διάγραμμα ροής αναλυτικής διαδικασίας LAS συνολικά..... | 62 |
| Σχήμα 19: Χρωματογράφημα προτύπου δείγματος ανιόντων..... | 67 |
| Σχήμα 20: Χρωματογράφημα προτύπου δείγματος κατιόντων..... | 68 |
| Σχήμα 21: Απομάκρυνση Αιωρούμενων Στερεών κατά μήκος της εγκατάστασης..... | 69 |
| Σχήμα 22: Κατανομή της κλίνης στερεών συναρτήσει της απόστασης στη λεκάνη εγκατάστασης FWS..... | 75 |
| Σχήμα 23: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας των αιωρούμενων στερεών στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας..... | 78 |
| Σχήμα 24: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου κατά μήκος της εγκατάστασης..... | 79 |
| Σχήμα 25: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας του οργανικού φορτίου (TOC) στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας..... | 93 |
| Σχήμα 26: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας του οργανικού φορτίου (COD) στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας..... | 94 |
| Σχήμα 27: Απομάκρυνση αζώτου κατά μήκος της εγκατάστασης..... | 95 |

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 28: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας των NH_4^+ στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας..... | 109 |
| Σχήμα 29: Απομάκρυνση φωσφόρου κατά μήκος της εγκατάστασης..... | 111 |
| Σχήμα 31: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας των LAS στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας..... | 142 |
| Σχήμα 32: Εξέλιξη μήκους της αλκυλικής αλυσίδας των LAS στην εγκατάσταση.... | 143 |
| Σχήμα 33: Σκαρίφημα θέσεων λήψης των φωτογραφιών..... | 164 |

*«ΜΕΧΡΙ ΣΗΜΕΡΑ ΟΙ ΠΛΑΣΗΣ ΦΥΣΕΩΣ “-ΙΣΜΟΙ”
ΕΙΧΑΝ ΩΣ ΣΤΟΧΟ ΝΑ ΑΛΛΑΞΟΥΝ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ.
ΤΩΡΑ ΤΟ ΘΕΜΑ ΟΜΩΣ ΕΙΝΑΙ ΠΩΣ ΝΑ ΤΟΝ
ΔΙΑΤΗΡΗΣΟΥΜΕ»*

Carl Amery «Η Φύση σαν Πολιτική», 1976

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΠΡΟΛΟΓΟΣ

«Εν αρχή ην το οικοσύστημα», αναπόσπαστο μέρος του οποίου αποτελούσε ο άνθρωπος. Κατόπιν προέκυψε η ταχεία εξέλιξη του ανθρωπίνου είδους που είχε σαν αποτέλεσμα την έξοδό του από τα φυσικά οικοσυστήματα και τη δημιουργία δικών του ανθρωπίνων οικοσυστημάτων.

Έκτοτε, η διαρκής επέκταση των ανθρωπίνων οικοσυστημάτων, λόγω της συνεχούς πληθυσμιακής αύξησης, των αυξανόμενων βιοτικών αναγκών και των μεταβαλλόμενων καταναλωτικών συνθηκών, πραγματοποιείται σε βάρος των φυσικών οικοσυστημάτων, τα οποία βαίνουν μειούμενα και σε μερικές περιπτώσεις τείνουν προς εξαφάνιση.

Αυτή ακριβώς η «ωφελιμιστική» συμπεριφορά του ανθρώπου, που σε αντίθεση με τη φυσική, σκοπεύει όχι απλά στη συνύπαρξη αλλά στη διαχείριση κι εκμετάλλευση των φυσικών οικοσυστημάτων προς όφελος των ανθρωπίνων αποτελεί και την αιτία υποβάθμισης του φυσικού περιβάλλοντος.

Σαν αποτέλεσμα, παγκόσμια περιβαλλοντικά προβλήματα ανακύπτουν, που σχετίζονται με την ταχύτατη εξάπλωση και πανταχού παρουσία της ρύπανσης και της υποβάθμισης των νερών, του εδάφους και του αέρα, τα οποία υπονομεύουν την ομαλή συνέχιση της ζωής και ζητούν επείγουσες λύσεις. Το πρόβλημα δε από περιορισμένο και τοπικό που ήταν μέχρι πρότινος, έχει εξελιχθεί σε υπερτοπικό και οικονομικό, βάζοντας τον Πλανήτη Γη σε μια ανοιχτή κρίση βιωσιμότητας.

Η σημαντικότερη ίσως, από τις επιπτώσεις της εξάπλωσης των ανθρωπίνων οικοσυστημάτων που προαναφέρθηκαν είναι η ρύπανση.

Με τον όρο «ρύπανση» νοείται η παραγωγή κάθε είδους αποβλήτων, τόσο υλικής μορφής (στερεό, υγρό, αέριο), όσο κι ενεργειακής μορφής (θόρυβος, θερμότητα, ακτινοβολίες κλπ.). Ως απόβλητο μπορεί επίσης να θεωρηθεί κάθε μορφής ύλη ή ενέργεια σε «λάθος θέση».

Συσχετίζεται με το θεμελιώδες γεγονός ότι κάθε δράση δεν έχει μόνο το αποτέλεσμα που επιδιώκεται, αλλά και μια σειρά άλλων συνεπειών που ούτε επιδιώκονται, ούτε είναι επιθυμητές, αλλά απλώς προκύπτουν κι ως εκ τούτου πρέπει να «αποβληθούν» από το σύστημα που τις παράγει.

Η διείσδυση και παρουσία αποβλήτων από τα ανθρώπινα οικοσυστήματα έχει τις παρακάτω συνέπειες στο όμορο περιβάλλον.

- Υποβάθμιση της ποιότητας των φυσικών πόρων (αέρα, νερού, εδάφους, τροφίμων κι άλλων υλών) και μεταβολή του κλίματος.

- Υποβάθμιση κι αλλοίωση της ζωής λόγω, επιπτώσεων στην υγεία, πρόκλησης αστάθειας στα οικοσυστήματα, αύξησης της θνησιμότητας, μείωσης του βιογενετικού δυναμικού από την εξαφάνιση ειδών, κλπ.
- Αλλοίωση της αισθητικής ποιότητας του περιβάλλοντος και της λειτουργίας του σαν πηγή αναψυχής, ψυχαγωγίας κι αισθητικής απόλαυσης.

Μόνη λύση στο πρόβλημα είναι η υιοθέτηση μιας συνολικής εναλλακτικής λύσης για το μοντέλο ανάπτυξης που θα πρέπει να ακολουθηθεί τα επόμενα χρόνια, στο οποίο θα δίνεται και η περιβαλλοντική διάσταση, σε σαφή διαχωρισμό βέβαια με την εντελώς αρνητική θέση που υποστηρίζει την πλήρη απόρριψη της ανάπτυξης. Στην ουσία πρόκειται δηλαδή για την μετεξέλιξη του σημερινού μοντέλου ανάπτυξης σε ένα μοντέλο στο οποίο θα συνυπολογίζονται και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως η επάρκεια των φυσικών πόρων και η «ποιότητα περιβάλλοντος».

Το μοντέλο αυτό έχει συνοπτικά ορισθεί «ως εκείνος ο τρόπος ανάπτυξης που λαμβάνει υπ' όψιν τα οικολογικά αλλά και τα πολιτιστικά δεδομένα, τις άμεσες καθώς και τις μακροπρόθεσμες ανάγκες ενός τόπου. Η επάρκεια των πόρων και η διατηρησιμότητα της παραγωγής βασικά συστατικά του».

Από ένα τέτοιο μοντέλο ανάπτυξης θα πρέπει να υιοθετηθούν οι παρακάτω βασικές αρχές:

- Διατηρησιμότητα μέσα στο χρόνο (sustainability)** των φυσικών διαδικασιών καθώς και των σχέσεων κοινωνίας-φύσης, σε αντίθεση με τις μορφές διαχείρισης που εξαντλούν το περιβάλλον και μακροχρόνια υπονομεύουν την ίδια τους την ύπαρξη.
- Συμβατότητα** των διαχειριστικών δραστηριοτήτων με τις απαιτήσεις του γύρω περιβάλλοντος, τους φυσικούς κύκλους και τη φέρουσα ικανότητα του οικοσυστήματος.
- Προτίμηση για χρήση ήπιων και προσαρμοσμένων τεχνολογιών.** Για τεχνολογίες δηλαδή, που παράγουν μειωμένα «κατάλοιπα» κι έχουν μειωμένη κατανάλωση φυσικών πόρων, καθώς και για τεχνολογίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από την τοπική κοινωνία, χωρίς εξαρτήσεις από εξωτερικούς πόρους και τεχνολογία.
- Αποκέντρωση και μικρή κλίμακα στις εκμεταλλεύσεις,** σε αντίθεση με τη συγκέντρωση και το γιγαντισμό που επιβάλλεται από το παραδοσιακό στυλ ανάπτυξης.

1.2 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η βιώσιμη – αειφόρος ανάπτυξη αποτελεί τη βασική προτεραιότητα της Ευρωπαϊκής περιβαλλοντικής πολιτικής όπως εκφράζεται μέσα από τα κυλιόμενα Προγράμματα δράσης για το Περιβάλλον.

Σε αυτά τα πλαίσια, με την οδηγία 91/271/ΕΟΚ και τις τροποποιήσεις της, σχετικά με την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, ορίστηκε η υποχρέωση των οικισμών στις χώρες μέλη της

Ευρωπαϊκής Ένωσης να διαθέτουν σύστημα συλλογής λυμάτων, συνδυασμένο με σύστημα κατάλληλης επεξεργασίας τους.

Η εν λόγω οδηγία ενσωματώθηκε στο Ελληνικό Δίκαιο με την ΚΥΑ 5673/400/1997, όπως έχει τροποποιηθεί κι ισχύει. Οι βασικές υποχρεώσεις που απορρέουν από την εφαρμογή της εν λόγω ΚΥΑ συνοψίζονται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1: Υποχρεώσεις από την εφαρμογή της οδηγίας 271/91 (ενσωμάτωση με την ΚΥΑ 5673/400/1997, όπως έχει τροποποιηθεί κι ισχύει)

| ΔΙΚΤΥΑ ΑΠΟΧΕΤΕΥΣΗΣ | | ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ | |
|--|-------------------------------|--|-------------------------------|
| Μέγεθος οικισμού | Καταληκτική ημερομηνία | Μέγεθος οικισμού | Καταληκτική ημερομηνία |
| >10.000 κατοίκους σε ευαίσθητες περιοχές | 31/12/1998 | >15.000 κατοίκους | 31/12/2000 |
| >15.000 κατοίκους | 31/12/2000 | <15.000 κατοίκους και >10.000 κατοίκους | 31/12/2005 |
| <10.000 κατοίκους και >2.000 κατοίκους | 31/12/2005 | <10.000 κατοίκους και >2.000 κατοίκους σε γλυκά νερά | 31/12/2005 |

Η αναγκαιότητα εφαρμογής του παραπάνω νομοθετικού πλαισίου ενισχύθηκε κι από την ψήφιση της οδηγίας πλαίσιο 60/2000 για τα νερά, που θέτει πλέον εμφατικά, ρητά κι εντός συγκεκριμένων χρονικών ορίων την υποχρέωση ύπαρξης κατάλληλων μεθόδων για την επεξεργασία των λυμάτων με σκοπό την καλή οικολογική κι εντός συγκεκριμένων ποιοτικών παραμέτρων κατάσταση των υδάτων των χωρών μελών.

1.3 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ

Εξ αφορμής των παραπάνω, έχει αναπτυχθεί έντονη φιλολογία τα τελευταία χρόνια, σχετικά με την καταλληλότερη τεχνική για την επεξεργασία των λυμάτων.

Οι μέχρι τώρα κυριαρχούσες τεχνικές μπορούν συνολικά να περιγραφούν υπό τον τίτλο «εντατικές τεχνικές». Κύριοι εκπρόσωποι αυτών των τεχνικών είναι:

- οι εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος με όλες τις τροποποιημένες τους μορφές, περιλαμβανομένων των αεριζόμενων λιμνών και των οξειδωτικών τάφρων.
- οι εγκαταστάσεις βιολογικών φίλτρων (trickling filters).
- οι εγκαταστάσεις αναερόβιας επεξεργασίας

Η βασική αρχή λειτουργίας των εντατικών τεχνικών, έγκειται στην συγκέντρωση της δραστηριότητας σε περιορισμένες επιφάνειες και στην εντατικοποίηση των διαδικασιών

αποδόμησης και καταστροφής των ρυπαντών. Σαν αποτέλεσμα, επιτυγχάνεται το επιθυμητό αποτέλεσμα σε μικρότερους χρόνους από ότι στο φυσικό περιβάλλον, αν και η μέθοδος είναι ίδια.

Στον αντίποδα των «εντατικών τεχνικών» βρίσκονται οι «εκτατικές τεχνικές», που σαν τέτοιες νοούνται οι τεχνικές αυτές που ενσωματώνουν ταυτόχρονα φυσικές και μη ενεργοβόρες διαδικασίες προκειμένου να επιτύχουν την επιθυμητή αποδόμηση και καταστροφή των ρυπαντών. Κύριοι εκπρόσωποι αυτών των τεχνικών είναι (Αγγελάκης Α. και Tchobanoglous G., 1995):

Σχόλιο [g1]: σελ. 4-15

- Τα συστήματα βραδείας εφαρμογής
- Τα συστήματα ταχείας διήθησης
- Τα συστήματα επιφανειακής ροής
- Τα συστήματα τεχνητών υγρότοπων
- Τα συστήματα επιπλεόντων υδροχαρών φυτών
- Τα απορροφητικά - εδαφικά συστήματα
- Οι τεχνητές λίμνες

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται και στην Ελλάδα μια τάση εφαρμογής «εκτατικών» ή «φυσικών τεχνικών», για μικρούς και μεσαίου μεγέθους οικισμούς (<5.000 κάτοικους).

Ενδεικτική συγκριτική παρουσίαση των πλεονεκτημάτων – μειονεκτημάτων των διαφορετικών αυτών τεχνικών παρατίθεται στον Πίνακα 2, (US EPA, 1994):

Από τον Πίνακα 2 γίνεται σαφές ότι η διαδικασία επιλογής της καταλληλότερης τεχνικής θα πρέπει να αποτελέσει αντικείμενο προκαταρκτικών μελετών (μεταξύ τους και οικονομοτεχνικής και περιβαλλοντικής) που θα πρέπει να λάβουν υπ' όψιν τους πολλούς παράγοντες, πέραν αυτών που συνοπτικά αναφέρθηκαν, όπως:

- Θέματα κοινωνικής αποδοχής και περιβαλλοντικής συνείδησης που στην Ελλάδα είναι ακόμα σε χαμηλό επίπεδο.
- Την πιθανότητα κατασκευής μιας μεγάλης κεντρικής (centralized), εγκατάστασης που θα εγκατασταθεί κεντροβαρικά και θα συλλέγει τα λύματα από όλους τους γύρω οικισμούς και θα είναι οικονομικά και λειτουργικά βιώσιμη.
- Την εναλλακτική πιθανότητα κατασκευής περισσότερων της μιας μικρότερων αποκεντρωμένων (decentralized) εγκαταστάσεων, η κάθε μια εκ των οποίων θα συλλέγει λύματα μόνο από τους κοντινούς της οικισμούς, μειώνοντας το κόστος κατασκευής και λειτουργίας αντλιοστασίων και δικτύων μεταφοράς. Η λύση αυτή προσφέρεται και για τις περιπτώσεις

που αντιμετωπίζουν ως ενδεχόμενο τη χρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων κι ως εκ τούτου οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας θα πρέπει να βρίσκονται κοντά στους χώρους διάθεσης.

Σε τέτοιου είδους ερωτήματα πάντως δεν υπάρχουν μονομερείς απαντήσεις και κάθε περίπτωση απαιτείται να εξετάζεται ξεχωριστά.

Πίνακας 2: Σύγκριση εντατικών – εκτατικών τεχνικών

| | ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ | ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ |
|--------------------|---|---|
| Εντατικές τεχνικές | Υψηλές αποδόσεις για όλες σχεδόν τις κατηγορίες των ρυπαντών | Υψηλό κόστος επένδυσης σε εξοπλισμό κι εγκαταστάσεις |
| | Μικροί χρόνοι επεξεργασίας | Υψηλό κόστος λειτουργίας |
| | Απαιτήση μικρών εκτάσεων | Ενεργοβόρες |
| | | Λειτουργία από εξειδικευμένο προσωπικό |
| | | Παραγωγή παραπροϊόντων (λάσπης), με προβλήματα διάθεσης. |
| Εκτατικές τεχνικές | Χαμηλό κόστος επένδυσης αν υπάρχει διαθέσιμη φθηνή γη κι η εγκατάσταση θα χρησιμοποιηθεί από <5000 κατοίκους. | Κατάληψη μεγάλων εκτάσεων με περιορισμούς ως προς το ανάγλυφο. |
| | Χαμηλό κόστος λειτουργίας | Μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας |
| | Μη ενεργοβόρα –πιο οικολογική-λειτουργία | Χαμηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τις εντατικές τεχνικές |
| | Χαμηλό επίπεδο εξειδίκευσης του προσωπικού | Επίδραση του κλιματικού παράγοντα για συγκεκριμένες κατηγορίες ρυπαντών |
| | Αισθητική αναβάθμιση της όμορης περιοχής | Δε συνιστάται η κατασκευή εγκαταστάσεων μεγάλης δυναμικότητας |
| | | Πιθανότητα οχλήσεων στους περιόικους (οσμές, κουνούπια) |

1.4 ΦΥΣΙΚΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Παρατίθενται στη συνέχεια κάποιες βασικές πληροφορίες σχετικά με τα φυσικά οικοσυστήματα εν γένει και τις «χρήσεις» τους.

Με τον όρο «χρήσεις» των φυσικών οικοσυστημάτων νοείται το σύνολο των υλικών αγαθών κι υπηρεσιών που μας προσφέρονται από αυτά και συγκεκριμένα:

- Η παροχή βιομάζας κατάλληλης τόσο για τροφή όσο και για άλλες χρήσεις (ενέργεια, πρώτες ύλες, χημικές ουσίες, ιατρικά παρασκευάσματα κλπ.)
- Η λειτουργία τους ως πηγών παραγωγής και διατήρησης βιογενετικού υλικού
- Η παραγωγή βασικών φυσικών πόρων (καθαρό νερό, έδαφος, ορυκτά καύσιμα, οξυγόνο, κλίμα)
- Η παροχή υπηρεσιών υγιεινής κι αναψυχής (ευζωίας)

Τα εξερχόμενα (εκροές) ενός φυσικού οικοσυστήματος μπορεί να είναι υλικά ή / και ενέργεια που δεν έχουν ενταχθεί στις τροφικές του αλυσίδες. Σημαντικότερα από αυτά είναι:

- Ανόργανα υλικά (αέρια O₂, CO₂, υδρατμοί)
- Πλεονάζουσα βιομάζα

Τα αναγκαία εισερχόμενα (εισροές) αντίστοιχα ενός φυσικού οικοσυστήματος, είναι βασικά ανόργανα συστατικά των οποίων πρέπει να αποφεύγεται τόσο η έλλειψη όσο κι υπέρβαση στις εισροές. Τέτοια συστατικά είναι:

- Αδρανή συστατικά χώματος
- Νερό
- Οξυγόνο
- CO₂,
- Θρεπτικά συστατικά
- Ιχνοστοιχεία

1.5 ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΓΡΟΤΟΠΩΝ (CONSTRUCTED WETLANDS)

Τα συστήματα τεχνητών υγρότοπων ανήκουν στην κατηγορία των «εκτατικών τεχνικών», όπως προαναφέρθηκε. Οι εγκαταστάσεις αυτού του είδους αποτελούν μια σχετικά νέα τεχνολογία επεξεργασίας κι άρχισαν να λειτουργούν στις ΗΠΑ στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Αποτελούνται από σχετικά ρηχές (0,1 – 0,6m), λεκάνες, κανάλια ή γενικά κλίνες, μέσα στις οποίες έχουν φυτευτεί υδροχαρή φυτά, όπως τα καλάμια, το βούρλο, το ψαθί κλπ. Η λειτουργία τους βασίζεται στη συνέργεια βιολογικών, φυσικών και χημικών μεθόδων, που προσομοιάζουν

σε αυτές που χωρούν στη Φύση, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή επεξεργασία των λυμάτων.

Η εφαρμογή του αποβλήτου διενεργείται πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του εδάφους κι έτσι διακρίνονται σε (Αγγελάκης Α. και Tchobanoglous G., 1995; US EPA 625/R-99):

Σχόλιο [g2]: σελ. 108

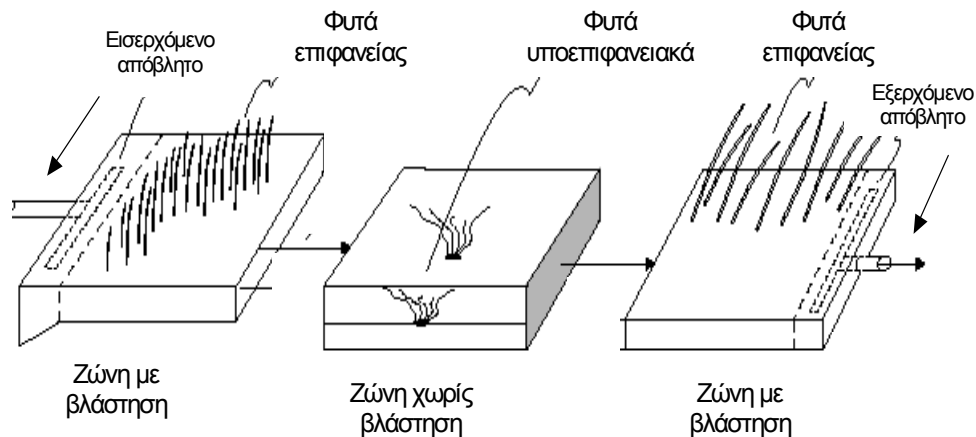
Σχόλιο [g3]: σελ. 1-2

- Τεχνητούς υγράτοπους ελεύθερης επιφανειακής ροής (Free Water Surface - FWS).
- Τεχνητούς υγράτοπους υποεπιφανειακής ροής (Subsurface Flow - SSF).

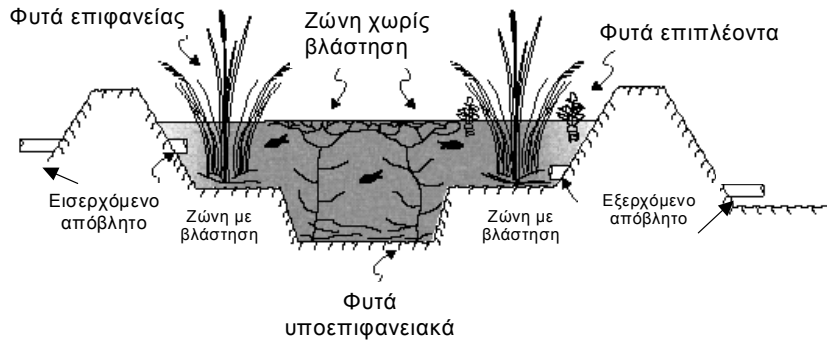
Πρέπει να γίνει σαφές ότι οι εγκαταστάσεις τεχνητών υγράτοπων για την επεξεργασία των λυμάτων / αποβλήτων με τις οποίες θα ασχοληθούμε δε θα πρέπει να συγχέονται με τους φυσικούς υδροβιότοπους που έχουν υποστεί κάποιου είδους μικρή ή μεγάλη τεχνική επέμβαση κι έχουν ως σκοπό την αναζωογόνηση της φυσικής δραστηριότητας και τη δημιουργία φυσικών βιοτόπων.

Η συγκεκριμένη διατριβή θα επικεντρωθεί στην περιγραφή κι αξιολόγηση της λειτουργίας μιας εγκατάστασης τεχνητού υγράτοπου ελεύθερης επιφανειακής ροής FWS.

Αυτού του είδους οι εγκαταστάσεις αντιγράφουν σε πολλά σημεία ένα φυσικό υδροβιότοπο, ιδιαίτερα ως προς την εμφάνιση και τη λειτουργία, εκμεταλλευόμενες τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των φυσικών οικοσυστημάτων (εισορές-εκροές). Αποτελούνται συνήθως από παράλληλες λεκάνες, κανάλια ή τάφρους με αδιαπέραστους πυθμένες, με αναφυόμενη φυτική βλάστηση και μικρό βάθος νερού (0,1 - 0,6 m). Στα συστήματα αυτά, εφαρμόζεται το υγρό απόβλητο και η επεξεργασία του πραγματοποιείται, καθώς ρέει με μικρή ταχύτητα μέσα από τα στελέχη και τις ρίζες της φυτικής βλάστησης. Συνήθως κατασκευάζονται με εναλλασσόμενες ζώνες βλάστησης / χωρίς βλάστηση, όπως φαίνεται και στα σχήματα 1 και 2.



Σχήμα 1: Ζώνες μιας μονάδας τεχνητού υγράτοπου (FWS constructed wetland)



Σχήμα 2: Μηκοτομή μιας μονάδας τεχνητού υγρότοπου (FWS constructed wetland)

Μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης ρυπαντών επιτυγχάνονται στις ζώνες με βλάστηση (Gearheart et al, 1989), πράγμα που πιθανά να οφείλεται στην πυκνότητα και την εκτιθέμενη επιφάνεια του μικροβιακού πληθυσμού (Reed et al, 1995), στη μεταφορά οξυγόνου μέσω του φυτού στην περιοχή των ριζών που ζουν και δραστηριοποιούνται οι μικροοργανισμοί που επιτυγχάνουν τη βιοαποικοδόμηση (Brix et al, 1996; Brix, 1997; Armstrong et al, 1992), καθώς και στη δημιουργία συνθηκών που ευνοούν τη συσσωμάτωση και την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών.

Σε ότι αφορά τη χλωρίδα μιας εγκατάστασης FWS, αυτή σε γενικές γραμμές περιγράφεται από τη διεθνή βιβλιογραφία σε:

- Φύκη και άλγη (που κύρια συναντώνται στις ζώνες χωρίς βλάστηση)
- Υδρόβια φυτά με ρίζες (καλάμια, βούρλα, ψαθί)
- Επιπλέοντα επιφανειακά φυτά (νούφαρα, υάκινθοι)

Η επιλογή των ειδών που θα φυτευτούν είναι σημαντική και στον τομέα αυτό έχουν γίνει αρκετές ερευνητικές εργασίες συγκριτικής αξιολόγησης των φυτών που συνήθως φύονται. (Bonaïti & Borin, 2000; Coleman et al, 2001; Greenway & Woolley, 1999; Kantawanichkul S., 2003; Kivaisi A., 2001; Tanner, 1996; Toet et al, 2004)

Σαν γενική αρχή έχει αποδειχθεί ότι οι εγκαταστάσεις με ποικιλία φυτών (polycultures), είναι πιο ανθεκτικές κι αποτελεσματικές από αυτές με μόνο μια ποικιλία φυτών (monocultures), (Karathanasis et al, 2003; Coleman et al, 2001). Με την ωρίμανση της εγκατάστασης πάντως, επέρχεται κι ένα είδος αυτορύθμιση της χλωρίδας, όπου υπερισχύει το πιο ανθεκτικό είδος στις ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούν στη συγκεκριμένη εγκατάσταση.

Γενικά, στις εγκαταστάσεις FWS δεν απαιτείται περιοδική καταστροφή της βλάστησης με σκοπό την αύξηση ή τη διατήρηση της απόδοσης απομάκρυνσης των διαφόρων ρυπαντών, με εξαίρεση το άζωτο και το φωσφόρο, (Meuleman et al, 2003; Luederitz et al, 2001). Η συγκεκριμένη εργασία συνεισφέρει πρωτίστως στη διατήρηση συνθηκών ανεμπόδιστης ελεύθερης ροής κι αποφυγής ροής σε αύλακες (canalization), (Αγγελάκης Α. και Tchobanoglous G., 1995), καθώς και αποφυγής δημιουργίας θυλάκων ανάπτυξης εντόμων (Martin and Eldridge, 1989).

Σχόλιο [g4]: σελ. 111

Σε ότι αφορά την πανίδα που συναντάται στις εγκαταστάσεις FWS, αυτή ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή και την εποχή του χρόνου και μπορούν να συναντηθούν:

- Κατώτεροι οργανισμοί (πρωτόζωα, έντομα, κλπ.)
- Ψάρια
- Αμφίβια κι ερπετά (σαύρες, φίδια, βάτραχοι, χελώνες, κλπ.)
- Πουλιά
- Θηλαστικά (διάφορα είδη, ανάλογα με την περιοχή που βρίσκεται η εγκατάσταση)

Σε γενικές γραμμές πάντως, η ύπαρξη ανώτερης ζωικής πανίδας δεν έχει σημαντική θετική ή αρνητική επίδραση στην απόδοση της εγκατάστασης και περιορίζεται σε στιγμιαίες αυξήσεις της συγκέντρωσης των στερεών λόγω αναταραχής του στρώματος των καθιζάνοντων στον πυθμένα των λεκανών, σε στιγμιαίες αυξήσεις του μικροβιακού φορτίου λόγω περιπτώσεων, ή σε ζημιές στο μηχανολογικό εξοπλισμό.

Εξαίρεση αποτελούν τα έντομα, η ύπαρξη των οποίων μπορεί να επιδράσει αρνητικά στην αποδοχή μιας εγκατάστασης FWS από τους περιοίκους. Για την αντιμετώπιση του σοβαρού αυτού προβλήματος έχουν προταθεί κι εφαρμόζονται διάφορες τεχνικές, όπως: (Αγγελάκης Α. και Tchobanoglous G., 1995; Greenway, 2003; Russell, 1999).

Σχόλιο [g5]: σελ. 138

- Αντιμετώπιση με άλλα είδη πανίδας που χρησιμοποιούν τις προνύμφες ή τα έντομα στην τροφική τους αλυσίδα. Τέτοια είδη είναι τα ψάρια του είδους *Gambusia affinis*, πουλιά, γαρίδες ή καβούρια κλπ.
- Συστήματα ακροφυσίων που ψεκάζουν επεξεργασμένο απόβλητο.
- Αυξομειώσεις της στάθμης του υγρού των λεκανών
- Απομάκρυνση της νεκρής βλάστησης για την αποφυγή δημιουργίας νεκρών θυλάκων ευνοϊκών για την ανάπτυξη των εντόμων.

1.6 ΡΥΠΑΝΤΕΣ

Οι ρυπαντές που συνήθως απαντώνται στα λύματα μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες, ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και τις επιπτώσεις που επιφέρουν στο περιβάλλον, (Παπαιωάννου Δ., 1991).

- Οργανικά υλικά, βιοαποικοδομήσιμα

Πρόκειται για τις ύλες αυτές που μπορούν να χρησιμεύσουν ως τροφή για κάποιο είδος έμβιου οργανισμού. Κατά βάση η προέλευσή τους είναι βιογενής και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της οργανικής ύλης στα λύματα.

- Οργανικά υλικά, μη βιοαποικοδομήσιμα

Περιλαμβάνονται τα τεχνητά υλικά κύρια της χημικής βιομηχανίας αλλά και κάποια βιογενούς προέλευσης (π.χ. τανίνες, λιγνίνες, χουμικά, φαινόλες του κασιόγαρου της ελιάς κλπ.)

- Θρεπτικά υλικά

Οι οργανισμοί για τη ζωή και την ανάπτυξή τους εκτός από την οργανική ύλη, προσλαμβάνουν κι άλατα του φωσφόρου, του θείου, του αζώτου, για να συνθέσουν πρωτεΐνες και πεπτίδια, απαραίτητα για τη δόμηση της βιομάζας τους. Δεδομένης της βιογενούς τους προέλευσης τα αστικά λύματα περιέχουν σε σημαντικές συγκεντρώσεις τα στοιχεία αυτά.

- Τοξικές ουσίες

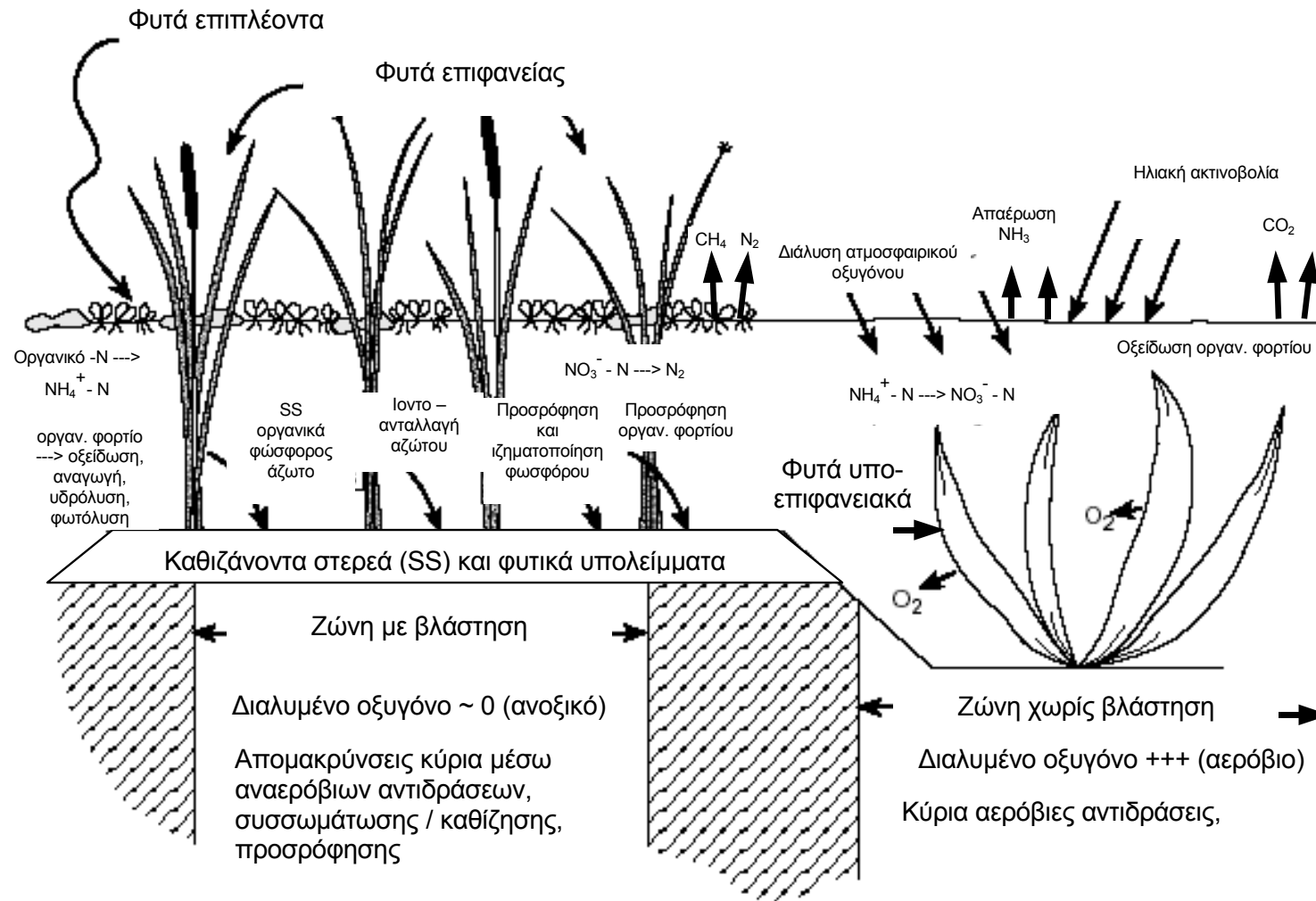
Ουσίες που αναστέλλουν, παρεμποδίζουν ή καταστρέφουν τη ζωή (θειούχα, χρωμικά, αρσενικά, κυανιούχα, φαινόλες, οργανοφωσφορικά, αλογόνα, βαριά μέταλλα).

- Άλλα ανόργανα υλικά

Ουσίες που μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να αποτελέσουν πρόβλημα (χλωριούχο νάτριο κλπ.).

Οι ρυπαντές που συνήθως απαντώνται στα λύματα, μπορεί να παρασύρονται σαν αδιάλυτα στερεά ή να βρίσκονται διαλυμένοι μέσα στο υδατικό ρεύμα.

Συνολικά οι διάφορες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε μια εγκατάσταση FWS, σχετικά με τα αιωρούμενα στερεά, το Οργανικό φορτίο, το άζωτο και το φωσφόρο, παρατίθενται συνοπτικά στο Σχήμα 3.

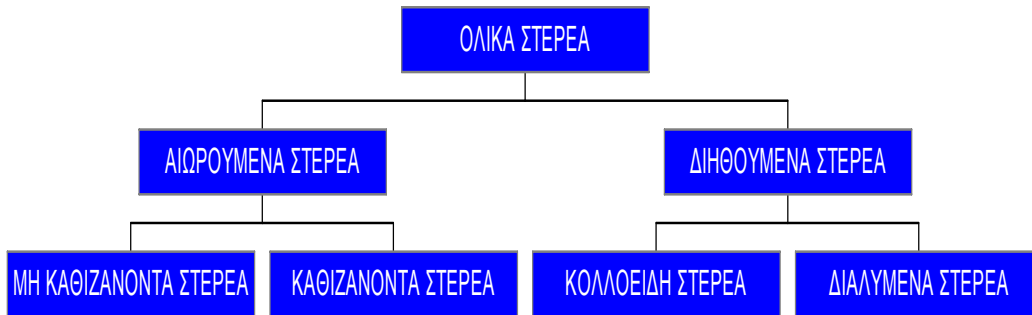


Σχήμα 3: Βασικές διεργασίες που χωρούν στις διαφορετικές ζώνες μιας μονάδας τεχνητού υγρότοπου τύπου FWS

1.6.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ

Τα αιωρούμενα στερεά αποτελούν μια σημαντική παράμετρο για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων. Η ύπαρξή τους μειώνει τη διαύγεια του υδατικού μέσου στο οποίο περιέχονται, εμποδίζοντας παράλληλα τη διείσδυση της ηλιακής ακτινοβολίας που είναι απαραίτητη για τη ζωή του βενθικού οικοσυστήματος και της υποεπιφανειακής χλωρίδας. Αποτέλεσμα των παραπάνω η μείωση της φωτοσύνθεσης και της παραγωγής οξυγόνου στους αποδέκτες που δέχονται απόβλητα επιβαρημένα με αιωρούμενα στερεά.

Μία τυπική κατηγοριοποίηση των στερεών που συναντώνται στα λύματα φαίνεται στο Σχήμα 4, (Λυμπεράτος Γ., 1998):



Σχήμα 4: Κατηγοριοποίηση των στερεών στα λύματα

Σε ότι αφορά τις εγκαταστάσεις FWS ειδικότερα, αυτές απομακρύνουν αλλά και παράγουν αιωρούμενα στερεά. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών στην είσοδο και την έξοδο της εγκατάστασης δεν έχουν την ίδια προέλευση.

Η κύρια μέθοδος απομάκρυνσης στερεών, είναι αυτή της συσσωμάτωσης / καθίζησης κι επιτυγχάνεται σε μικρές αποστάσεις από το σημείο εισροής του αποβλήτου. Τα αιωρούμενα στερεά που «παράγονται» από μια εγκατάσταση FWS, οφείλονται:

- Σε παρασυρμό φυτικών υπολειμμάτων
- Στο σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων
- Στην παραγωγή πλαγκτόν

Οι βασικοί παράγοντες που επιδρούν στη μείωση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών των αποβλήτων που διέρχονται μέσω μιας εγκατάστασης FWS εξαρτώνται από:

- Τα είδη των φυτών που χρησιμοποιούνται
- Τη φυτοκάλυψη της εγκατάστασης
- Τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή
- Την πυκνότητα και τα είδη της πανίδας που ενδημούν στην εγκατάσταση

- Την υδραυλική φόρτιση και το μέσο βάθος του υγρού στις λεκάνες της εγκατάστασης

Σε μια εγκατάσταση FWS, που παραλαμβάνει απόβλητα που έχουν προηγούμενα υποστεί πρωτοβάθμια επεξεργασία (καθίζηση), τα αιωρούμενα στερεά βρίσκονται κοντά στην περιοχή των κολλοειδών. Τα πιο μεγάλα μεγέθους σωματίδια από αυτά, καθιζάνουν στην περιοχή εισόδου, σε αποστάσεις που προσεγγίζονται από το Νόμο του Stokes. Στα πιο μικρά κι ουδέτερα φορτισμένα σωματίδια, επιδρά ο παράγοντας της συσσωμάτωσης σε περιοχές γύρω από τους βλαστούς των φυτών ενώ παράλληλα οι φυτικές επιφάνειες μέσα στο νερό αυξάνουν την επιφάνεια καθίζησης.

Η ύπαρξη μη φυτεμένων (ανοιχτών) περιοχών της λεκάνης επεξεργασίας κοντά στο σημείο εξόδου από την εγκατάσταση συνεισφέρει στην ανάπτυξη αλγών, που παρασύρονται από το απόβλητο προς την έξοδο, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών.

Με βάση τα παραπάνω γίνεται σαφής η επίδραση στην αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών λόγω των ειδών των φυτών που χρησιμοποιούνται και της φυτοκάλυψης μιας εγκατάστασης FWS.

Η επαναιώρηση στερεών λόγω της αξονικής ροής του αποβλήτου είναι αμελητέα. Αντίθετα οι συνήθως χαμηλές ταχύτητες που επικρατούν ευνοούν την καθίζηση των αιρούμενων στερεών. Η κύρια αιτία για την είσοδο στερεών ξανά στο ρεύμα του αποβλήτου είναι:

- η δημιουργία αερίων (O_2 , NO_x , N_2 , CH_4) στο βενθικό περιβάλλον που καθώς διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα παρασύρουν στερεά που έχουν καθιζήσει στον πυθμένα (Kadlec & Knight, 1996). Οι κλιματικές συνθήκες της περιοχής (θερμοκρασία, αέρας), επηρεάζουν την τάση διαφυγής της αερίου ένωσης από την υδατική φάση.
- Οι αναταραχές του πυθμένα που δημιουργούνται από τη δραστηριότητα της πανίδας που ενδημεί στην εγκατάσταση.

Δεν έχει αναφερθεί ανάγκη για απομάκρυνση στερεών από εγκατάσταση FWS λόγω συσσώρευσης, ακόμα και για εγκαταστάσεις που λειτουργούν πάνω από 20 χρόνια (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g6]: σελ. 35

1.6.2 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ

Από πλευράς χημικής σύστασης τα αστικά υγρά απόβλητα είναι υδατικά διαλύματα που περιέχουν αιωρούμενα και διαλυμένα στερεά καθώς και διαλυμένα αέρια. Το 75% των αιωρούμενων και το 40% των διαλυμένων στερεών των αστικών υγρών αποβλήτων είναι οργανικές ενώσεις, κυρίως βιολογικής προέλευσης όπως πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη και έλαια, κι ουρία. Συναντώνται επίσης κι άλλα οργανικά συστατικά που δεν είναι βιολογικής

προέλευσης, όπως απορρυπαντικά, φαινόλες κ.α. που καταλήγουν στα λύματα εξαιτίας της ανθρώπινης χρήσης.

Οι οργανικές ενώσεις που μεταφέρονται με τα λύματα:

- Προκειμένου να οξειδωθούν, μειώνουν το διαλυμένο οξυγόνο του υδάτινου αποδέκτη στον οποίο καταλήγουν, κάτω από το κρίσιμο κατώφλι των 5ppm που απαιτείται για τη διατήρηση της ζωής των ανώτερων οργανισμών του αποδέκτη, π.χ. ψάρια ή αμφίβια. Παράλληλα ευνοείται η υπερβολική ανάπτυξη βακτηριδίων που καταναλώνουν περιττώματα.
- Κάποιες από αυτές, π.χ. φαινόλες, προκαλούν χρόνια τοξικότητα καθιστώντας τον αποδέκτη και τις περιοχές που επηρεάζονται (εδάφη, υπόγειοι υδροφορείς) ακατάλληλους για τα περισσότερα είδη βλάστησης και καλλιεργειών. Σαν αποτέλεσμα, αναπτύσσονται κυτταρικές αλλοιώσεις (μεταλλάξεις) και βιοσυσσώρευση ρυπαντών στα είδη που ενδημούν στα όμορα οικοσυστήματα. Οι διαταραχές αυτές μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στον άνθρωπο.

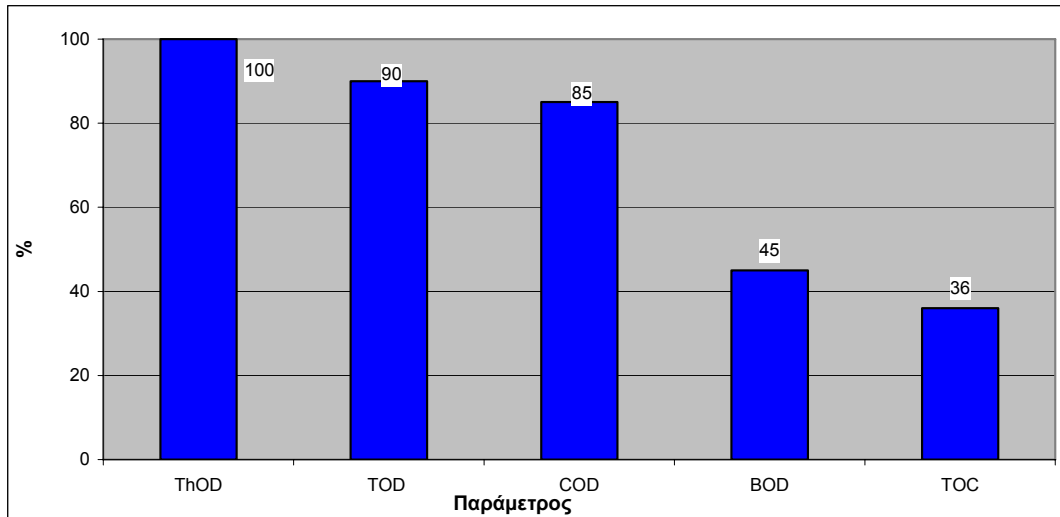
Δεδομένης της δυσκολίας που παρουσιάζει ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης κάθε οργανικής ένωσης χωριστά, προσφεύγουμε σε έμμεσους τρόπους προσδιορισμού της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων, βασιζόμενοι π.χ. στη συνολική απαίτηση σε οξυγόνο για την βιολογική ή χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων που περιέχουν τα απόβλητα. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται με μια από τις ακόλουθες μεθόδους, (Λυμπεράτος Γ., 1998):

- Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΒΑΟ), BOD
- Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ), COD
- Ολικός Οργανικός Ανθρακας (ΟΟΑ), TOC
- Ολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΟΑΟ), TOD
- Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΘΟΑ), ThOD

Η σχέση των παραμέτρων αυτών μεταξύ τους για τα αστικά λύματα και μόνο, δίνεται στο παρακάτω Γράφημα 1 (Μαρκαντωνάτος Γ., 1990).

Σχόλιο [g7]: σελ. 46-47

Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου στην είσοδο και στην έξοδο μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων αντιστοιχούν σε διαφορετικές οργανικές ενώσεις, καθώς κατά μήκος της εγκατάστασης λαμβάνει χώρα ένα σύνολο φυσικών, βιοχημικών και βιολογικών διεργασιών με αποτέλεσμα τη μετατροπή των αρχικών οργανικών μορίων.



Γράφημα 1: Κατά προσέγγιση σχέση παραμέτρων μέτρησης οργανικού φορτίου για τα αστικά λύματα

➤ Φυσικές διεργασίες

Οι φυσικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου σε μια εγκατάσταση FWS εν πολλοίς καθορίζονται από τους ίδιους παράγοντες που επηρεάζουν και την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, σημαντικό ρόλο από τις οποίες έχει η διεργασία της συσσωμάτωσης / καθίζησης, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g8]: σελ. 36

Σημαντική συμβολή στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου στις εγκαταστάσεις FWS έχει κι η διεργασία της προσρόφησης των οργανικών ενώσεων που χωρεί παράλληλα με την εκρόφηση οργανικών ενώσεων σε άλλη μορφή. Η διαδικασία αυτή εξαρτάται από παράγοντες όπως ο συντελεστής οκτανόλης K_{ow} και η διαλυτότητα της οργανικής ένωσης στο νερό, που καθορίζουν το βαθμό και την ταχύτητα προσρόφησης, την αναστρεψιμότητα ή μη, το βαθμό κορεσμού της διεργασίας κλπ. Σε αρκετές περιπτώσεις η διεργασία περιγράφεται από τις ισόθερμες Freundlich.

Τα μέρη μιας εγκατάστασης FWS που επιτελούν τη διεργασία της προσρόφησης είναι τα συστατικά του πυθμένα (χώμα και φυτικά υπολείμματα), καθώς και τα τμήματα εκείνα των φυτών που έρχονται σε επαφή με τα λύματα (ρίζες, βλαστοί, φύλλα).

Η διεργασία της εξαέρωσης (volatization) έχει επίσης συμβολή στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Μέτρο της τάσης διαφυγής των οργανικών ενώσεων προς την αέρια φάση δίνεται από τη σταθερά του Henry, που όσο πιο μεγάλη τιμή έχει τόσο μεγαλύτερη η τάση διαφυγής της ένωσης. Οι εγκαταστάσεις FWS, συνήθως τροφοδοτούνται με λύματα που έχουν

περάσει από πρωτοβάθμια επεξεργασία π.χ. σηπτική δεξαμενή, κατά τη διάρκεια της οποίας το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών πτητικών ενώσεων έχει ήδη διαφύγει προς τον αέρα. Η διεργασία της εξαέρωσης ως εκ τούτου, έχει σημαίνοντα ρόλο μόνο για εκείνες τις οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την επεξεργασία των λυμάτων μέσα στην εγκατάσταση FWS, ως αποτέλεσμα βιοχημικών αντιδράσεων (π.χ. CH₄).

➤ Βιοχημικές / βιολογικές διεργασίες

Πρόκειται για τις αντιδράσεις αυτές, που μετατρέπουν τη χημική σύσταση του οργανικού φορτίου, παρέχοντας τροφή κι ενέργεια για να διατηρηθεί και να αναπαραχθεί η ζωή των οργανισμών που ενδημούν στην εγκατάσταση FWS. Δεδομένου ότι σε τέτοιες εγκαταστάσεις συναντώνται αερόβιες, ανοξικές ή αναερόβιες συνθήκες, κατά περίπτωση διακρίνουμε αντιδράσεις οξειδωσης, αναγωγής, υδρόλυσης και φωτόλυσης, (Schwarzenbach, 1993). Ειδικότερα σε ότι αφορά τις αντιδράσεις φωτόλυσης, απαραίτητη προϋπόθεση για την πρόοδό τους είναι η φωτοτροπική πρόσληψη ενέργειας, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες αντιδράσεις που η ενέργεια παρέχεται χημοτροπικά. Οι προαναφερθείσες κατηγορίες αντιδράσεων αφορούν το σύνολο των διεργασιών αποδόμησης που όπως προαναφέρθηκε περιλαμβάνει «καταστροφή» οργανικής ύλης αλλά και παραγωγή νέας υπό μορφή βιομάζας. Η βιομάζα αυτή όταν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής της παραμένει ως υπόλειμμα στην εγκατάσταση FWS, ακολουθώντας τη ίδια διαδικασία αποσύνθεσης οργανικού φορτίου όπως και για τα νέο-εισερχόμενα λύματα.

Σχόλιο [g9]: σελ. 494-520

Σημαντικότερο ρόλο στη Βιοχημική / βιολογική διαδικασία αποδόμησης του οργανικού φορτίου παίζει το σύνολο των οργανισμών (χλωρίδα και πανίδα) που ενδημεί σε μια εγκατάσταση FWS. Χωρίς την ύπαρξη των οργανισμών αυτών ένα μεγάλο μέρος των αντιδράσεων που προαναφέρθηκαν δε θα μπορούσε να προχωρήσει ή θα ήταν πολύ αργό, (Schwarzenbach, 1993).

Σχόλιο [g10]: σελ. 485-489

Η δράση των ζώντων οργανισμών συνολικά, είναι πολυδιάστατη και συνίσταται μεταξύ άλλων σε:

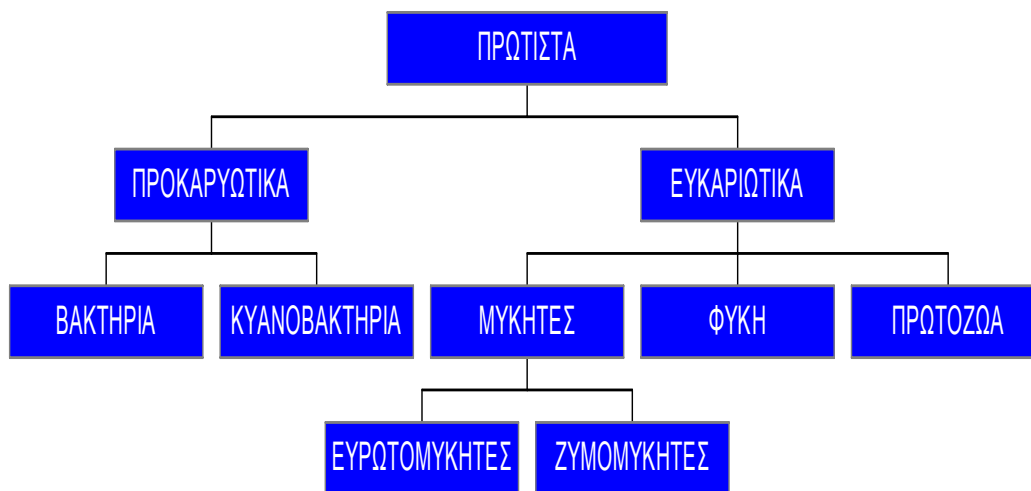
- Αποσύνθεση της οργανικής ύλης
- Παραγωγή και μεταφορά οξυγόνου για τις ανάγκες των αντιδράσεων
- Αποθήκευση ενέργειας
- Προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία
- Παροχή ικανών επιφανειών για την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών και την ανάπτυξη μεμβρανών (biofilms), μέσα στις οποίες αγκυρώνονται οι χρήσιμοι μικροοργανισμοί για την επεξεργασία.
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας της εγκατάστασης FWS

- Δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για την προσέλκυση κι άλλων οργανισμών (δημιουργία οικοσυστήματος)

Η κατηγοριοποίηση των οργανισμών συνολικά, μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους, όπως:

- Ανάλογα με τη θέση των οργανισμών στην τροφική αλυσίδα (παραγωγοί, καταναλωτές, αποσυνθέτες)
- Ανάλογα με το είδος των αντιδράσεων που υποβοηθούν (αερόβιοι, αναερόβιοι, επαμφοτερίζοντες)
- Ανάλογα με τη θέση τους στην εγκατάσταση FWS (βενθικοί, πλαγκτόν, κλπ.)

Σημαντικό υποσύνολο των οργανισμών αποτελούν οι μικροοργανισμοί, συνοπτική κατηγοριοποίηση των οποίων δίνεται στο Σχήμα 5, (Λυμπεράτος Γ., 1998).



Σχήμα 5: Κατηγοριοποίηση των μικροοργανισμών

Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται κύρια υπό μορφή λεπτών μεμβρανών (biofilms) στις εδαφικές επιφάνειες της εγκατάστασης, της φυτικής βλάστησης, ή των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων.

Εξίσου σημαντικό ρόλο με την ύπαρξη των οργανισμών στην βιολογικές / βιοχημικές διεργασίες αποδόμησης οργανικού φορτίου παίζει η ύπαρξη ικανών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου (DO). Γενικά, τα συστήματα επιφανειακής ροής (FWS) σχεδιάζονται να λειτουργούν υπό αερόβιες συνθήκες, με σκοπό να προάγεται η αποδόμηση με αερόβιους μικροοργανισμούς, που είναι πιο ταχεία και πλήρης διεργασία, σε σύγκριση με την αναερόβιο αποδόμηση οργανικών

συστατικών. Για να αποφεύγονται οι αναερόβιες συνθήκες πρέπει η παρεχόμενη οξυγόνωση να υπερκαλύπτει τις ανάγκες σε οξυγόνο των λυμάτων. Περιορίζονται επίσης έτσι, οι ανεπιθύμητες οσμές που προξενεί η αναερόβια αποδόμηση. Μια εξαίρεση βέβαια στην επικράτηση αερόβιων συνθηκών, αποτελούν τα συστήματα απονιτροποίησης που σχεδιάζονται να μεγιστοποιούν την απομάκρυνση του αζώτου. Για το σκοπό αυτό, εφαρμόζονται περιοδικά ανοξικές συνθήκες, με σκοπό την επιτάχυνση της διεργασίας της απονιτροποίησης.

Σε μια εγκατάσταση FWS, το διαλυμένο οξυγόνο παρέχεται μέσω:

- Επιφανειακής διάλυσης ατμοσφαιρικού αέρα, κύρια στις ζώνες χωρίς βλάστηση (ανοιχτές ζώνες)
- Φωτοσύνθεση από τη χλωρίδα της εγκατάστασης κατά τη διάρκεια της ημέρας. Ως εκ τούτου υπάρχουν έντονες διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου κατά τη διάρκεια του εικοσιτετραώρου.
- Μεταφορά μέσω του ριζικού συστήματος των φυτών προς τον πυθμένα, που στις εγκαταστάσεις FWS βρίσκεται κατά βάση υπό αναερόβιες συνθήκες. Οι φυτικοί αυτοί δίοδοι για τη μεταφορά του διαλυμένου οξυγόνου προς τον πυθμένα, έχουν εξελιχθεί από τα υδροχαρή φυτά για να μεταφέρουν ατμοσφαιρικό οξυγόνο στα υποεπιφανειακά τμήματά τους. Οι δίοδοι αυτοί χρησιμεύουν επίσης και για την απομάκρυνση αερίων που παράγει η αποδόμηση του οργανικού φορτίου, προς την ατμόσφαιρα.

Η μέχρι τώρα εμπειρία από την κατασκευή εγκαταστάσεων FWS, έχει δείξει ότι για να επιτευχθούν ικανοποιητικές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου που αφ' ενός θα διατηρήσουν τη ζωή στην εγκατάσταση, αφ' ετέρου θα προωθήσουν τις αντιδράσεις οξειδωσης των οργανικών ενώσεων, απαιτείται η εναλλαγή ζωνών βλάστησης και ζωνών χωρίς βλάστηση (ανοιχτές ζώνες) που προωθούν τη φωτοσύνθεση από τα υποεπιφανειακά φυτά καθώς και την επιφανειακή διάλυση ατμοσφαιρικού οξυγόνου, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g11]: σελ. 39

Σε ότι αφορά τέλος την ταχύτητα αποδόμησης του οργανικού φορτίου σε μια εγκατάσταση FWS, αυτή ποικίλλει ανάλογα με την μορφή που βρίσκεται η οργανική ύλη. Συγκεκριμένα, για το διαλυτό οργανικό φορτίο αναφέρεται χρόνος ημίσειας ζωής της τάξης των 3 ημερών, ενώ ο αντίστοιχος χρόνος για το κλάσμα που βρίσκεται στον πυθμένα της εγκατάστασης και περιέχει την αδιάλυτη φάση, φυτικά υπολείμματα κλπ., είναι 4 μήνες, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g12]: σελ. 41

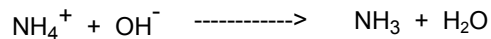
1.6.3 ΑΖΩΤΟ

Στα αστικά λύματα οι κύριες μορφές του αζώτου είναι τα NO_2^- , τα NO_3^- , η NH_3 , το οργανικό άζωτο και το μοριακό άζωτο (N_2). Οι μορφές αυτές του αζώτου, αποτελούν μέρος του κύκλου του στη Φύση.

Με τον όρο «συνολικό άζωτο Kjendahl», ορίζεται το άθροισμα της συγκέντρωσης του οργανικού (περίπου 40%) και του αμμωνιακού αζώτου (περίπου 60%).

Το οργανικό άζωτο βρίσκεται κύρια σε ενώσεις όπως τα πεπτίδια, οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα, η ουρία. Συναντάται τόσο στη διαλυτή όσο και στην αδιάλυτη φάση (αιωρούμενα στερεά).

Το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται σε ισορροπία με τα ιόντα NH_4^+ , κατά την αντίδραση:



Στο συνηθισμένο pH των λυμάτων ($\text{pH} < 7$), περίπου το 99% του αμμωνιακού αζώτου βρίσκεται υπό μορφή NH_4^+ .

Οι υπόλοιπες μορφές του αζώτου είναι διαλυτές.

Η απόρριψη αζώτου στους υδάτινους αποδέκτες (επιφανειακούς ή υπόγειους), αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα, διότι:

- Δημιουργεί ευτροφικές καταστάσεις (υπερανάπτυξη χλωρίδας και πανίδας) που καταναλώνει διαλυμένο οξυγόνο, με αποτέλεσμα την μείωση του περιεχομένου διαλυμένου οξυγόνου και συνακόλουθα τον υποβιβασμό της ποιότητας του υδάτινου αποδέκτη.
- Οι απορριπτόμενες ποσότητες αζώτου, προκειμένου να οξειδωθούν καταναλώνουν το διαλυμένο οξυγόνο των υδάτινων αποδεκτών με αποτέλεσμα την πρόκληση ανοξικών καταστάσεων.
- Υψηλές συγκεντρώσεις NH_3 είναι τοξικές για τους οργανισμούς
- Υψηλές συγκεντρώσεις NO_2^- και NO_3^- , έχουν κατηγορηθεί για αύξηση της πιθανότητας καρκινογένεσης και της νόσου μεθαιμοσφαιρινεμία, αντίστοιχα.

Οι προαναφερθέντες λόγοι επέβαλλαν την ανάγκη μείωσης των συγκεντρώσεων του απορριπτόμενου αζώτου στους υδάτινους αποδέκτες, με επεξεργασία των λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας.

Στις εγκαταστάσεις FWS, η απομάκρυνση του αζώτου γίνεται με φυσικοχημικές και βιοχημικές διεργασίες.

➤ Φυσικοχημικές διεργασίες

Σε αυτές συγκαταλέγονται, (US EPA 625/R-99):

Σχόλιο [g13]: σελ. 42-43

- Η καθίζηση των αιωρούμενων στερεών που όπως προαναφέρθηκε περιέχουν οργανικό άζωτο.
- Η ιοντοανταλλαγή αμμωνιακού αζώτου με συστατικά του πυθμένα της εγκατάστασης (χώμα). Το αμμωνιακό άζωτο προσλαμβάνεται είτε μέσω της διάχυσης διαλυμένου αμμωνιακού αζώτου στον πυθμένα, είτε μετά από την αργή μετατροπή οργανικού αζώτου που καθιζάνει στον πυθμένα σε αμμωνιακό. Η δυνατότητα ιοντοανταλλαγής βέβαια με τα συστατικά του πυθμένα έχει πεπερασμένη χρονική διάρκεια καθώς αφ' ενός τα συστατικά του πυθμένα δεν έχουν τη δυνατότητα αναγέννησης κι αφ' ετέρου μετά από κάποια αρχική περίοδο λειτουργίας, η πρόσβαση στα συστατικά του πυθμένα δυσχεραίνεται, λόγω της επικάλυψης του από φυτικά υπολείμματα.
- Η απαέρωση της NH_3 (stripping), η οποία όμως όπως προαναφέρθηκε στο pH των λυμάτων είναι κύρια στην μορφή NH_4^+ , κι έτσι η συμβολή της διεργασίας της απαέρωσης στην απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα είναι περιορισμένη (<10%), (Αγγελάκης Α. και Tchobanoglous G., 1995). Η όποια απαέρωση της NH_3 χωρεί κύρια στις ζώνες χωρίς βλάστηση λόγω των σχετικά υψηλότερων τιμών του pH, εξ' αιτίας της απορρόφησης του CO_2 , (Reddy et al, 1990; US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g14]: σελ. 18

Σχόλιο [g15]: σελ. 46

➤ Βιοχημικές διεργασίες

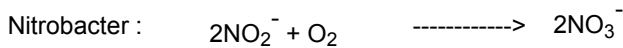
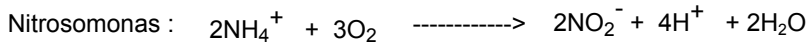
Οι μηχανισμοί που αφορούν την απομάκρυνση του αζώτου εξαρτώνται από τη μορφή παρουσίας του αζώτου. Σε αυτές συγκαταλέγονται:

Η μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό, (αμμωνικοποίηση), που πραγματοποιείται τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες. Η πρόοδος της αντίδρασης εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία, που καθώς αυξάνει προωθεί την υδρόλυση του οργανικού αζώτου.

Τα παραγόμενα ιόντα NH_4^+ :

- είτε απορροφώνται από τα φυτά της εγκατάστασης
- είτε προσλαμβάνονται, όπως προαναφέρθηκε, μέσω της ιοντοανταλλαγής από τα συστατικά του πυθμένα της εγκατάστασης (χώμα)
- είτε μετατρέπονται σε NH_3 , που όπως επίσης προαναφέρθηκε απαερώνεται
- είτε οξειδώνονται προς NO_2^- και NO_3^- , (νιτροποίηση)
- είτε απορρίπτονται στον αποδέκτη με το εξερχόμενο ρεύμα των επεξεργασμένων αποβλήτων.

Η Νιτροποίηση, δηλαδή η οξείδωση της NH_3 σε δύο στάδια, που όπως προαναφέρθηκε είναι στην μορφή NH_4^+ , από δύο διαφορετικές ομάδες βακτηρίων, δίνοντας πρώτα νιτρώδη και εν συνεχεία νιτρικά, κατά το σχήμα (Λυμπεράτος Γ., 1998):

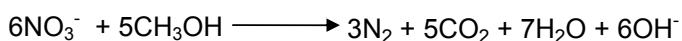


Κι εδώ η πρόοδος της αντίδρασης εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία. Η διαδικασία της νιτροποίησης όμως χωρεί, αφού έχει ήδη απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου. Στις εγκαταστάσεις FWS, η αποδοτική απομάκρυνση του αζώτου προϋποθέτει μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής ή / και συγκομιδή κι απομάκρυνση των φυτών από το σύστημα, (Meuleman et al, 2003; Luederitz et al, 2001).

Τα παραγόμενα ιόντα NO_3^- φέρουν αρνητικό φορτίο και δε συγκρατούνται με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής κι έτσι παραμένουν διαλυμένα στην υδατική φάση προκειμένου:

- είτε να απορροφηθούν από τα φυτά της εγκατάστασης προς παραγωγή νέας βιομάζας. Η διεργασία αυτή συμβαίνει μόνο στην περιοχή ανάπτυξης των ριζών και την περίοδο ενεργού φυτικής βλάστησης.
- είτε να αναχθούν προς N_2 και N_2O και να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα
- είτε να απορριφθούν στον αποδέκτη με το εξερχόμενο ρεύμα των επεξεργασμένων αποβλήτων
- είτε να διαφύγουν στους υπόγειους υδροφορείς, όταν η στεγάνωση της εγκατάστασης FWS δεν είναι ικανοποιητική.

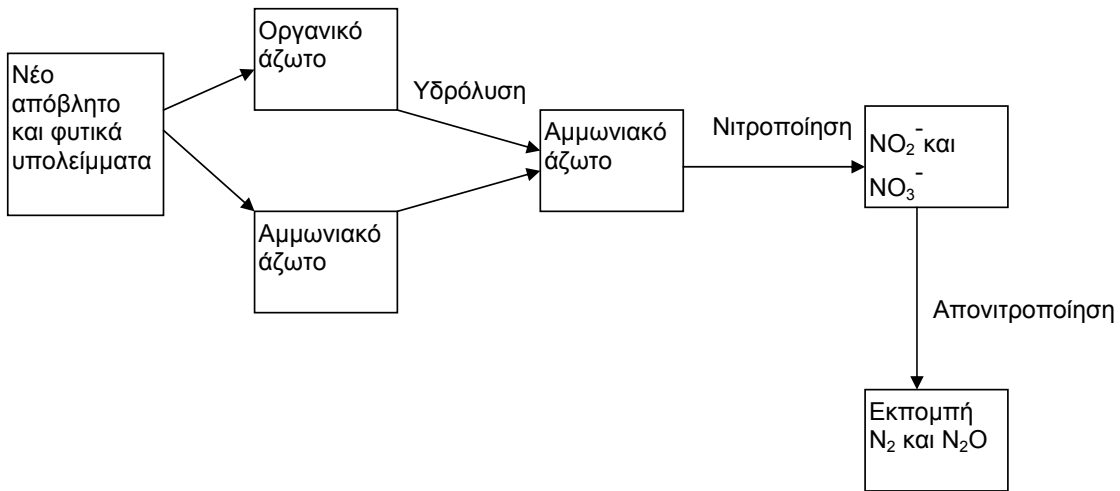
Η Απονιτροποίηση δηλαδή η απομάκρυνση των νιτρικών από φυσικά απαντώμενα βακτήρια (ετεροτροφικά κι επαμφοτερίζοντα), που μπορούν να χρησιμοποιούν τα NO_3^- ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων κατά την αναπνοή τους. Στις εγκαταστάσεις FWS αποτελεί βασικό μηχανισμό απομάκρυνσης του αζώτου. Τα βακτήρια αυτά σε ανοξικές συνθήκες, ανάγουν τα νιτρικά, αποδίδοντας αέριο άζωτο, που απομακρύνεται λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του στις επικρατούσες συνθήκες, κατά το παρακάτω σχήμα, όπου ως πηγή άνθρακα έχει χρησιμοποιηθεί μεθανόλη. (Μαρκαντωνάτος Γ., 1990):



Κι εδώ η πρόοδος της αντίδρασης εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία. Η διαδικασία της απονιτροποίησης λαμβάνει χώρα κύρια στις ζώνες με βλάστηση της εγκατάστασης FWS, δεδομένου ότι εκεί παρέχονται οι κατάλληλες συνθήκες που ευνοούν την πρόοδο της αντίδρασης, δηλαδή χαμηλό διαλυμένο οξυγόνο κι ύπαρξη ικανών συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου που χρησιμεύει ως δότης υδρογόνου – πηγή ενέργειας, (π.χ. φυτικά υπολείμματα στον πυθμένα).

Σχόλιο [g16]: σελ. 410-417

Η πλήρης αλληλουχία των βιοχημικών διεργασιών που χωρούν προκειμένου να απομακρυνθεί το άζωτο από την εγκατάσταση, περιγράφεται στο Σχήμα 6.



Σχήμα 6: Πορεία απομάκρυνσης αζώτου από μια εγκατάσταση FWS, μέσω απονιτροποίησης.

1.6.4 ΦΩΣΦΟΡΟΣ

Στα αστικά λύματα ο φωσφόρος έχει τη μορφή PO_4^{3-} και βρίσκεται τόσο σε αδιάλυτη όσο και σε διαλυτή μορφή (Λυμπεράτος Γ., 1998). Προέρχεται από τις τροφές, τα σωματικά εκκρίματα κι από προϊόντα καθαρισμού. Όταν το σύστημα συλλογής λυμάτων είναι παντοροϊκό, τότε μέσω των όμβριων υδάτων συλλέγονται και μεγάλες ποσότητες φωσφόρου από γεωργικά λιπάσματα. Στις εγκαταστάσεις FWS, η απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται με φυσικοχημικές και βιοχημικές διεργασίες.

➤ Φυσικοχημικές διεργασίες

- Απομάκρυνση του φωσφόρου μέσω της καθίζησης των αιωρούμενων στερεών.
- Προσρόφηση διαλυμένων φωσφορικών από τα εδαφικά συστατικά του πυθμένα της εγκατάστασης FWS, όπως οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου και του αργιλίου, με ενδεχόμενη ιζηματοποίηση ανάλογα με το εδαφικό υπόστρωμα και το pH που επικρατεί, φωσφορικού σιδήρου, ή ασβεστίου ή αργιλίου. Η διεργασία της προσρόφησης είναι αμφίδρομη. Έτσι η διεργασία της εκρόφησης μπορεί να προχωρήσει ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες, όπως η μείωση του pH λόγω αυξημένης βιολογικής δραστηριότητας (νιτροποίηση, σχηματισμός οργανικών οξέων), ή η δημιουργία ανοξικών συνθηκών που διαλυτοποιεί τα προαναφερθέντα ιζήματα. Γενικά, η διεργασία της προσρόφησης για ένα αρχικό χρονικό διάστημα, συνεισφέρει σημαντικά στην απομάκρυνση του φωσφόρου, βαίνει όμως μειούμενη όσο η εγκατάσταση FWS ωριμάζει, (Meuleman et al, 2003; Luederitz et al, 2001).

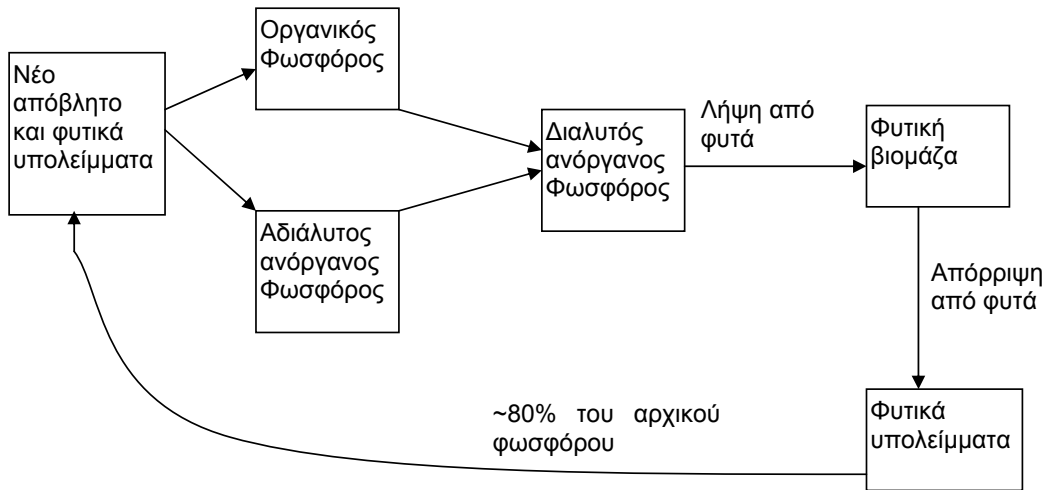
➤ Βιοχημικές διεργασίες

Οι Βιοχημικές διεργασίες αφορούν τη διαλυτή μορφή του φωσφόρου, που είναι αυτή που μπορεί να προσληφθεί από τα φυτά. Η πρόσληψη γίνεται από το ριζικό σύστημα των φυτών, μέσω πόρων των εδαφικών συστατικών του πυθμένα. Η διεργασία αυτή στα εύκρατα κλίματα διακρίνεται από εποχικότητα. Η πρόσληψη πραγματοποιείται την εποχή της ανάπτυξης των φυτών (άνοιξη – καλοκαίρι στο βόρειο ημισφαίριο), ενώ η επιστροφή μέρους του αρχικού φωσφόρου στο σύστημα γίνεται το φθινόπωρο – χειμώνα. Στις εγκαταστάσεις FWS, η αποδοτική απομάκρυνση του φωσφόρου όπως και του αζώτου προϋποθέτει μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής ή / και συγκομιδή κι απομάκρυνση των φυτών από το σύστημα, (Meuleman et al, 2003; Luederitz et al, 2001).

Συνολικά ο κύκλος του φωσφόρου σε μια εγκατάσταση FWS, ακολουθεί τη ροή που περιγράφεται στο Σχήμα 7.

Η υπολειπόμενη ποσότητα (~20% της αρχικής), είναι αυτή που τελικά συγκρατείται δεσμευμένη στον πυθμένα μιας ώριμης εγκατάστασης FWS, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g17]: σελ. 47



Σχήμα 7: Κύκλος του φωσφόρου σε μια εγκατάσταση FWS

1.6.5 ΓΡΑΜΜΙΚΑ ΑΛΚΥΛΟΒΕΝΖΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΑ ΑΛΑΤΑ (LINEAR ALKYL BENZENE SULPHONATES- LAS)

Οι περισσότεροι ρυπαντές που συναντώνται στις συνηθισμένες καθημερινές ανθρώπινες δραστηριότητες είναι οργανικές υδρόφοβες ενώσεις που ακριβώς λόγω της υδροφοβικότητάς τους δε μπορούν να διαλυθούν στο νερό, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν τάση προσκόλλησης σε στερεές επιφάνειες π.χ. λίπη – λάδια.

Η συνεχώς αυξανόμενη άνοδος του βιοτικού επιπέδου στις δυτικές κύρια κοινωνίες κατά τον τελευταίο αιώνα κι οι σύγχρονες καταναλωτικές συνήθειες, οδήγησαν στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων συνθετικών απορρυπαντικών με πολλαπλές εφαρμογές, κυριότερη των οποίων είναι η χρήση τους ως καθαριστικά, προκειμένου να απομακρύνονται αποτελεσματικά οι προαναφερθέντες ρυπαντές. Το παραγωγικό ρεύμα στράφηκε έτσι προς τη σύνθεση επιφανειοδραστικών ουσιών, που αποτελούν την πιο σημαντική ομάδα συστατικών των απορρυπαντικών, με ευρεία χρήση εφαρμογών, (Castillo et al, 2000).

Τα επιφανειοδραστικά είναι χημικές ενώσεις που έχουν την τάση να προσροφώνται στις μη αναμίξιμες διεπιφανειακές περιοχές – τις περιοχές επαφής- μεταξύ δυο μη αναμίξιμων ουσιών, όπως π.χ. λαδιού προσκολλημένου πάνω σε μια στερεή επιφάνεια (Weber et al, 1991).

Κύριο χαρακτηριστικό των επιφανειοδραστικών είναι η αμφίφιλη συμπεριφορά, η ύπαρξη δηλαδή σε αυτά υδρόφιλου κι υδρόφοβου άκρου, με το υδρόφιλο να εμφανίζει και πολικότητα, (Ζέρβας, 2004).

Σχόλιο [g18]: σελ. 15

Τα επιφανειοδραστικά αφ' ενός συνενώνουν το υδρόφοβο άκρο τους με την προσκολλημένη ουσία, αφ' ετέρου διατηρούν τους ισχυρούς δεσμούς του υδρόφιλου άκρου τους με το υδατικό διάλυμα μέσω του οποίου μεταφέρθηκαν. Με τον τρόπο αυτό ασκείται μια ισχυρή δύναμη που τείνει να «τραβήξει» την προσκολλημένη ουσία, μακριά από την επιφάνεια επαφής. Η διπλή αυτή δράση του επιφανειοδραστικού, μειώνει την επιφανειακή τάση της προσκολλημένης ουσίας, με αποτέλεσμα την αποκόλληση και την απομάκρυνσή της με το υδατικό μέσο, (Μαρκουλάκης, 2004).

Σχόλιο [g19]: σελ. 17-18

Τα επιφανειοδραστικά ταξινομούνται ως εξής, (Μαρκουλάκης, 2004):

Σχόλιο [g20]: σελ. 20

- Ανιονικά – με αρνητικά φορτισμένο το υδρόφιλο άκρο τους
- Κατιονικά – με θετικά φορτισμένο το υδρόφιλο άκρο τους
- Μη ιονικά – με όχι πλήρως φορτισμένο το υδρόφιλο άκρο τους
- Αμφοτερικά – με το φορτίο τους να εξαρτάται από το pH του μέσου στο οποίο διαλύονται.

Το ενδιαφέρον για τη μελέτη της τύχης και των επιπτώσεων των επιφανειοδραστικών στο περιβάλλον, πηγάζει από:

- Την ευρεία κατανάλωση που παρουσιάζουν. Υπολογίζεται ότι μόνο για τα απορρυπαντικά χρησιμοποιείται το 50% των LAS, (Scullion et al, 1996). Η ποσότητα αυτή μετά τη χρήση της καταλήγει στους υδάτινους αποδέκτες υποβαθμίζοντας την ποιότητά τους λόγω της κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου.
- Την οικοτοξικότητα που έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζουν στους υδρόβιους οργανισμούς, (Tolls et al, 2000).
- Τη συμβολή τους στο φαινόμενο της διάχυτης ρύπανσης λόγω της χρησιμοποίησής τους ως «μέσου μεταφοράς» από άλλες χημικές ενώσεις (Küchler & Schnaak, 1997), με αποτέλεσμα:
 - Την αύξηση της διασποράς των οργανικών ρυπαντών στο περιβάλλον
 - Την αύξηση της απορρόφησής των οργανικών ρυπαντών από τα φυτά

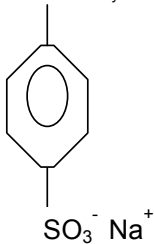
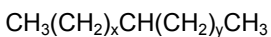
Πιο σημαντικές ανιονικές επιφανειοδραστικές ενώσεις μετά τους σάπωνες είναι τα αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (Linear alkylbenzene Sulphonates - LAS), που χρησιμοποιούνται κύρια στην αγορά των καθαριστικών οικιακής χρήσης κι έχουν μεγάλη γκάμα εφαρμογών (ρούχα, πιάτα, καθαριστικά χεριών κλπ.), (Berna & Cavalli, 1999). Εκτιμάται ότι η ετήσια παγκόσμια κατανάλωση αγγίζει τους 2×10^6 τόνους. (Jensen, 1999). Δευτερευούσης σημασίας είναι η χρήση τους στη βιομηχανία (κλωστούφαντουργία, χαρτοβιομηχανία, χρωματουργία, χημική βιομηχανία κλπ.), καθώς και στη γεωργία.

Τα LAS εμφανίσθηκαν στην αγορά περί τα μέσα της δεκαετίας του 1960, ως οικολογικό υποκατάστατο των ευρέως χρησιμοποιούμενων αλλά δύσκολα βιοαποικοδομούμενων ABS (Alkyl Benzene Sulphonates), (Reiser, 1997), παρέχοντας περιβαλλοντικά οφέλη λόγω της υψηλής αερόβιας βιοδιασπασιμότητας τους, αλλά και οικονομικά και ποιοτικά οφέλη, λόγω της συμβολής τους στην παραγωγή ποιοτικότερων και χαμηλότερου κόστους προϊόντων, (Ζέρβας, 2004).

Σχόλιο [g21]: σελ. 15-16

- Τα πλεονεκτήματα αυτά συνέβαλαν στην ευρύτατη διάδοση των LAS, καθιστώντας τα όμως παράλληλα κι έναν από τους πιο κοινούς ρυπαντές, λόγω των τεράστιων ποσοτήτων που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως.

Η γενική χημική τους δομή είναι:



Όπου: $x + y = n$,

με το n να χαρακτηρίζει τον τύπο του LAS και το βενζολικό δακτύλιο να μη συνδέεται στις ακραίες θέσεις. Τα LAS ως εμπορικό προϊόν είναι ένα σταθερό μίγμα ομολόγων ενώσεων και ισομερών με το n να λαμβάνει τιμές $n = 7,8,9,10$, οπότε

μιλάμε για LAS C₁₀, LAS C₁₁, LAS C₁₂ και LAS C₁₃, αντίστοιχα. (Marcomini and Giger, 1988).

Γενικά αποτελούν μετά νατρίου άλατα του θειικού οξέως. Είναι υδατοδιαλυτές, πολικές, μη πτητικές ενώσεις, με ισχυρά υδρόφοβο (αλκυλοβενζολική αλυσίδα) κι ισχυρά υδρόφιλο τμήμα (σουλφονική ομάδα). Τα διαφορετικά ομόλογα κι ισομερή των LAS, διαφέρουν ως προς την υδροφοβικότητα, την υδροφιλία και τη διαλυτότητα στο νερό, ανάλογα με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και τη θέση του βενζολικού δακτυλίου σε αυτή (Μαρκουλάκης, 2004).

Σχόλιο [g22]: σελ. 25-30

Στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), η απομάκρυνση των LAS από το υδατικό ρεύμα, γίνεται με φυσικοχημικές και βιοχημικές διεργασίες. Σε ότι αφορά την απομάκρυνση των LAS στις εγκαταστάσεις των τεχνητών υγρότοπων υπάρχουν πολύ λίγες σχετικές αναφορές που αφορούν κύρια εγκαταστάσεις SSF, (Huang et al, 2004; Thomas et al, 2003; Billore et al 2002), ενώ για τις εγκαταστάσεις FWS ειδικότερα, στη μέχρι στιγμής διεθνής βιβλιογραφία υπάρχουν μόνο δυο σχετικές σύντομες αναφορές (Barber et al, 2001; Inaba et al, 1992).

➤ Φυσικοχημικές διεργασίες

Σημαντική συμβολή στην απομάκρυνση των LAS όπως και για όλες τις οργανικές ενώσεις στις ΕΕΛ, έχει η διεργασία της προσρόφησης τους στα αιωρούμενα στερεά, ώστε να εγκαταλείψουν το διαλυτό ρεύμα, μέσω της διαδικασίας συσσωμάτωσης / καθίζησης των τελευταίων. Τα προσροφημένα LAS, συνεχίζουν να βιοαποικοδομούνται αλλά με σημαντικά βραδύτερους ρυθμούς απ' ό τι στην υδατική φάση. Αυξημένες συγκεντρώσεις οργανικής ύλης στο προσροφητικό υλικό επιφέρει υψηλότερους ρυθμούς προσρόφησης των LAS, πιθανά λόγω ισχυρότερης έλξης των υδρόφοβων LAS από την οργανική ύλη, (Garcia et al, 2002).

Η διεργασία της προσρόφησης και καθίζησης των LAS με τα στερεά, ευνοείται έντονα από την ύπαρξη αυξημένων συγκεντρώσεων Ca²⁺ και Mg²⁺, (Westall et al, 1999). Ομοίως θετική επίπτωση στην προσρόφηση έχει η μείωση του pH του υδατικού μέσου, προφανώς λόγω σχηματισμού θετικά φορτισμένων επιφανειών πάνω στα στερεά, που αλληλεπιδρούν με το αρνητικά φορτισμένο άκρο των LAS, (Küchler & Schnaak, 1997).

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν την ύπαρξη ποσοτήτων LAS στον αέρα, λόγω παρασυρμού τους από σταγονίδια υγρών με περιεκτικότητα σε LAS, (Μαρκουλάκης, 2004).

Σχόλιο [u23]: σελ. 195-197

➤ Βιοχημικές διεργασίες

Όπως προαναφέρθηκε, η βιοαποικοδόμηση των LAS είναι αερόβια διεργασία και δε χωρεί σε αναερόβιες συνθήκες (Perales et al, 1999b). Η όλη διεργασία χωρεί στα εξής στάδια, (Berna and Cavalli et al, 1999).

- Διάσπαση αλκυλικής αλυσίδας, μέσω ω-οξειδωσης και β-οξειδωσης.

- Απομάκρυνση της σουλφομάδας και σχηματισμός καρβοξυλικών οξέων.
- Αποδόμηση του βενζολικού δακτυλίου

Τα παραγόμενα προϊόντα διάσπασης βιοαποικοδομούνται τελικά προς βιομάζα, CO₂, CH₄, H₂O και ανόργανα άλατα, ολοκληρώνοντας την όλη διεργασία, (Πάντελη, 2003).

Σχόλιο [u24]: σελ. 19

Εκτός από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στην βιοαποικοδόμηση των LAS, επιδρούν κι οι εξής παράγοντες:

- Η μορφή του μορίου LAS, δηλαδή το ομόλογο και το ισομερές που πρόκειται να βιοαποικοδομηθεί. Συγκεκριμένα, τα ομόλογα μεγαλύτερου αριθμού ατόμων άνθρακα βιοαποικοδομούνται ταχύτερα, ενώ όσο η θέση της φαινυλομάδας πλησιάζει το μέσο της αλυσίδας, ο ρυθμός της διάσπασης ελαττώνεται (McEvoy and Giger, 1985).
- Η θερμοκρασία, η αύξηση της οποίας επιδρά θετικά στο ρυθμό της βιοαποικοδόμησης (Terzic et al, 1992)
- Η παρουσία κατιονικών επιφανειοδραστικών, οδηγεί σε σχηματισμό συμπλόκων με τα LAS που προσροφώνται στα ιζήματα περιορίζοντας κι επιβραδύνοντας τη βιολογική διάσπαση των LAS (Scott and Jones, 2000).
- Όμοια, η παρουσία αδιάλυτων αλάτων Ca²⁺ και Mg²⁺ ευνοεί όπως προαναφέρθηκε την καθίζηση των LAS και την απομάκρυνσή τους από το υδατικό ρεύμα, μειώνει όμως τη διαθεσιμότητά τους στους υδάτινους μικροοργανισμούς περιορίζοντας κι επιβραδύνοντας τη βιολογική τους διάσπαση (Verge et al, 2002).
- Η παρουσία άλλων οργανικών ρυπαντών στο σύστημα, ευνοεί τη βιοαποικοδόμηση των LAS, πιθανά λόγω φαινομένων συνέργιας (Allah-Abd and Srorr, 1998).

1.7 Η ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ (ΕΕΛ) ΤΗΣ ΚΟΙΝΟΤΗΤΑΣ ΠΟΜΠΙΑ, ΔΗΜΟΥ ΜΟΙΡΩΝ ΣΤΗ ΜΕΣΣΑΡΑ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ

1.7.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η κοινότητα της Πόμπιας βρίσκεται στο νοτιοδυτικό τμήμα του Νομού Ηρακλείου, στους βόρειους πρόποδες των Αστερουσίων, σε απόσταση 60 χλμ. από την πρωτεύουσα του νομού, αποτελεί Δημοτικό Διαμέρισμα του Δήμου Μοιρών της Μεσσαράς και ανήκει στην επαρχία Κανιουργίου.

Η Πόμπια, σύμφωνα με την επικρατέστερη άποψη, πήρε το όνομά της από την αρχαία πόλη Βιβοίη που ευρήματά της βρίσκονται βόρεια της σημερινής κοινότητας. Στεγάζει Γυμνάσιο-Λύκειο που καλύπτει τις ανάγκες της περιοχής, παιδικό σταθμό, νηπιαγωγείο, δημοτικό σχολείο, ιατρείο, το ίδρυμα του ΠΙΚΠΑ για παιδιά με ειδικές ανάγκες, ταχυδρομείο, ελαιουργεία, μονάδα παραγωγής μπετόν. Η οικονομία της περιοχής στηρίζεται στην αγροτική παραγωγή, κυρίως

ελιάς, αμπελιών και πρώιμων κηπευτικών σε θερμοκήπια, όπου ο αναδασμός μεγιστοποίησε τον κλήρο. Από πλευράς ζωικού κεφαλαίου η περιοχή δεν παρουσιάζει υψηλά ποσοστά εκτροφής.

Ο πληθυσμός ανέρχεται στους 1000 μόνιμους κατοίκους με αυξητική τάση. Το Δημοτικό Διαμέρισμα της Πόμπιας διαθέτει αποχετευτικό δίκτυο που καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της Κοινότητας. Πριν την απόφαση για κατασκευή Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), το αποχετευτικό δίκτυο κατέληγε ανεξέλεγκτα επιφανειακά, σε ρέμα βόρεια της Κοινότητας, 100 περίπου μέτρα από το τελευταίο σπίτι, όπου λόγω των μεγάλων υπόγειων διαστρώσεων περατών αποθέσεων μολύνονταν τα υπόγεια υδροφόρα στρώματα και κατ' επέκταση το πόσιμο νερό της περιοχής. Εκτός αυτού δημιουργούνταν αισθητικά προβλήματα (δυσοσμίες, κουνούπια) και ειδικά τη θερινή περίοδο τα στάσιμα λύματα ήταν σοβαρή όχληση και υγειονομικό πρόβλημα για τους κατοίκους, (Ο.ΑΝ.Α.Κ., 1997).

Η εγκατάσταση τέθηκε σε λειτουργία το καλοκαίρι του 1999 κι από τότε δεν έχει πάψει να λειτουργεί, παρ' ότι οι αρμόδιοι φορείς που εμπλέκονται στη λειτουργία της, αφιερώνουν ελάχιστο χρόνο για παρακολούθηση και λειτουργία.

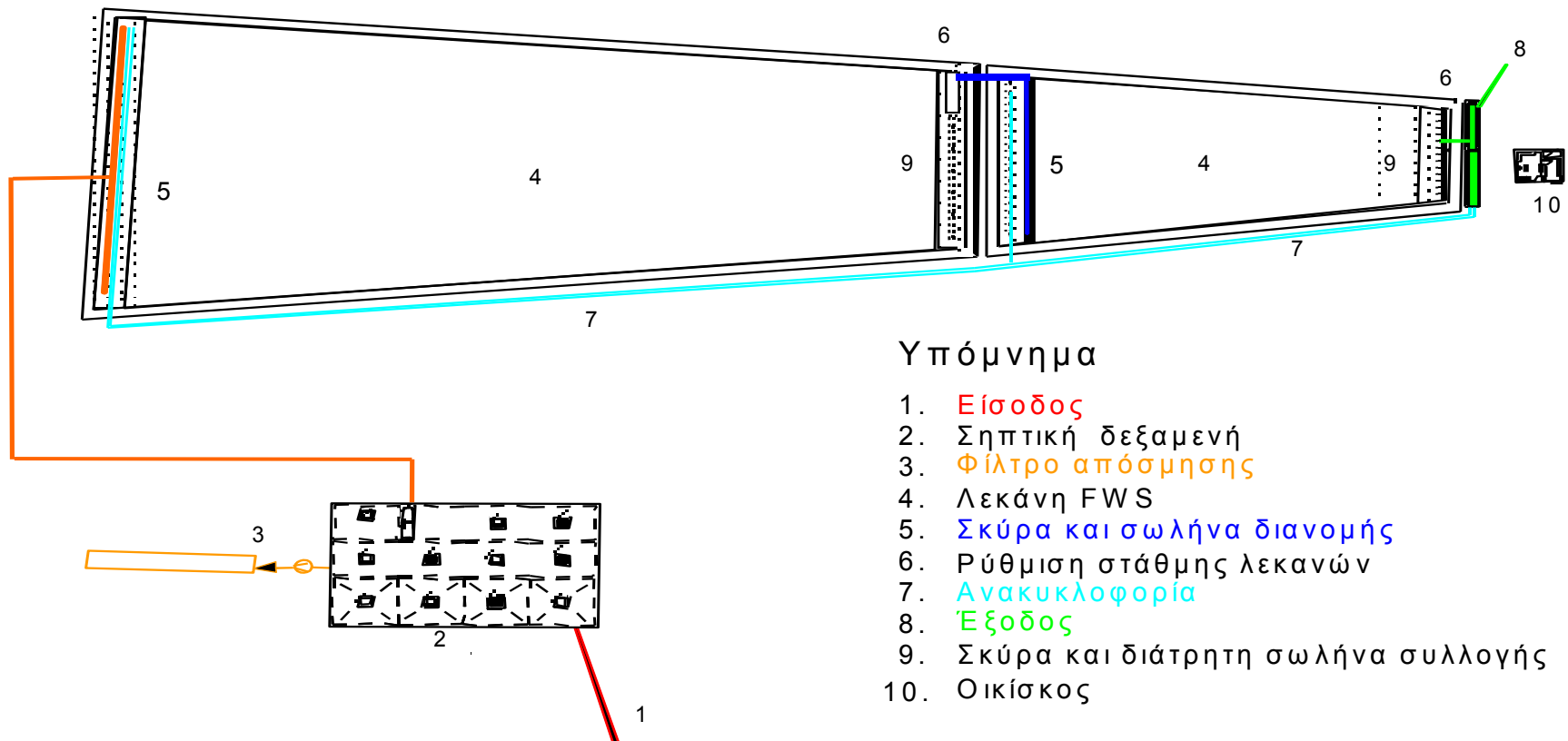
1.7.2 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ

Η ΕΕΛ περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια επεξεργασίας:

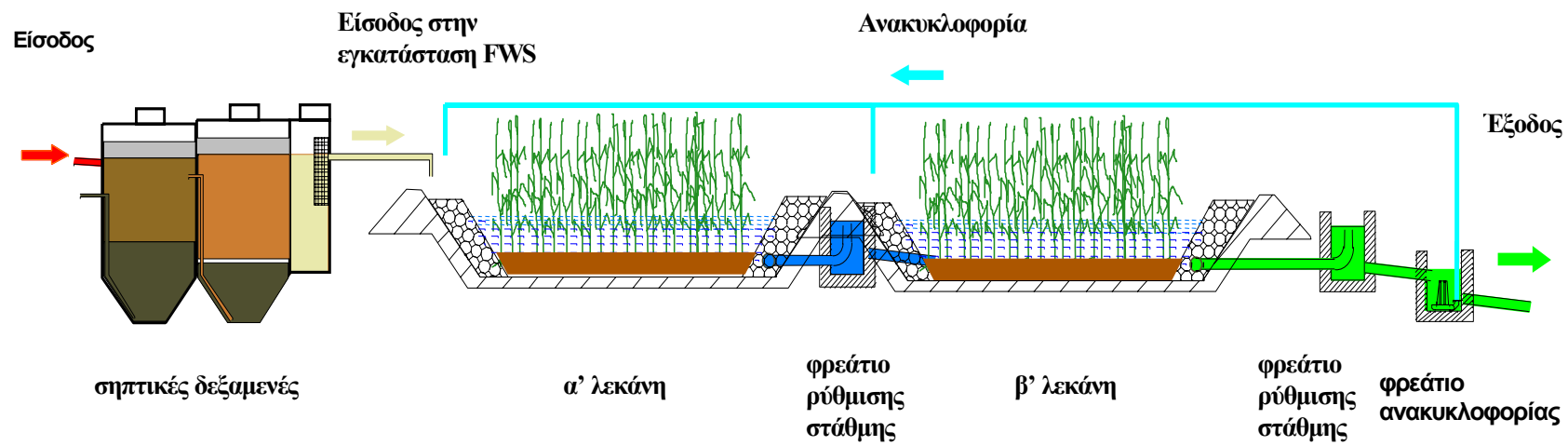
- Φρεάτιο εισόδου, στο οποίο καταλήγει ο κεντρικός αποχετευτικός αγωγός, ο οποίος λειτουργεί με βαρύτητα.
- Φρεάτιο εσχарισμού, όπου έχει τοποθετηθεί χοντρή ανοξειδωτή σχάρα (ευθύγραμμη με κλίση 60 μοίρες ως προς το οριζόντιο επίπεδο). Τα διάκενα των ράβδων είναι 40 mm, ώστε να συγκρατούνται τα χονδρά στερεά, ξύλα, πλαστικά κ.λ.π., που θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα στα επόμενα στάδια.
- Σηπτική δεξαμενή που λειτουργεί ως συγκρότημα λιποσυλλέκτη, προκαθίζησης και βιοσταθεροποίησης λασπών συνδεδεμένη με σύστημα απόσμησης οσμαερίων μέσα από φίλτρο compost. Στην τύπου μαιάνδρου δεξαμενή συγκρατούνται τα λίπη, τα χονδρά στερεά που διέφυγαν από τη σχάρα και μέρος των καθιζάνοντων στερεών με αποτέλεσμα τη μείωση των φορτίων που καταλήγουν στην εγκατάσταση FWS.
- Δυο δεξαμενές υγρότοπων FWS (α' και β' λεκάνη), συνολικής επιφάνειας 5,5 στρεμμάτων.
- Φρεάτιο ανακυκλοφορίας. Η εκροή από την εγκατάσταση μέσω διάτρητης σωλήνας συλλογής οδηγείται σε ειδικό φρεάτιο όπου έχουν τοποθετηθεί δύο αντλίες (η μία εφεδρική) για επανακυκλοφορία της εκροής, σε ποσοστό 200% της παροχής εισόδου. Το μεγαλύτερο μέρος της ροής παροχετεύεται στην είσοδο της εγκατάστασης (λεκάνη α'), ενώ το υπόλοιπο παροχετεύεται στη λεκάνη β'. Με την αντλία αυτή γίνεται και καταιονισμός για τον προληπτικό & αποτελεσματικό έλεγχο των κουνουπιών. Η ανακυκλοφορία συνεισφέρει:

- στη διασφάλιση ελεύθερης και ομοιόμορφης ροής και στην αποφυγή δημιουργίας βουλωμάτων και “καναλιών” διέλευσης των λυμάτων (canalization)
 - στην άμβλυση των διαφοροποιήσεων (ομογενοποίηση) των συγκεντρώσεων φορτίου (οργανικού, στερεών υδραυλικού, κ.λ.π.)
- Διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων. Αυτή τη στιγμή τα επεξεργασμένα λύματα διατίθενται σε παρακείμενο ρέμα που το καλοκαίρι ανάντη της εγκατάστασης είναι ξερό, ενώ το χειμώνα έχει ικανοποιητική ροή.

Τυπικά σχέδια (κάτοψη και μηκοτομή) της εγκατάστασης, παρατίθεται στα Σχήματα 8 και 9, ενώ χαρακτηριστικές φωτογραφίες τμημάτων της εγκατάστασης παρατίθενται στο παράρτημα II.



Σχήμα 8: Κάτοψη Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της Πόμπιας



Σχήμα 9: Μηκοτομή Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της Πόμπιας

1.7.3 ΣΗΠΤΙΚΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ

Οι σηπτικές δεξαμενές χρησιμοποιούνται πολλούς αιώνες σαν προεπεξεργασία των αστικών λυμάτων. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει σημαντικές βελτιώσεις στο σχεδιασμό και την κατασκευή τους. Μια από τις βελτιώσεις που έχει εφαρμοστεί και στη συγκεκριμένη εγκατάσταση, είναι η τοποθέτηση πλαστικών κόσκινων εκροής (screen vaults) στη διάταξη εξόδου, που συγκρατούν τυχόν στερεά ή λίπη που διέφυγαν από τη σηπτική δεξαμενή (Σχήμα 10). Τα φίλτρα αυτά απαιτείται να καθαρίζονται σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Ο σκοπός που εξυπηρετούν οι σηπτικές δεξαμενές είναι η αφαίρεση μέρους των καθιζάνοντων στερεών και επιπλεόντων υλικών (αφρού, λιπών - ελαίων) ώστε:

- Η εκροή τους να μην δημιουργήσει προβλήματα βουλωμάτων (εμφράξεων) στα επόμενα στάδια επεξεργασίας και διάθεσης των λυμάτων
- Να ελαττωθούν τα φορτία των επόμενων σταδίων
- Να αυξηθούν οι αποδόσεις των επόμενων σταδίων, λόγω απομάκρυνσης του δύσκολα αποικοδομήσιμου μέρους των αποβλήτων (λίπη, στερεά, κλπ.)

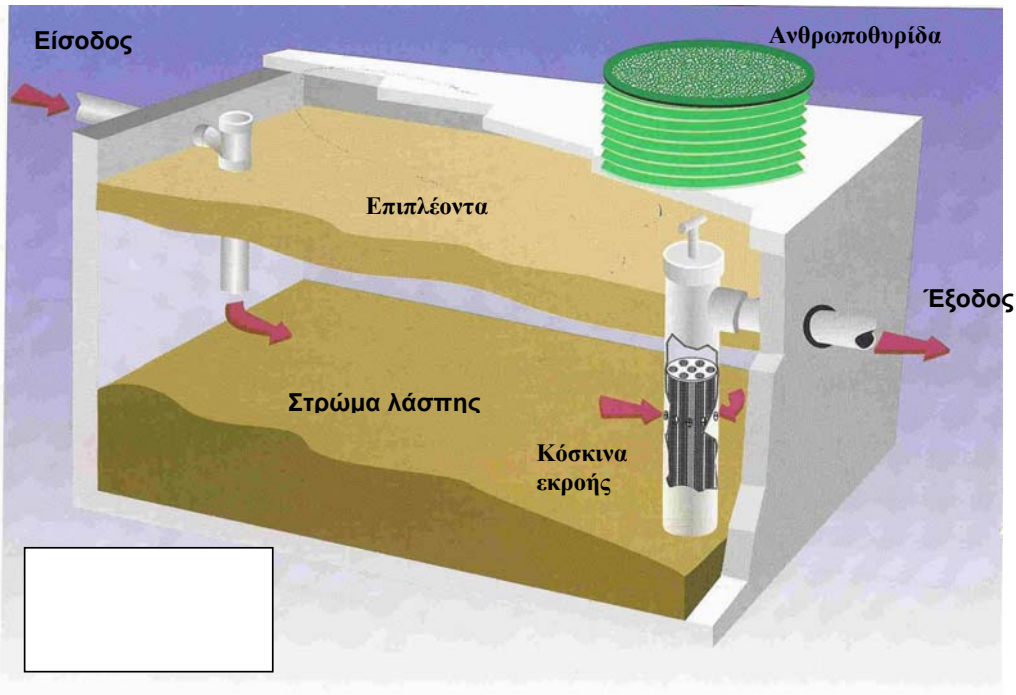
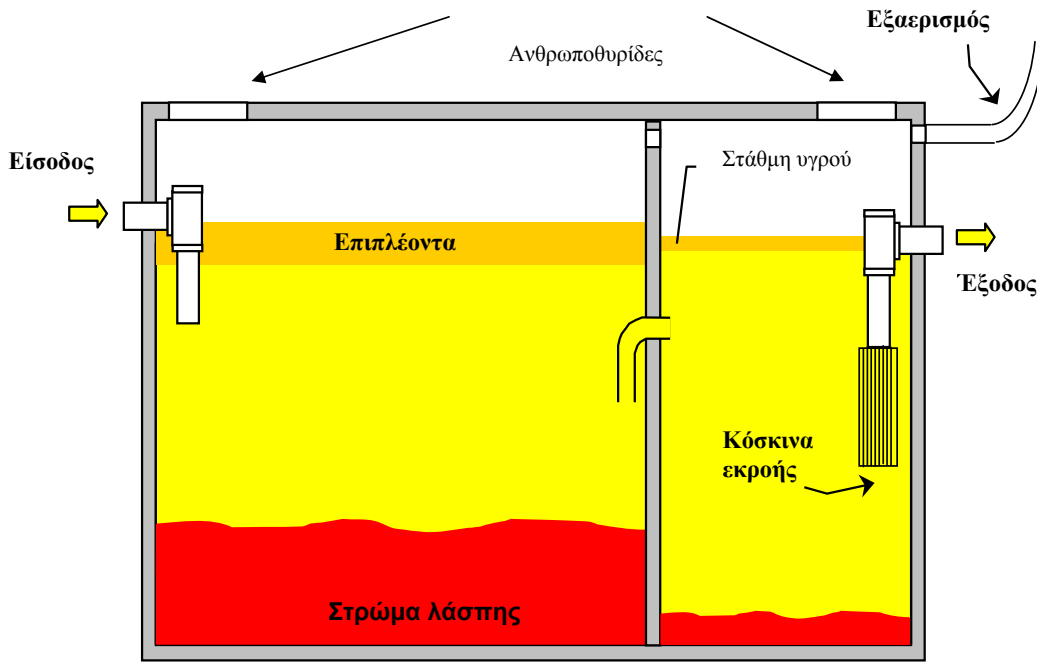
Στις δεξαμενές αυτές, καθιζάνει μέρος των καθιζάνοντων στερεών και ταυτόχρονα γίνεται αναερόβια χώνευση της λάσπης στον πυθμένα, οπότε οι δεξαμενές σχεδιάζονται έτσι ώστε να καλύπτεται αυτή η διπλή απαίτηση. Τα λύματα ενώ απαλλάσσονται από μέρος των καθιζάνοντων στερεών εμπλουτίζονται ταυτόχρονα με τα δύσσομα αέρια της αναερόβιας χώνευσης (NH_3 , CH_4 , H_2S) και για αυτό οι σηπτικές δεξαμενές πρέπει να αερίζονται καλά, (Μαρκαντωνάτος Γ., 1990).

Σχόλιο [u25]: σελ. 93

Η Σηπτική δεξαμενή συνήθιζεται να κατασκευάζεται διθάλαμη ή τριθάλαμη διότι έτσι έχουμε καλύτερη ασφάλεια στην παγίδευση - συγκράτηση και των επιπλεόντων και των λασπών, ιδιαίτερα μάλιστα σε περιόδους που έχουμε μεγαλύτερες φορτίσεις ή ανατάραξη, λόγω μεγάλων ρυθμών παραγωγής αερίων χώνευσης (π.χ. το θέρος).

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των σηπτικών δεξαμενών είναι:

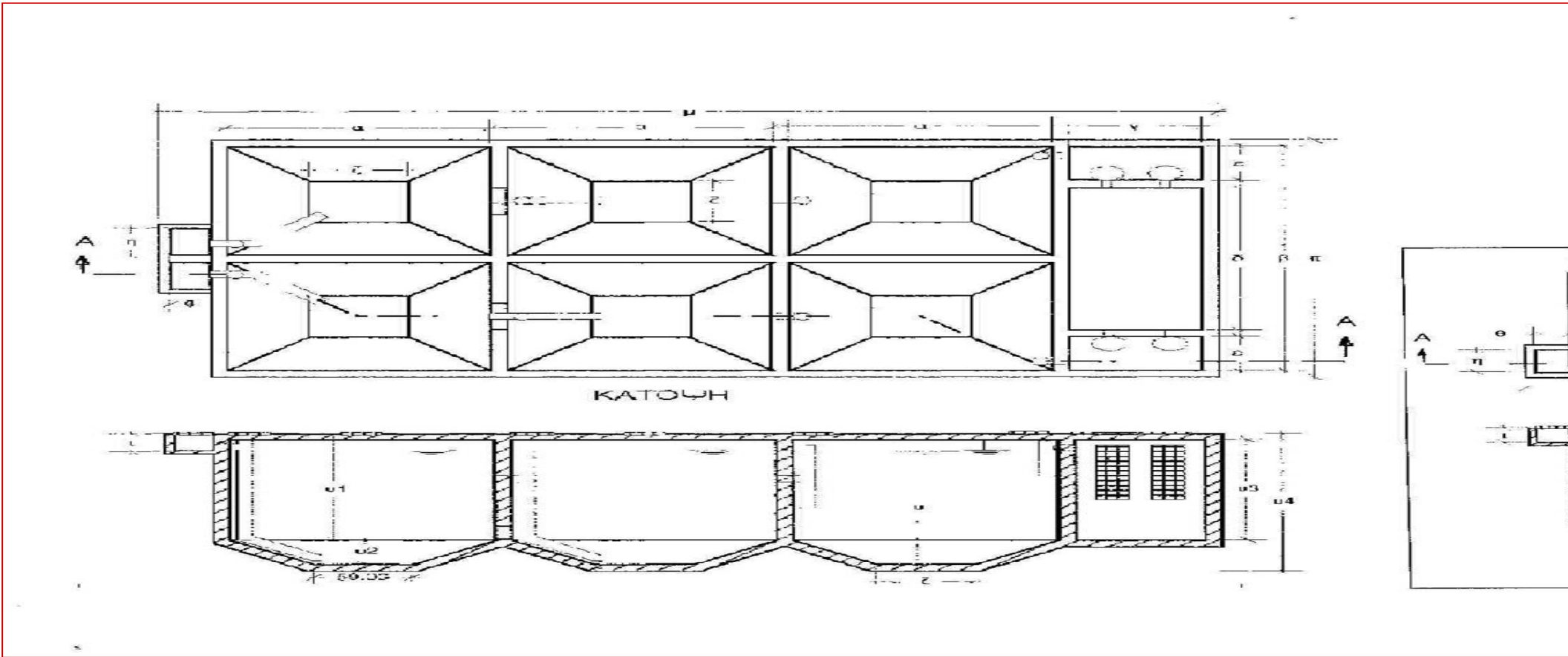
- γεωμετρία (σχήμα, διαστάσεις, σχέση μήκους-πλάτους- βάρους -κλπ).
- υδραυλικές φορτίσεις (μεγάλη υπερφόρτιση μπορεί να μειώσει την απόδοση καθίζησης ή επίπλευσης)
- διαμορφώσεις εισόδου-εξόδου
- αριθμός θαλάμων
- θερμοκρασία περιβάλλοντος & λυμάτων
- τρόπος λειτουργίας & συντήρησης



Σχήμα 10: Τυπική διάταξη μονοθάλαμης σηπτικής δεξαμενής, εφοδιασμένης με κόσκινα εκροής (screen vaults).

Το συγκρότημα των σηπτικών δεξαμενών της Πόμπιας έχει σχήμα ορθογωνικό, η κίνηση των λυμάτων μέσα σε αυτές είναι σχήματος μαιάνδρου, ο συνολικός ωφέλιμος όγκος τους είναι 300 m³ και η γενική διάταξή τους φαίνεται στο Σχήμα 11.

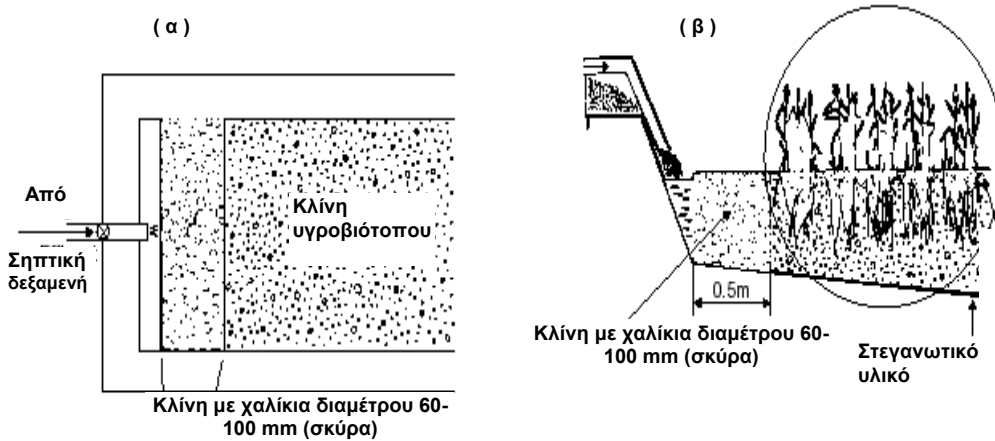
Σε ότι αφορά την μονάδα απόσμησης των σηπτικών δεξαμενών, αυτή αποτελείται από εξαεριστήρα παροχής 300 m³/h, που αναρροφά τα παραγόμενα οσμάερια και με σωληνώσεις τα οδηγεί σε ειδικό βιόφιλτρο με πληρωτικό υλικό από μείγμα κλαριών και compost, που κατακρατούν το μεγαλύτερο μέρος των οσμαερίων.



Σχήμα 11: Γενική διάταξη των σηπτικών δεξαμενών της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της Πόμπιας

1.7.4 Υγρότοπος FWS

Οι δεξαμενές της εγκατάστασης έχουν κατασκευαστεί με εκσκαφή – δημιουργία αναχώματος, συμπίεση του εδάφους, τοποθέτηση πλαστικής γεωμεμβράνης από PE. Μετά την τοποθέτηση των δικτύων αγωγών μεταφοράς, διανομής και συλλογής των λυμάτων έχει τοποθετηθεί πληρωτικό υλικό (αμμοχάλικο), πάνω του έχει τοποθετηθεί η φυτική γη στην οποία έχει γίνει η φύτευση των φυτών. Στα ανάντη άκρο κάθε λεκάνης έχουν τοποθετηθεί σκύρα (χονδρό χαλίκι) πάνω στη στρώση φύτευσης και σε τραπεζοειδή διατομή, με τη μεγάλη βάση κάτω, Σχήμα 12.



Σχήμα 12: Τυπική διάταξη εισόδου υγροβιότοπου (α) κάτοψη και (β) τομή

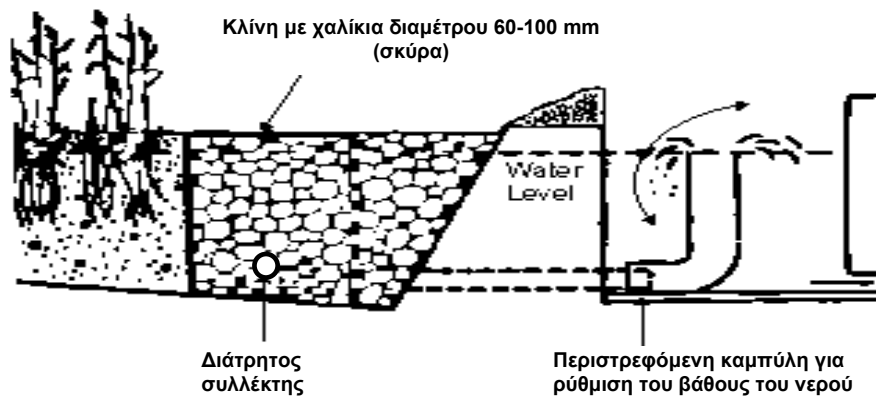
Πάνω στα σκύρα στην α' λεκάνη έχουν τοποθετηθεί 2 διάτρητοι αγωγοί πολυαιθυλενίου (PE), ο ένας διανέμει τα λύματα με φυσική ροή από τη σηπτική δεξαμενή ενώ ο άλλος παροχετεύει την ανακυκλοφορία. Αντίστοιχα στα σκύρα στην β' λεκάνη υπάρχει μόνο ένας αγωγός για την παροχέτευση της ανακυκλοφορίας. Τα σκύρα βοηθούν στην εξομάλυνση - διασπορά της ροής και στον αερισμό των λυμάτων από τον ατμοσφαιρικό αέρα, λόγω της μεγάλης επιφάνειας επαφής που διαθέτουν.

Στο τέλος κάθε λεκάνης υπάρχει επίσης όμοια στρώση με σκύρα και τα φρεάτια ανακυκλοφορίας και ρύθμισης στάθμης, όπου καταλήγουν τα επεξεργασμένα λύματα, Σχήμα 13.

Το συνολικό βάθος των λεκανών (σε σχέση με το περιμετρικό φυσικό έδαφος) είναι περίπου 2m.

Οι ποικιλίες των φυτών που έχουν επιλεγεί στη συγκεκριμένη εγκατάσταση, είναι κατά κύριο λόγο καλάμια *Phragmites australis* και *Arundo donax*, Σχήματα 14 και 15, φυτά που συναντώνται ευρέως στην Κρήτη και έχουν δοκιμαστεί με μεγάλη επιτυχία για επεξεργασία οικιακών λυμάτων και αποβλήτων, σε παρόμοια κλιματολογικά δεδομένα (στις νότιες πολιτείες

των ΗΠΑ, τη Μεσόγειο, την Αυστραλία κλπ., (Havens et al, 1997; Mandi et al, 1996, Hill & Rogers, 1996; Tanner et al, 1995; US EPA 625/R-99)



Σχήμα 13: Τυπική διατομή διάταξης εξόδου υγροβιότοπου (τομή).

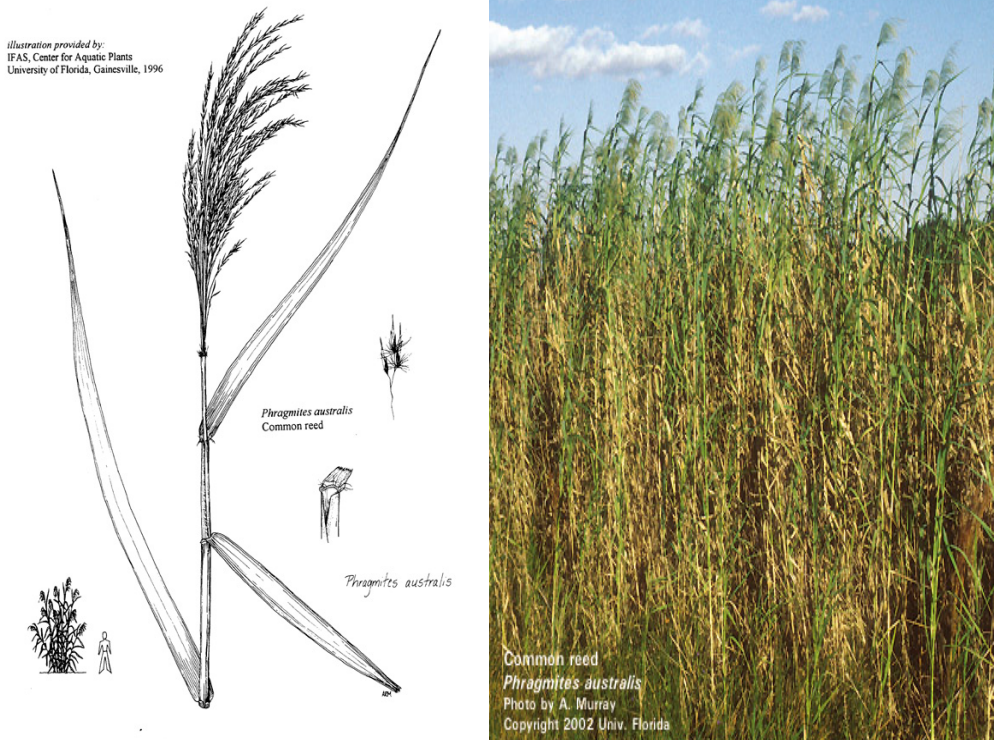
provided by:
ter for Aquatic Plants
of Florida, Gainesville, 1996.



Σχήμα 14: Καλάμια *Arundo donax* (giant reed)

Για λόγους καλύτερης λειτουργίας και καλύτερης δυνατής προσαρμογής στο διατιθέμενο γήπεδο, η εγκατάσταση αποτελείται από 2 λεκάνες που λειτουργούν σε σειρά. Το βάθος του νερού ανέρχεται σε 20-50 εκατοστά (ανάλογα με τη ζώνη της εγκατάστασης FWS), με δυνατότητες αυξομείωσης της στάθμης για μικρότερες ή μεγαλύτερες παροχές. Η ρύθμιση επιτυγχάνεται στα ειδικά φρεάτια ρύθμισης στο κατάντη άκρο κάθε λεκάνης. Σε κάθε τέτοιο φρεάτιο υπάρχει καμπύλη κινούμενη, (μεταβλητής γωνίας σε σχέση με την κατακόρυφο) που δίνει την δυνατότητα ρύθμισης της στάθμης υγρού στην αντίστοιχη λεκάνη ώστε να επιτυγχάνεται το επιθυμητό βάθος υγρού πάνω από το υπόστρωμα φύτευσης.

Οι λεκάνες έχουν τραπεζοειδή κάτοψη. Η μεγαλύτερη (πρώτη στη σειρά), είναι εμβαδού 4300 m² και η μικρότερη 1200 m². Σε κάθε λεκάνη υπάρχει το κυρίως τμήμα που είναι φυτεμένο (ζώνες με βλάστηση) και ένα τμήμα στο τέλος που είναι χωρίς βλάστηση (ζώνες χωρίς βλάστηση). Η χωρίς βλάστηση ζώνη καταλαμβάνει χονδρικά περίπου το 10-20% της συνολικής επιφανείας της κάθε λεκάνης. Περιμετρικά των λεκανών της εγκατάστασης FWS, έχει κατασκευαστεί περιμετρικός χωματόδρομος.



Σχήμα 15: Καλάμια Phragmites australis (common reed)

Οι παράμετροι που έχουν ληφθεί υπ' όψιν για το σχεδιασμό της εγκατάστασης είναι:

- Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής
- Το βάθος της λεκάνης
- Η γεωμετρία (επιφάνεια, πλάτος και μήκος) του υγρότοπου
- Ο ρυθμός φόρτισης οργανικού φορτίου
- Ο ρυθμός υδραυλικής φόρτισης

Οι παράμετροι λειτουργίας της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων της Πόμπιας μετά τα 3 πρώτα χρόνια λειτουργίας ήταν, (Dialynas G., et al, 2002):

- Εξυπηρετούμενος πληθυσμός: 1200 p.e.
- Μέση ημερήσια παροχή (καλοκαιρινοί μήνες): 216 m³/d
- Μέση ημερήσια παροχή (μη καλοκαιρινοί μήνες): 144 m³/d
- Συνολικός χρόνος παραμονής τους καλοκαιρινούς μήνες: περίπου 8 ημέρες
- Συνολικός χρόνος παραμονής τους μη καλοκαιρινούς μήνες: περίπου 10 ημέρες
- Θερμοκρασία λυμάτων, t=10°C το χειμώνα και t=22°C, το καλοκαίρι.

1.8 ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

- Βασικός στόχος της παρούσας διατριβής, είναι η συνολική αξιολόγηση της λειτουργίας μιας εγκατάστασης τεχνητού υγρότοπου FWS, σε ώριμη κατάσταση λειτουργίας, μέσα από την παρακολούθηση επιλεγμένων ποιοτικών χαρακτηριστικών.
- Προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών, οργανικού φορτίου (TOC και COD), ιόντων NH₄⁺, NO₃⁻ και PO₄³⁻, στα επιμέρους στάδια επεξεργασίας της εγκατάστασης, προκειμένου να αξιολογηθεί η συνεισφορά του καθενός σταδίου επεξεργασίας στη συνολική αποτελεσματικότητα της εγκατάστασης, για την κάθε μετρούμενη παράμετρο.
- Προσδιορίζεται ποσοτικά η συνολική συγκέντρωση των LAS στα διάφορα στάδια επεξεργασίας της εγκατάστασης. Προσδιορίζεται επίσης ποσοτικά η συγκέντρωση καθενός από τα ομόλογα C₁₀, C₁₁, C₁₂ και C₁₃, τόσο τα προσροφημένα στα αιωρούμενα στερεά, όσο κι αυτά που βρίσκονται στη διαλυτή φάση, προκειμένου να διερευνηθεί η συμπεριφορά των LAS ως προς τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα στην εγκατάσταση.
- Προσδιορίζεται ποσοτικά η συνολική συγκέντρωση των LAS καθώς και των ομολόγων τους σε δομικά στοιχεία της εγκατάστασης FWS (χώμα, φυτά) και οι συγκεντρώσεις συσχετίζονται με αυτές του υδατικού ρεύματος, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την τελική τύχη των LAS που επεξεργάζονται από μια εγκατάσταση FWS. Επιχειρείται παράλληλα η κατάρτιση ενός βασικού ισοζυγίου μάζας.

- Συγκρίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων, με αντίστοιχα αποτελέσματα της ΕΕΛ Ηρακλείου, προκειμένου να εξαχθούν κάποια αδρομερή συμπεράσματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα των διαφορετικών τεχνικών επεξεργασίας (εντατικές –εκτατικές).
- Μελετάται και συγκρίνεται η λειτουργία της εγκατάστασης FWS σε δυο διαφορετικές εποχές (καλοκαίρι και φθινόπωρο), προκειμένου να εκτιμηθεί η συνεισφορά του κλιματικού παράγοντα και της φόρτισης στην αποτελεσματικότητα της εγκατάστασης.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΙ ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Η δειγματοληψία σχεδιάστηκε με τα εξής κριτήρια:

- 1.Τη διασφάλιση της το δυνατόν μεγαλύτερης αντιπροσωπευτικότητας των λαμβανόμενων δειγμάτων.
- 2.Τη διερεύνηση της επίδρασης του κλιματικού παράγοντα, τόσο στη σύσταση του εισερχομένου αποβλήτου (φόρτιση, αποδόμηση μέσα στους αποχετευτικούς αγωγούς), όσο και στην απόδοση επεξεργασίας της εγκατάστασης FWS.
- 3.Τη δυνατότητα αξιολόγησης της απόδοσης των ενδιάμεσων σταδίων της εγκατάστασης επεξεργασίας.
- 4.Τις εκτιμώμενες συγκεντρώσεις των μετρούμενων παραμέτρων στα διάφορα στάδια της εγκατάστασης επεξεργασίας, σε συνάρτηση με τα όρια και την ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων, προκειμένου να καθοριστούν οι απαιτούμενες ποσότητες δειγμάτων ανάλογα και με το σχετικό πρωτόκολλο ανάλυσης, για καθεμία από τις μετρούμενες παραμέτρους.
- 5.Την απαίτηση για διατήρηση των ποσοτικών και ποιοτικών παραμέτρων των δειγμάτων που θα μετρηθούν, τόσο κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, όσο και κατά τη διάρκεια της μεταφοράς κι αποθήκευσης στο εργαστήριο, μέχρι να ολοκληρωθούν οι αναλύσεις.

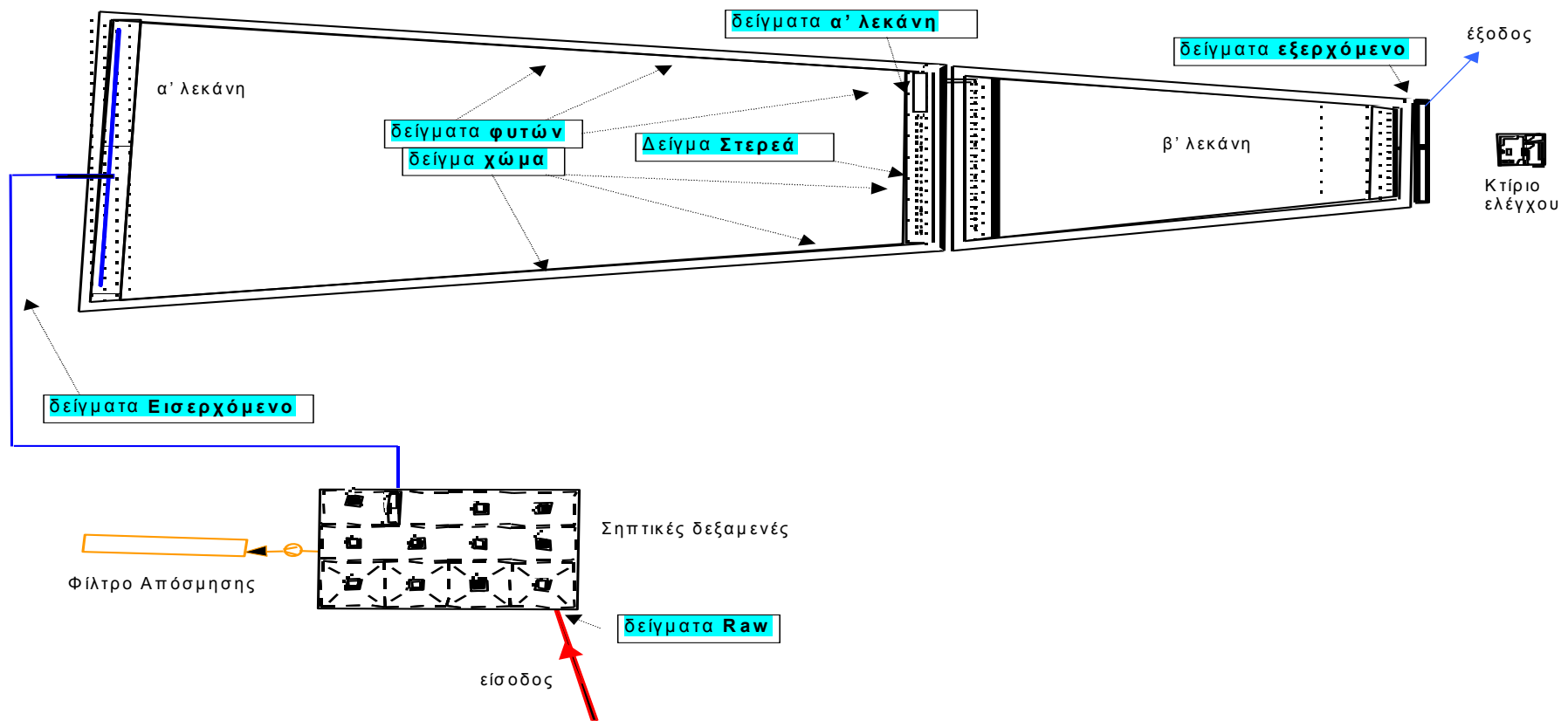
Βάσει των παραπάνω κριτηρίων, τα σημεία δειγματοληψίας που επελέγησαν είναι 4 κι εμφανίζονται στο σχήμα 16.

- Φρεάτιο άφιξης των λυμάτων στην εγκατάσταση επεξεργασίας, (δείγματα **Raw**)
- Είσοδος των λυμάτων στην εγκατάσταση FWS, (δείγματα **Εισερχόμενο**)
- Έξοδος από την α' λεκάνη της εγκατάστασης FWS, (δείγματα **α' λεκάνη**)
- Τελική έξοδος της εγκατάστασης επεξεργασίας, (δείγματα **Εξερχόμενο**)

Εκτός από τα δείγματα αποβλήτων, επελέγη να γίνει και μία δειγματοληψία

- καθιζάνοντων στερεών, (δείγμα **στερεά**)
- χώματος από τον πυθμένα της εγκατάστασης FWS, (δείγμα **χώμα**)
- φυτών της εγκατάστασης FWS, (δείγμα **ρίζες** και δείγμα **Βλαστοί - Φύλλα**).

Οι ποσότητες που επελέγησαν να μεταφέρονται στο εργαστήριο για ανάλυση, ανά θέση δειγματοληψίας δίνονται στον πίνακα 3:



Σχήμα 16: Σημεία Δειγματοληψίας

| ΕΙΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ | ΘΕΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ | | | |
|--|---------------------|-------------|-----------|------------|
| | Raw | Εισερχόμενο | α' λεκάνη | Εξερχόμενο |
| LAS, TSS | 250 ml | 250 ml | 1000 ml | 1000 ml |
| TOC, COD | 100 ml | 100 ml | 100 ml | 100 ml |
| NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ και PO ₄ ³⁻ | 40 ml | 40 ml | 40 ml | 40 ml |

Πίνακας 3: Ποσότητες Δειγμάτων Εργαστηρίου

2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η δειγματοληψία ξεκίνησε την Άνοιξη (Μάιος) του 2003, με μια πρώτη διερευνητική σειρά δειγμάτων, προκειμένου να προσδιοριστεί η περιοχή συγκεντρώσεων για τα LAS, για τα οποία δεν υπήρχαν βιβλιογραφικά δεδομένα αναλόγων εγκαταστάσεων.

Η κανονική σειρά δειγματοληψιών που οργανώθηκε στη συνέχεια, διενεργήθηκε σε δύο φάσεις.

- Α΄ Φάση Καλοκαίρι (Τέλη Αυγούστου) του 2003.
- Β΄ Φάση Φθινόπωρο (Τέλη Οκτωβρίου) του 2003.

Σε κάθε φάση λήφθηκαν 4 πλήρεις σειρές δειγμάτων από τα 4 σημεία δειγματοληψίας, η καθεμία σειρά σε διαφορετικές ημερομηνίες του Αυγούστου και του Οκτωβρίου αντίστοιχα. Κάθε δειγματοληψία ξεκινούσε περί τις 16.00 μ.μ. και τέλειωνε περί τις 20.00 μ.μ. Στη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος, λαμβάνονταν στιγμιαία δείγματα όγκου 1 lit το καθένα ανά μία ώρα, από κάθε θέση δειγματοληψίας. Τα δείγματα αναμειγνύονταν καλά και στη συνέχεια λαμβανόταν η καθορισμένη ποσότητα δείγματος, που τοποθετούνταν στα αντίστοιχα σκεύη μεταφοράς κι αποθήκευσης. Στα σκεύη αυτά είχε προστεθεί από πριν η κατάλληλη κατά περίπτωση ένωση για τη διασφάλιση της ασφαλούς συντήρησης των δειγμάτων. Οι ενώσεις αυτές και οι αντίστοιχες ποσότητες αναφέρονται στον πίνακα 4.

Εκτός από τα δείγματα των λυμάτων παρασκευάστηκαν και τεχνητά δείγματα των οποίων η διαχείριση ήταν ίδια με αυτή των κανονικών δειγμάτων και ονομάστηκαν δείγματα **blank**.

Για τις αναλύσεις TOC/COD τα δείγματα blank παρασκευάστηκαν με τη λήψη νερού Nanopure ίδιου όγκου με το δείγμα, την προσθήκη συντηρητικού, τη συντήρησή του μαζί με τα δείγματα των λυμάτων (ίδιες συνθήκες, ίδιος χρόνος αποθήκευσης) και την ανάλυσή του μαζί με τα δείγματα.

Για τις αναλύσεις των ιόντων τα δείγματα blank παρασκευάστηκαν από πρότυπα διαλύματα του εργαστηρίου, αραιωμένα στις περιοχές των αναμενόμενων συγκεντρώσεων. Στη συνέχεια

ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και με τα blank των αναλύσεων TOC/COD (προσθήκη συντηρητικού, συντήρηση, ανάλυση με τα δείγματα).

Πίνακας 4: Συντήρηση των δειγμάτων εργαστηρίου

| ΕΙΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ | ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ |
|---|--|
| LAS, TSS | 3% κ.ο. διαλύματος 37% φορμαλδεΐδης (HCHO), πυκνότητας 1090 kg / m ³ |
| TOC, COD | 2% κ.ο. διαλύματος 85% πυκνού φωσφορικού οξέως (H ₃ PO ₄), πυκνότητας 1710 kg / m ³ , ώστε το pH του δείγματος να είναι <2 |
| NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ | 2,5% κ.ο. διαλύματος pure χλωροφόρμιου (CHCl ₃) |

Τα σκεύη μεταφοράς κι αποθήκευσης είχαν πλυθεί επισταμένως με διάλυμα HCl, και ξεπλυθεί με νερό Nanopure, απαλλαγμένου από ανόργανες κι οργανικές προσμίξεις.

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και της μεταφοράς τα δείγματα φυλάσσονταν σε κιβώτια φελιζόλ, μέσα στα οποία είχαν προσαρμοστεί παγοκύστες. Οι κατασκευές αυτές διατηρούσαν τα δείγματα σε χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι τη μεταφορά τους σε σκοτάδι, σε ψυγείο 4°C στο εργαστήριο.

Σε ότι αφορά τη δειγματοληψία καθιζάνοντων στερεών, χώματος και φυτών ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία.

•**Στερεά.** Χρησιμοποιήθηκε μια ιδιοκατασκευή όμοια με αυτή που περιγράφεται στην εργασία των Raraport & Eckhoff, 1990. Συγκεκριμένα, στην άκρη ενός ιστού μήκους περίπου 3m, προσαρμόστηκε με μηχανισμό ανάρτησης μια πλαστική λεκάνη, μέσα στην οποία αγκυρώθηκαν 2 καθαρά γυάλινα ποτήρια ζέσεως όγκου 1lt το καθένα. Με την προσθήκη έρματος, η λεκάνη βυθίστηκε στον πυθμένα του κατάντη άκρου της α' λεκάνης της εγκατάστασης FWS, κοντά στην έξοδο της. Στο σημείο αυτό αφέθηκε για περίπου 4 μήνες (119 ημέρες), αρχής γενομένης της ημέρας της πρώτης δειγματοληψίας του Αυγούστου κι αφέθηκε περίπου 1,5 μήνα ακόμα μετά την ημέρα της τελευταίας δειγματοληψίας του Οκτωβρίου, προκειμένου να συγκεντρωθεί αρκετή ποσότητα και το δυνατό πιο αντιπροσωπευτική ποιότητα δείγματος. Την ημέρα που ανελκύστηκε η λεκάνη, απελευθερώθηκαν τα 2 ποτήρια ζέσεως κι αφού κλείστηκαν με πλαστικό φιλμ, τοποθετήθηκαν στο κιβώτιο φελιζόλ με τις παγοκύστες και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου άρχισε αμέσως η διαδικασία ανάλυσής τους, ως ενιαίο σύνθετο «δείγμα **στερεά**».

•**Χώμα.** Με κοντάρι μήκους περίπου 2m, στην άκρη του οποίου είχε προσαρμοστεί μικρό φτυάρι, λήφθηκαν δείγματα χώματος βάθους έως 5 cm, από διαφορετικά περιμετρικά σημεία του κατάντη άκρου της α' λεκάνης. Τα δείγματα ενώθηκαν σε ένα σύνθετο, καλά αναμειγμένο «δείγμα **χώμα**», που τοποθετήθηκε στο κιβώτιο φελιζόλ με τις παγοκύστες και μεταφέρθηκε στο εργαστήριο όπου άρχισε αμέσως η διαδικασία ανάλυσής του.

•**Φυτά.** Συλλέχθηκαν φυτά από διαφορετικά περιμετρικά σημεία του κατάντη άκρου της α' λεκάνης. Τα φυτά ελήφθησαν ολόκληρα με τις ρίζες και τα ριζίδια (roots and rhizome). Τα τελευταία ειδικότερα εκπλύθηκαν επισταμένως και για αρκετή ώρα με νερό, προκειμένου να αποκολληθεί κάθε ίχνος χώματος που βρισκόταν κολλημένο πάνω τους.

Τα φυτά που συλλέχθηκαν ήταν διαφόρων ηλικιών, μικρά - μεγάλα, κύρια καλάμια που είναι και το είδος που κυριαρχεί στην εγκατάσταση FWS.

Το υπόγειο τμήματα διαχωρίστηκαν από το υπόλοιπο τμήμα του φυτού και όλα μαζί τα υπόγειο τμήματα των φυτών που συλλέχθηκαν αποτέλεσαν το «δείγμα **ρίζες**».

Από το υπέργειο τμήμα αφαιρέθηκε το τμήμα που ήταν βυθισμένο μέσα στο νερό και όλα μαζί τα υπέργεια τμήματα των φυτών που συλλέχθηκαν αποτέλεσαν το «δείγμα **Βλαστοί - Φύλλα**».

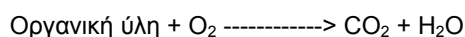
Τα δείγματα των φυτών τοποθετήθηκαν κι αυτά στο κιβώτιο φελιζόλ με τις παγοκύστες και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου άρχισε αμέσως η διαδικασία ανάλυσής τους.

Όλες οι δειγματοληψίες και τα δείγματα συνολικά αναφέρονται στους πίνακες 27, 28 και 29, στο παράρτημα I.

2.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.3.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΟΟΑ), ΤΟC

Οι μέθοδοι ανάλυσης ολικού οργανικού άνθρακα χρησιμοποιούν τη θερμοκρασία και το οξυγόνο, την υπεριώδη ακτινοβολία, τη χημική οξειδωση ή συνδυασμό αυτών για να μετατρέψουν τον οργανικό άνθρακα σε CO₂. Οι τιμές ΤΟC εκφράζουν τη συνολική συγκέντρωση του δείγματος σε οργανικές ενώσεις και μας δίνουν πληροφορίες για το σύνολο των ενώσεων του άνθρακα, ανεξάρτητα από τις βαθμίδες οξειδωσής τους. Το CO₂ μπορεί να μετρηθεί απ' ευθείας με υπέρυθρο ανιχνευτή, να αναχθεί σε CH₄ και να μετρηθεί με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας ή μπορεί να προσδιοριστεί με χημική τιτλοδότηση. Η βασική αντίδραση συνοπτικά έχει ως εξής, (Λυμπεράτος Γ., 1998):



Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για αυτή την ανάλυση ήταν ο αναλυτής Ολικού Οργανικού Άνθρακα "Model 700 TOC Analyser". Τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν είχαν προηγουμένως πλυθεί επισταμένως, στη συνέχεια είχαν ξεπλυθεί με νερό Nanopure απαλλαγμένου από ανόργανες κι οργανικές προσμίξεις κι είχαν «καεί» σε φούρνο στους 550°C. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τις αραιώσεις των δειγμάτων και τα ενδιάμεσα ξεπλύματα του οργάνου ήταν επίσης Nanopure.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν όλες μαζί και για μεν τα δείγματα του καλοκαιριού (Αύγουστος 2003) ο χρόνος αποθήκευσης ήταν 2 – 2,5 μήνες, ενώ για τα δείγματα του φθινοπώρου (Οκτώβριος 2003) ο αντίστοιχος χρόνος ήταν 0,5 μήνας περίπου. Η διαδικασία των αναλύσεων διήρκεσε 3 ημέρες, στη διάρκεια των οποίων το όργανο ήταν συνεχώς σε λειτουργία, προκειμένου να επιτευχθούν το δυνατόν πιο σταθερές συνθήκες ανάλυσης.

Στο όργανο μπορούν να εισαχθούν αιωρούμενα στερεά μέχρι 500 μm, και η χρησιμοποιούμενη μέθοδος έχει τη δυνατότητα να οξειδώσει τον οργανικό τους άνθρακα, (ΟΙ Analytical, 1989). Ως εκ τούτου δεν προηγήθηκε φίλτρανση των δειγμάτων κι έτσι οι ληφθείσες μετρήσεις αφορούν το σύνολο του οργανικού άνθρακα (διαλυτού και προσροφημένου στα στερεά). Το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο αντίδρασης κι οξινίζεται αρχικά με φωσφορικό οξύ (H₃PO₄) 5% κ.ο., προκειμένου να οξειδωθεί ο ανόργανος άνθρακας σε CO₂ και να απομακρυνθεί από ρεύμα N₂. Στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα υπερθειικού νατρίου (Na₂S₂O₈) 10% κ.β. που σαν ισχυρό οξειδωτικό οξειδώνει γρήγορα στους 100°C όλο τον οργανικό άνθρακα (στην πράξη πάνω από το 98%), σε CO₂. Το CO₂ συγκεντρώνεται σε παγίδα (molecular sieve trap) στους 25°C, από την οποία με θερμική εκρόφηση στους 200°C, οδηγείται στον υπέρυθρο ανιχνευτή (NDIR) ρυθμισμένου

στο μήκος κύματος απορρόφησης του CO₂, προκειμένου να μετρηθεί και να ποσοτικοποιηθεί η ποσότητα του ολικού οργανικού άνθρακα στο δείγμα. (APHA Standard Methods: OI Analytical, 1989). Η όλη διαδικασία διαρκεί περί τα 8 λεπτά.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη χρήση καμπύλης αναφοράς που σχεδιάστηκε με τη βοήθεια προτύπων διαλυμάτων φθαλικού καλίου (C₈H₅KO₄), γνωστής συγκέντρωσης. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων C₈H₅KO₄ για το σχεδιασμό της καμπύλης αναφοράς, καθορίστηκε με βάση τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις TOC στα προς ανάλυση δείγματα. Έτσι παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων

- 2,5 ppm σε οργανικό άνθρακα
- 5 ppm σε οργανικό άνθρακα
- 10 ppm σε οργανικό άνθρακα
- 12 ppm σε οργανικό άνθρακα
- 15 ppm σε οργανικό άνθρακα
- 20 ppm σε οργανικό άνθρακα

Το «πέρασμα» των προτύπων διαλυμάτων στη συσκευή, γινόταν στην αρχή και το τέλος της ημέρας. Ενδιάμεσα με τα προς ανάλυση δείγματα, αναλύονταν και λευκά (καθαρό νερό Nanopure) και πρότυπα δείγματα, για τον έλεγχο της αξιοπιστίας των μετρήσεων, της σταθερότητας του οργάνου και της πιθανότητας επιμόλυνσης κάποιων από τα δομικά στοιχεία του οργάνου (σωληνώσεις, δοχείο αντίδρασης, φέρον αέριο, αντιδραστήρια κλπ.). Ο μέσος όρος των τιμών που λήφθηκαν για τα «λευκά» δείγματα αφαιρέθηκε από τις μετρηθείσες τιμές των δειγμάτων καθώς θεωρείται ότι αφορά το «θόρυβο» της αναλυτικής διαδικασίας, τη συγκέντρωση δηλαδή οργανικού άνθρακα που οφείλεται σε πιθανές προσμίξεις των παραπάνω. Όπου παρατηρήθηκε διαφορά στις μετρούμενες τιμές πάνω από 0,5 mV για τα λευκά δείγματα (Nanopure) ή πάνω από 10% για τα πρότυπα, γινόταν επανάληψη της ανάλυσης των αντίστοιχων δειγμάτων, μετά από επισταμένο ξέπλυμα της συσκευής με καθαρό νερό Nanopure. Κάθε δείγμα αναλύθηκε δύο φορές και λήφθηκε ο μέσος όρος των δυο μετρήσεων. Τα δείγματα αραιώνονταν κατάλληλα με νερό Nanopure, έτσι ώστε η μέτρηση να είναι εντός της περιοχής αξιοπιστής απόκρισης του οργάνου.

Εκτός από τα δείγματα λυμάτων αναλύθηκαν και τα δείγματα blank 1 και blank 2 (δείγματα με A/A 72 και 73 στον πίνακα 28), που περιείχαν καθαρό νερό Nanopure και το συντηρητικό (H₃PO₄), προκειμένου να αφαιρεθεί από τις μετρούμενες τιμές των δειγμάτων η “background concentration” η συγκέντρωση δηλαδή οργανικού άνθρακα που οφείλεται σε πιθανές προσμίξεις των αντιδραστηρίων, των σκευών δειγματοληψίας κλπ.

Η ανάκτηση της μεθόδου είναι 98,7% +/- 2% και η επαναληψιμότητα είναι της τάξης του 5% (Καμπιώτη Α., 2000), ενώ το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 0,05 mg/lit, οργανικού άνθρακα (Κουτσάκη Ο., 2001) και η ακρίβεια της είναι μεγαλύτερη του +/- 2% ή 0,002 mg/lit., (APHA, Standard Methods).

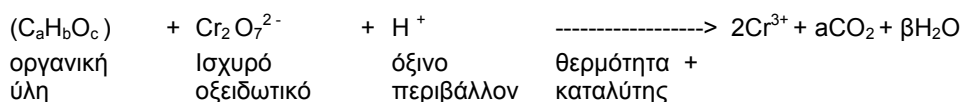
Σχόλιο [u27]: σελ. 56-57

Σχόλιο [u28]: Method 5310B

2.3.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (ΧΑΟ), COD

Το COD αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για την εκτίμηση της ρύπανσης σε υδάτινα συστήματα από οργανικούς ρυπαντές συνολικά κι όχι μόνο από κάποια συγκεκριμένη οργανική ένωση. Έχει πιο ευρεία εφαρμογή από τη μέτρηση του TOC, επειδή δίνει το μέτρο της ποσότητας του οξυγόνου που απαιτείται προκειμένου να σταθεροποιηθεί ένα υδατικό δείγμα, δεδομένου ότι στην αντίδραση οξειδωσης του COD, εκτός από την ποσότητα του οργανικού άνθρακα, έχει σημασία κι ο βαθμός οξειδωσής του. Για παράδειγμα, 1 mole αιθανόλης (C₂H₆O), έχει ίδια τιμή TOC με 1 mole οξαλικού οξέως (C₂H₂O₄), αλλά 3πλάσια τιμή COD. Στη βιβλιογραφία, η ανάλυση του COD χρησιμοποιείται ευρύτατα σε συσχέτιση με το BOD, παράμετρο η οποία έχει καθιερωθεί να χρησιμοποιείται κατά το σχεδιασμό μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων.

Η αρχή της αντίδρασης βασίζεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων από ισχυρό χημικό οξειδωτικό σε όξινο περιβάλλον, υπό συνεχή θέρμανση, παρουσία καταλύτη. Το χημικό οξειδωτικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι υπερμαγγανικό κάλιο, (KMnO₄), διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), όζον (O₃), μοριακό οξυγόνο (O₂), υποχλωριώδες νάτριο (NaClO), ρίζες υδροξυλίου (OH^{*}), κ.α. Μετά το πέρας της αντίδρασης, μετρώντας την περίσσεια του χημικού οξειδωτικού, προσδιορίζεται το COD του δείγματος. Η βασική αντίδραση (με χρησιμοποιούμενο χημικό οξειδωτικό το K₂Cr₂O₇) συνοπτικά έχει ως εξής, (Λυμπεράτος Γ., 1998):



Δεδομένου ότι στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.), δεν υπάρχει η δυνατότητα διεξαγωγής της ανάλυσης του COD, αυτή πραγματοποιήθηκε εξωτερικά σε εξειδικευμένο εργαστήριο ανάλυσης αποβλήτων.

Χρησιμοποιήθηκε η χρωματομετρική μέθοδος (APHA, Standard Methods). Τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση είχαν προηγουμένως πλυθεί επισταμένως, στη συνέχεια είχαν ξεπλυθεί με νερό Nanopure, απαλλαγμένου από ανόργανες κι οργανικές προσμίξεις κι

Σχόλιο [u29]: Method 5220D

είχαν «καεί» σε φούρνο στους 550 °C. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τις αραιώσεις των δειγμάτων ήταν Nanopure.

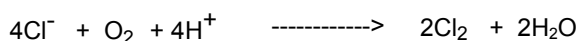
Όπως προαναφέρθηκε στα δείγματα είχε προστεθεί κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, πυκνό φωσφορικό οξύ (H₃PO₄), ώστε το pH του δείγματος να είναι <2 και τα δείγματα είχαν φυλαχτεί στο ψυγείο στους 4°C, σε σκοτεινό μέρος. Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν όλες μαζί και για μεν τα δείγματα του καλοκαιριού (Αύγουστος 2003) ο χρόνος αποθήκευσης ήταν 3,5 – 4 μήνες, ενώ για τα δείγματα του φθινοπώρου (Οκτώβριος 2003) ο αντίστοιχος χρόνος ήταν 1,5 – 2 μήνες περίπου. Η διαδικασία των αναλύσεων διήρκεσε 1 ημέρα.

Δεν προηγήθηκε φίλτραση των δειγμάτων, καθώς η χρησιμοποιούμενη μέθοδος δε θέτει περιορισμούς παρουσίας αιωρούμενων στερεών, ενώ είχαν προηγουμένα ομογενοποιηθεί, ώστε να ληφθεί ένα το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικό δείγμα. Οι ληφθείσες μετρήσεις αφορούν ως εκ τούτου το σύνολο του COD των λυμάτων (διαλυτού και προσροφημένου στα στερεά).

Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής. Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος εισάγεται σε vial μιας χρήσης το οποίο περιέχει από πριν τα αντιδρώντα και συγκεκριμένα, K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, AgSO₄ (καταλύτης), HgSO₄ (για τη δέσμευση των χλωριόντων). Τα vial τοποθετούνται σε θερμαντική συσκευή κι αφήνονται να βράσουν για περίπου 2 ώρες στους 150 °C. Μετά την παρέλευση του δώρου, τα vial απομακρύνονται από τη θερμαντική συσκευή κι αφού κρυώσουν εισάγονται σε φασματοφωτόμετρο που μετράει την απορρόφηση του δείγματος στα 420nm, αντιστοιχίζοντάς τη σε συγκέντρωση COD. Ο φωτομετρικός προσδιορισμός του COD είναι εφικτός γιατί τα Cr⁶⁺ του K₂Cr₂O₇ που βρίσκεται αρχικά στο μείγμα των αντιδρώντων προσδίδουν έντονο πορτοκαλί χρώμα, μετά το πέρας όμως της αντίδρασης που ανάγονται σε Cr³⁺, μετατρέπονται σε ένα έντονο πράσινο – μπλε χρώμα, η ένταση του οποίου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των Cr³⁺, κι έτσι υπολογίζεται το COD του δείγματος.

Η προσθήκη AgSO₄ γίνεται για να επιτευχθεί η πλήρης οξειδωση των αλειφατικών υδρογονανθράκων, των οργανικών οξέων και των αλκοολών, μέσω της καταλυτικής δράσης που ασκούν τα ιόντα του Ag²⁺.

Η αξιοπιστία της αντίδρασης επηρεάζεται από ανόργανα συστατικά, κύρια χλωριόντα που αφ' ενός δεσμεύουν το διαθέσιμο καταλύτη Ag²⁺, αφ' ετέρου καταναλώνουν οξειδωτικό καθώς οξειδώνονται προς Cl₂ κατά την αντίδραση:



Για το λόγο αυτό προστίθεται μαζί με τα αντιδρώντα ποσότητα HgSO₄, που τα δεσμεύει.

Σε σημαντικές συγκεντρώσεις, επίδραση στην αξιοπιστία της μεθόδου έχει κι η παρουσία NO_2^- , SO_3^{2-} και Fe^{2+} .

Η ανάλυση απαιτεί επίσης την παρασκευή λευκών δειγμάτων με προσθήκη νερού Nanopure, σε vial μαζί με τα αντιδρώντα. Ακολουθείται στη συνέχεια η ίδια διαδικασία όπως και για τα άγνωστα δείγματα. Με τα λευκά δείγματα μηδενίζεται το φασματοφωτόμετρο, ώστε να μετρηθούν στη συνέχεια τα άγνωστα δείγματα.

Όπως και για την ανάλυση του TOC, εκτός από τα δείγματα λυμάτων αναλύθηκαν και τα δείγματα blank 1 και blank 2 (δείγματα με A/A 72 και 73 στον πίνακα 28), που περιείχαν καθαρό νερό Nanopure και το συντηρητικό (H_3PO_4), προκειμένου να αφαιρεθεί από τις μετρούμενες τιμές των δειγμάτων η “background concentration” η συγκέντρωση δηλαδή οργανικού άνθρακα που οφείλεται σε πιθανές προσμίξεις των αντιδραστηρίων, των σκευών δειγματοληψίας κλπ.

2.3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ LAS

Γενικά

Για τις αναλύσεις προσδιορισμού των LAS, χρησιμοποιήθηκαν η ίδια μέθοδος και τα ίδια όργανα που αναφέρονται εκτενώς στις εργασίες των Μαρκουλάκη, 2004 και Ζέρβα, 2004. Τα βασικότερα στάδια της διαδικασίας είναι:

- Αρχικά εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE), με σκοπό την απομόνωση των LAS από τις υπόλοιπες ενώσεις του δείγματος.
- Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των απομονωμένων LAS μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης ανάστροφης φάσης (HPLC).

➤ Η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)

Αποτελεί μέθοδο προεπεξεργασίας των δειγμάτων, προκειμένου να επιτευχθεί συμπίκνωση και απομόνωση των υπό μελέτη ουσιών. Το δείγμα διέρχεται μέσω μικροφυσίγγιου (cartridge), που φέρει το προσροφητικό υλικό που κατακρατεί τις υπό ανάλυση ενώσεις ενώ οι ανεπιθύμητες αφήνονται να φύγουν.

Η αρχή λειτουργίας έγκειται στην αλληλεπίδραση της ουσίας με το προσροφητικό υλικό που αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου με προσκολλημένες πάνω του δραστικές ομάδες. Το είδος των αλληλεπιδράσεων που πραγματοποιούνται εξαρτάται από τις ιδιότητες των προσκολλημένων δραστικών ομάδων και χαρακτηρίζει τη διεργασία της εκχύλισης. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί:

- εκχύλιση ανάστροφης φάσης, που αφορά «μετάβαση» οργανικών διαλυτών ενώσεων από μια πολική κινητή φάση σε μια μη πολική.

- εκχύλιση κανονικής φάσης που αφορά δέσμευση της ουσίας από μια πολική επιφάνεια
- εκχύλιση ιοντοανταλλαγής όταν έχουμε ανταλλαγή ιόντων μεταξύ διαλύματος και προσροφητικού υλικού.

Για την εφαρμογή της εκχύλισης στερεάς φάσης ακολουθούνται τα παρακάτω διαδοχικά βήματα:

- Ενεργοποίηση των δραστικών ομάδων του προσροφητικού υλικού με εισαγωγή κατάλληλου διαλύτη, που διαβρέχει το προσροφητικό υλικό και απομακρύνει τον αέρα από το μικροφυσίγγιο ενώ παράλληλα μετατρέπει τις δραστικές ομάδες σε σύμπλοκα ιόντα. Μετά το πέρασμα του διαλύτη δεν πρέπει να αφεθεί να αδειάσει τελείως το cartridge και να πάρει αέρα, γιατί αλλιώς θα πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία ενεργοποίησης.
- Διέλευση του δείγματος μέσα από τη στήλη για να κατακρατηθεί η επιθυμητή ουσία. Η κατακράτηση γίνεται μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals, δεσμών υδρογόνου, δυνάμεων διπόλου-διπόλου, ιοντοανταλλαγής.
- Εκπλυση της στήλης με διαλύτη για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων που κατακρατήθηκαν από το προσροφητικό υλικό.
- Έκλουση της υπό μελέτης ουσίας με κατάλληλο εκλεκτικό διαλύτη, που σπάει τους δεσμούς με τις δραστικές ομάδες του προσροφητικού υλικού και απελευθερώνει την ουσία.

Για τις αναλύσεις της συγκεκριμένης εργασίας χρησιμοποιήθηκε εκχύλιση ιοντοανταλλαγής κι εκχύλιση ανάστροφης φάσης. Τα μικροφυσίγγια που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις αυτές ήταν:

- Για την εκχύλιση ιοντοανταλλαγής, μικροφυσίγγια SAX (strong anion exchange), όγκου 3cm³, για τη εκτέλεση εκχύλισης ισχυρής ανιοντοανταλλαγής. Ως δραστική ομάδα τα μικροφυσίγγια SAX, περιέχουν τεταρτοταγείς αμίνες, που κατακρατούν τα LAS από το ανιονικό τμήμα τους (SO₃⁻).
- Για την εκχύλιση ανάστροφης φάσης, μικροφυσίγγια RP SELECT – B, όγκου 3 cm³, που ως δραστική ομάδα περιέχουν υδρόφοβη αλυσίδα 18 ατόμων άνθρακα, που κατακρατούν τα LAS από το υδρόφοβο τμήμα τους, μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals.

➤ Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ανάστροφης φάσης (HPLC)

Η HPLC είναι μια ευρύτατης χρήσης χρωματογραφική τεχνική που ανήκει στην κατηγορία των τεχνικών προσρόφησης, για την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών σε πολύπλοκα δείγματα. Σε αντίθεση με την κλασική υγρή χρωματογραφία στήλης, η στατική φάση αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια υψηλής διαχωριστικής απόδοσης. Το χαμηλό πορώδες του υλικού της στατικής φάσης επιφέρει μεγάλη αντίσταση στη διέλευση της

κινητής φάσης κι αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιούνται αντλίες υψηλής πίεσης κι έτσι η HPLC ονομάζεται και υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης.

Στην HPLC εφαρμόζονται αρκετές τεχνικές χρωματογραφίας που χρησιμοποιούν διαφορετικούς μηχανισμούς διαχωρισμού. Υπάρχει έτσι υγρή χρωματογραφία κανονικής φάσης, ανάστροφης φάσης, ιοντοανταλλαγής καθώς και χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (διαχωρισμός με βάση το μέγεθος) ή υδροφιλικών αλληλεπιδράσεων.

Πρόκειται για την πλέον δημοφιλή τεχνική λόγω των σχετικά απλών αρχών λειτουργίας (τρόπος διαχωρισμού) που τη διέπουν και της απουσίας τεχνικών δυσκολιών κατά την εφαρμογή της σε πλήθος ενώσεων.

Η συσκευή HPLC αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα.

- Σύστημα παροχής κινητής φάσης.** Πρόκειται για ένα σύστημα αντλιών με δυνατότητα ισοκρατικής ή βαθμιδωτής έκλουσης. Κατά την ισοκρατική έκλουση η σύσταση της κινητής φάσης παραμένει σταθερή σε αντίθεση με τη βαθμιδωτή που μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου.
- Σύστημα εισαγωγής δείγματος (injector).** Αποτελείται από μια περιστρεφόμενη βαλβίδα υψηλής πίεσης με βρόγχο παραλαβής δείγματος. Στο σύστημα εισάγονται με μικροσύριγγα μικροί όγκοι δείγματος με μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα.
- Στήλη.** Η στήλη διαχωρισμού αποτελεί την «καρδιά» του συστήματος κι είναι συνήθως ένας ευθύγραμμος ανοξειδωτος χαλύβδινος σωλήνας που περιέχει τη στατική φάση.
- Σύστημα ανίχνευσης.** Αποτελεί το αισθητήριο του διαχωρισμού των ουσιών του δείγματος και τα δεδομένα που παρέχει αξιοποιούνται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους.
- Τμήμα καταγραφικού.** Αποτελεί το μέσο συλλογής, αποθήκευσης, επεξεργασίας και παρουσίασης των αποτελεσμάτων της ανάλυσης (χρωματογράφημα, χρόνοι έκλουσης κ.α.). Τις λειτουργίες αυτές αναλαμβάνει ηλεκτρονικός υπολογιστής παράλληλα με την ευθύνη για τον έλεγχο της λειτουργίας όλης της συσκευής.

Στην τεχνική ανάστροφης φάσης, τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ μιας πολικής κινητικής φάσης και μιας μη πολικής στατικής φάσης. Τα διαφορετικά συστατικά του δείγματος παρουσιάζουν διαφορετική ισχύ κατακράτησης από τη στατική φάση, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Η κατακράτηση μιας ένωσης καθορίζεται από:

- Την πολικότητα της ένωσης
- Τη σύσταση της κινητής φάσης
- Το είδος του πληρωτικού υλικού της στήλης
- Τη θερμοκρασία της στήλης

Η τεχνική ανάστροφης φάσης είναι ιδανική για το διαχωρισμό ομόλογων ενώσεων όπως είναι τα LAS που διαφέρουν μεταξύ τους στον περιεχόμενο αριθμό μεθυλομάδων και για αυτό επελέγη στην εργασία αυτή για τον προσδιορισμό των LAS.

Η συγκεκριμένη συσκευή HPLC που χρησιμοποιήθηκε, είναι το μοντέλο Series 1100 της Hewlett Packard, με ανιχνευτή σύστημα PDA (σύστημα φωτοδιόδων) δηλαδή φασματοφωτόμετρο, που μετρά την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σταθερό ή μεταβαλλόμενο μήκος κύματος. Ο διαχωρισμός των LAS πραγματοποιήθηκε σε στήλη Hypersil BDS C8, μήκους 25cm εσωτερικής διαμέτρου 4,6mm, που αποτελείται από υπόστρωμα silica και την προσδεσμένη χημικά σε αυτή υδρογονανθρακική αλυσίδα C8. Τα πορώδη σωματίδια του υποστρώματος είναι λεπτότατου διαμερισμού κι υψηλής σφαιρικής ομοιομορφίας.

Αναλυτική διαδικασία προσδιορισμού των LAS

➤ Προκαταρκτική διαδικασία

Λόγω των αναμενόμενων σχετικά χαμηλών συγκεντρώσεων των LAS, τα δείγματα μεταχειρίστηκαν με ιδιαίτερη προσοχή σε όλα τα στάδια της ανάλυσης, με σχολαστικό καθαρισμό των δειγματοληπτικών μέσων πριν τη δειγματοληψία, με χρήση αντιδραστηρίων υψηλής καθαρότητας και με αποκλεισμό των σκευών που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις των LAS από οποιαδήποτε άλλη χρήση, λόγω του φόβου επιμόλυνσης από απορρυπαντικά.

Όλα τα δείγματα σε διάστημα 1-2 ημερών από την ημέρα δειγματοληψίας διηθούνται, προκειμένου να προσδιοριστούν χωριστά τα LAS στη διαλυτή και στη σωματιδιακή φάση.

Για τη διήθηση συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος, προστίθενται 10% κ.β. NaCl, με ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Η διήθηση γίνεται με φίλτρο Pall, hydrophilic polypropylene membrane filter, 47mm/0,45μm, που έχει ξηρανθεί στο φούρνο, έχει κρυσώσει στον ξηραντήρα κι αφού ζυγιστεί τοποθετείται στη συσκευή διήθησης που χρησιμοποιεί αντλία κενού.

Μετά τη διήθηση, το φίλτρο στεγνώνει στη συσκευή του κενού, ξηραίνεται στο φούρνο, κρυσώνει στον ξηραντήρα, ζυγίζεται κι αναλύεται χωριστά (παράγραφος «**Απομόνωση των LAS στα αιωρούμενα στερεά**»). Η ξήρανση γίνεται στους 60°C (Zέρβας, 2004), αντί των 103°C που προβλέπονται από το πρωτόκολλο ανάλυσης για τα αιωρούμενα στερεά (APHA, Standard Methods), για να μην καταστραφούν τα προσροφημένα στα στερεά LAS.

Το διήθημα απομακρύνεται από τη συσκευή διήθησης και συλλέγεται προκειμένου να αναλυθεί επίσης χωριστά. (παράγραφος «**Απομόνωση των LAS στο διήθημα**»).

➤ Απομόνωση των LAS στα αιωρούμενα στερεά (φίλτρο)

Εκχύλιση στη συσκευή Soxhlet

Η απομόνωση των προσροφημένων στα αιωρούμενα στερεά LAS επιτυγχάνεται αρχικά με εκχύλιση τύπου Soxhlet. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής.

Σχόλιο [u30]: σελ. 61

Σχόλιο [u31]: Method 2540D

Τοποθετείται το φίλτρο που περιέχει τα αιωρούμενα στερεά σε ειδικό πορώδη χάρτινο περιέκτη (extraction thimble), που εισάγεται στη στήλη Soxhlet.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των LAS γίνεται στο τέλος της διαδικασίας με χρήση εσωτερικού προτύπου, έτσι προστίθενται στο thimble μέσα στη Soxhlet και περί τα 50 – 100 μl C₈ (ανάλογα με την αναμενόμενη περιεκτικότητα του αποβλήτου σε LAS), με σύριγγα ακριβείας. Η ακριβής ποσότητα του C₈ που προστίθεται, καθορίζεται μετά τις πρώτες διερευνητικές αναλύσεις. Η επιλογή της συγκεκριμένης ένωσης έγινε επειδή:

- Δεν υφίσταται φυσικά στο περιβάλλον ούτε στα συνήθως σταθερά μίγματα των εμπορικών προϊόντων LAS. Η μετρούμενη συγκέντρωσή του ως εκ τούτου οφείλεται μόνο στην ποσότητα που προστίθεται στο εργαστήριο για τους σκοπούς της ανάλυσης.
- Παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη των LAS C₁₀-C₁₃, αφού αποτελεί μέλος της ίδιας κατηγορίας ενώσεων.
- Ο χρόνος κατακράτησης του στη στήλη της συσκευής HPLC διαφοροποιείται αρκετά, χωρίς όμως να απέχει πολύ από τους χρόνους των LAS C₁₀-C₁₃, έτσι ώστε να αποφεύγονται οι επικαλύψεις με τις κορυφές των άλλων ομολόγων και παράλληλα να επιτυγχάνεται σύντομος χρόνος έκλουσης.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι μεθανόλη (CH₃OH) Lichrosol. Η μεθανόλη τοποθετείται στη σφαιρική φιάλη της συσκευής σε ποσότητα ~200 ml και θερμαινόμενη εξατμίζεται για να συμπυκνωθεί στη συνέχεια στον ψυκτήρα της συσκευής και να οδηγηθεί στη στήλη που βρίσκεται το extraction thimble, εκχυλίζοντας τα LAS από το στερεό δείγμα. Μόλις γεμίσει ο όγκος της στήλης ο διαλύτης υπερχειλίζει κι επιστρέφει στη σφαιρική για να ολοκληρωθεί ένας κύκλος. Για λόγους υψηλής ανάκτησης η εκχύλιση εκτελείται για 24 ώρες οπότε πραγματοποιούνται αρκετοί κύκλοι που διασφαλίζουν ότι έχουν διαλυθεί όλα τα LAS μέσα στη μεθανόλη.

Προσρόφηση σε μικροφυσίγγια (cartridges) τύπου στήλης SAX (Strong Anion Exchange)

Μετά το πέρας της εκχύλισης στη Soxhlet, εφαρμόζεται η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) που προαναφέρθηκε, προκειμένου να επιτευχθεί συμπύκνωση κι απομόνωση των LAS. Χρησιμοποιείται η διάταξη Lichrolute extraction manifold, που είναι η συσκευή πάνω στην οποία προσαρμόζονται τα μικροφυσίγγια SAX (strong anion exchange cartridges) μέσω των οποίων θα διέλθει το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης που περιέχει το εκχύλισμα (μεθανόλη + LAS). Το extraction manifold, συνδέεται με αντλία κενού που βοηθάει το πέρασμα του δείγματος μέσα από το cartridge.

Πρώτα περνάνε 20 ml καθαρή μεθανόλη προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι δραστικές ομάδες του προσροφητικού υλικού κι ύστερα περνάει το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης που

περιέχει το εκχύλισμα (μεθανόλη + LAS), ρυθμίζοντας τη συσκευή για ρυθμό ροής 2-3 ml / min. Τα LAS κατακρατούνται με το ανιονικό τμήμα τους στο cartridge.

Όταν αδειάσει η σφαιρική εκπλένεται ποσοτικά με μεθανόλη, περνώντας και τα υγρά της έκπλυσης από το cartridge.

Στη συνέχεια εκπλένεται το cartridge με 20 ml μεθανόλη για την απομάκρυνση διαφόρων υδατοδιαλυτών και πολικών προσμίξεων που πιθανά κατακρατήθηκαν από το προσροφητικό υλικό. Τα LAS που περιέχονταν στο δείγμα έχουν πλέον απομονωθεί και βρίσκονται προσροφημένα στο cartridge.

Έκλουση από το SAX cartridge

Ακολουθεί η έκλουση των LAS από το SAX cartridge με κατάλληλο εκλεκτικό πολικό διαλύτη, που σπάει τους ιοντικούς δεσμούς τους με το προσροφητικό υλικό του cartridge απελευθερώνοντας τα LAS σε δοκιμαστικά σωληνάκια που έχουν κατάλληλα προσαρμοσθεί στο extraction manifold.

Η έκλουση γίνεται με διάλυμα CH₃OH : HCl (μεθανόλης : πυκνού υδροχλωρικού οξέως 12M) 4 : 1. Η έκλουση γίνεται με 2 περάσματα του παραπάνω διαλύματος από 2 ml την κάθε φορά, με ρυθμό περί το 1ml / min). Μετά το πέρας της διαδικασίας, τα LAS που περιέχονταν στο δείγμα έχουν πλέον συλλεχθεί στο δοκιμαστικό σωληνάκι σε διάλυμα μεθανόλης : πυκνού υδροχλωρικού οξέως 12M.

Το έκλουσμα αραιώνεται με 50 ml H₂O Nanopure, με παράλληλη ποσοτική έκπλυση των δοκιμαστικών σωληνίων, εξουδετερώνεται με αραιό υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (σε pH 5 – 6) και προστίθεται 10% κ.β. NaCl υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Η επίτευξη ενός σχετικά ουδέτερου pH είναι απαραίτητη για τη διαδικασία που ακολουθεί.

➤ Απομόνωση των LAS στο διήθημα

Προσρόφηση σε cartridge RP-select B

Η επεξεργασία του δείγματος από εδώ και πέρα είναι πανομοιότυπη τόσο για τα προσροφημένα στα αιωρούμενα στερεά LAS που έχουν έρθει σε αυτό το σημείο, όσο και για το διήθημα που είχε συλλεχθεί στην παράγραφο «**Προκαταρκτική διαδικασία**», κατά τη διήθηση του αρχικού δείγματος. Απαιτείται μόνο η προσθήκη στο διήθημα 10% κ.β. NaCl, υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα και περί των 50 – 100 μl C8 (ανάλογα με την εκτιμώμενη περιεκτικότητα του αποβλήτου σε LAS), με σύριγγα ακριβείας για τον ποσοτικό προσδιορισμό των LAS με χρήση εσωτερικού προτύπου.

Χρησιμοποιείται πάλι η διάταξη Lichrolute extraction manifold πάνω στην οποία προσαρμόζονται αυτή τη φορά τα μικροφυσίγγια RP-select B μέσω των οποίων θα διέλθουν τα δείγματα.

To extraction manifold, συνδέεται με αντλία κενού που βοηθάει στο πέρασμα του δείγματος μέσα από το cartridge.

Πρώτα περνάνε 20 ml καθαρή μεθανόλη, προκειμένου να ενεργοποιηθούν όπως προαναφέρθηκε, οι δραστικές ομάδες του προσροφητικού υλικού και μετά 20 ml Nanopure. Στη συνέχεια περνάει το δείγμα, ρυθμίζοντας τη συσκευή για ρυθμό ροής μέχρι 5 ml / min, (στην πράξη ο ρυθμός ροής ποτέ δεν ξεπέρασε τα 1-2 ml / min). Τα LAS κατακρατούνται αυτή τη φορά από το υδρόφοβο τμήμα τους (ανθρακικές αλυσίδες) στο cartridge.

Μετά το πέρασμα του δείγματος, πραγματοποιείται έκπλυση του cartridge με 10 ml υδατικού διαλύματος ACN (CH₃CN, ακετυλονιτρίλιο) 20% κ.ο., για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων που κατακρατήθηκαν από το προσροφητικό υλικό. Τα LAS που περιείχονταν στο δείγμα έχουν πλέον προσροφηθεί και κρατούνται στο cartridge RP-select B.

Έκλουση από το cartridge RP-select B

Ακολουθεί η έκλουση των LAS από το RP-select B cartridge με κατάλληλο εκλεκτικό πολικό διαλύτη, που σπάει τους δεσμούς τους με το προσροφητικό υλικό του cartridge και τα απελευθερώνει για να συλλεχθούν σε δοκιμαστικά σωληνάκια που έχουν προσαρμοσθεί στο extraction manifold.

Η έκλουση γίνεται με ακετόνη (CH₃CHO), περνώντας 2 φορές από 5 ml κάθε φορά, με ρυθμό περί το 1ml / min. Τα LAS που περιείχονταν στο δείγμα έχουν πλέον συλλεχθεί στο δοκιμαστικό σωληνάκι σε διάλυμα ακετόνης.

➤ Εξατμισμό της ακετόνης

Το έκλουσμα στη συνέχεια οδηγείται σε γυάλινα φιαλίδια (vials), που έχουν τοποθετηθεί σε θερμαντική συσκευή σε θερμοκρασία 50° C και με ταυτόχρονη παροχή ρεύματος αζώτου εξατμίζεται η ακετόνη. Τα δοκιμαστικά σωληνάκια εκπλένονται ποσοτικά με ακετόνη που επίσης οδηγείται σε vials και εξατμίζεται. Στο τέλος της διαδικασίας απομονωμένα τα LAS παραμένουν στα vial σαν στερεό υπόλειμμα.

➤ Επαναδιαλυτοποίηση των LAS

Προσθέτοντας 1ml αραιό διάλυμα SDS 0,02 M (Sodium Dodecyl sulphate) (C₁₂H₂₅NaO₄S) στα vial, επαναδιαλυτοποιούνται τα LAS. Το SDS είναι ισχυρό επιφανειοδραστικό χωρίς τη βενζολική ομάδα που έχουν τα LAS και χρησιμοποιείται για να εκδιώχνονται τα LAS από τις επιφάνειες, στις οποίες πιθανά «αγκιστρώνονται» λόγω προσρόφησης (τοιχώματα των vial, σωληνάκια κλπ.). Μετά την προσθήκη του SDS το vial ταπώνεται και ανακινείται έντονα σε vortex.

Δεδομένου ότι δεν πρέπει να εισαχθεί στη συσκευή HPLC τίποτα με μέγεθος μεγαλύτερο των 0,45 μm, πριν την εισαγωγή στη συσκευή γίνεται φιλτράρισμα του δείγματος με δίσκο πορώδους 0,45 μm και το δείγμα είναι έτοιμο για εισαγωγή στη συσκευή HPLC.

Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των LAS με HPLC

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των LAS χρησιμοποιήθηκε η συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) ανάστροφης φάσης, οι γενικές αρχές και περιγραφή της οποίας αναφέρθηκαν παραπάνω. Για τη συγκεκριμένη ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

•Σύστημα παροχής κινητής φάσης.

Η ροή του υγρού έκλουσης (κινητή φάση), ρυθμίστηκε στο 1,5 ml/min, κι αποτελείται από τα εξής μέρη:

Πίνακας 5: Σύσταση κινητής φάσης

| | | | |
|---------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Φιάλη A | 25 % CH ₃ CN | 75% H ₂ O (Nanopure) | 10 g/l NaClO ₄ |
| Φιάλη C | 100% CH ₃ CN | | |

Η προσθήκη του NaClO₄ γίνεται για να προσανατολιστεί η γραμμική αλκυλοαλυσίδα των φορτισμένων μορίων των LAS προς την υδρογονανθρακική αλυσίδα της στατικής φάσης, (Marcomini et al., 1988). Για την παρασκευή του διαλύματος της Φιάλης A, διαλύεται το NaClO₄ μέσα στο μείγμα CH₃CN - H₂O, υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα και στη συνέχεια φιλτράρδεται με ηθμό Pall, Hhydrophilic polypropylene membrane filter, 47mm/45μm.

Πίνακας 6: Χρονοπρόγραμμα εισαγωγής κινητής φάσης

| Χρόνος | % C | % A |
|--------|-----|-----|
| 0 | 25 | 75 |
| 5 | 30 | 70 |
| 25 | 30 | 70 |
| 30 | 25 | 75 |

Προτιμήθηκε η χρήση μείγματος CH₃CN - H₂O έναντι μεθανόλης λόγω του χαμηλότερου ιξώδους που παρουσιάζει το μείγμα. την έκλουση των LAS εφαρμόστηκε η παραδίπλα βαθμιδωτή (gradient) μέθοδος που περιγράφεται στον Πίνακα 6, υπό θερμοκρασία στήλης 40°C. Η συγκεκριμένη μέθοδος έκλουσης παρουσίασε τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες που αναζητήθηκαν

στη βιβλιογραφία, (Ζέρβας, 2004) :

- Σχετικά σύντομο χρόνο διάρκειας
- επιτυχή διαχωρισμό των ομολόγων LAS

Σχόλιο [u32]: σελ. 64-65

- ξεπέραςμα του προβλήματος της επικάλυψης των κορυφών των ομολόγων C₈ και C₁₀ από αυτές διαφόρων οργανικών ακαθαρσιών που εκλούνται στα πρώτα λεπτά (0-4 min) της διαδικασίας.
- ξεπέραςμα του προβλήματος του ανεπιθύμητου ύψους της baseline

•Σύστημα εισαγωγής δείγματος (injector)

Αποτελείται από μια περιστρεφόμενη βαλβίδα υψηλής πίεσης με βρόγχο παραλαβής δείγματος, όγκου 20 μL.

•Σύστημα ανίχνευσης

Το μήκος κύματος που επελέγη για όλα τα ομόλογα των LAS, ήταν 224 nm.

•Πρότυπα δείγματα

Ως πρότυπο μείγμα LAS λήφθηκε τεχνικό προϊόν LAS, γνωστής συγκέντρωσης και περιεκτικότητας σε κάθε ομόλογο C₁₀-C₁₃, με γενικό τύπο R-C₆H₄NaO₃S και R=αλκυλομάδα (C_nH_{2n+1}), όπου n=10-13. Το πρότυπο δείγμα παρασκευάστηκε με διάλυση συγκεκριμένης ποσότητας προτύπου μείγματος σε διάλυμα H₂O Nanopure – μεθανόλης μέσα στο οποίο είχαν προστεθεί SDS (Sodium Dodecyl sulphate) και 1% κ.ο. διαλύματος φορμαλδεΐδης (HCHO) 37%, ως συντηρητικού.

Ομοίως παρασκευάζεται και το πρότυπο δείγμα C₈ που χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο και προστίθεται στα αρχικά στάδια της αναλυτικής διαδικασίας, όπως προαναφέρθηκε.

Τέλος από τα δύο παραπάνω πρότυπα διαλύματα παρασκευάζεται μείγμα γνωστής συγκέντρωσης, που ονομάστηκε δείγμα LAS MIX + C₈.

Η ποιοτική ανάλυση – ταυτοποίηση των ομολόγων, βασίστηκε στο σχετικό χρόνο κατακράτησης (Relative Retention Time- RRT) του καθενός, σε σχέση με αντίστοιχα χρωματογραφήματα της βιβλιοθήκης για συνθήκες ανάλυσης παρόμοιες με αυτές που εφαρμόστηκαν στη συγκεκριμένη αναλυτική διαδικασία. Από τις δυο κορυφές που εμφανίζονται για το κάθε ομόλογο C₁₀-C₁₃ στα χρωματογραφήματα, η πρώτη κορυφή αφορά το σύνολο των «εσωτερικών ισομερών», ενώ η δεύτερη το σύνολο των «εξωτερικών ισομερών» του κάθε ομολόγου.

Η ποσοτική ανάλυση των αγνώστων δειγμάτων, βασίστηκε στο σχετικό παράγοντα απόκρισης RRF (Relative Response Factor) που υπολογίστηκε για κάθε ομόλογο LAS ως προς το C₈ LAS, από το χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος LAS MIX + C₈. Ο συντελεστής RRF συσχετίζει την απόκριση του ανιχνευτή για κάθε ομόλογο, με το εσωτερικό πρότυπο.

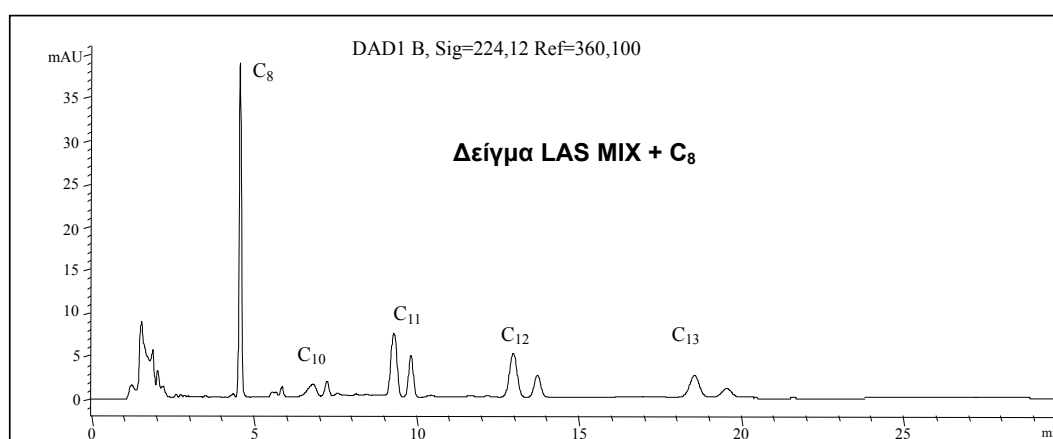
Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, ένεση από το δείγμα LAS MIX + C₈ εισαγόταν κάθε νέα αναλυτική μέρα στη συσκευή, στις ίδιες ακριβώς συνθήκες που αναλύονταν και τα άγνωστα δείγματα, ακριβώς πριν από την εισαγωγή των άγνωστων δειγμάτων στη συσκευή, καθώς και μετά τη συνεχή ανάλυση 10-15 δειγμάτων την ίδια αναλυτική μέρα.

Από το χρωματογράφημα του δείγματος LAS MIX + C₈, υπολογίζεται με την παρακάτω Σχέση 1 το RRF_i, όπου ο δείκτης i = 10, 11, 12, 13 αφορά το αντίστοιχο ομόλογο C_i LAS, και όπου concC_i και areaC_i η συγκέντρωση C_i LAS και η επιφάνεια της κορυφής του ομολόγου C_i LAS αντίστοιχα, στο χρωματογράφημα του δείγματος LAS MIX + C₈.

$$RRF_i = \frac{(concC_8)(areaC_i)}{(areaC_8)(concC_i)} \quad \text{Σχέση 1: Υπολογισμός του RRF}_i$$

Η συγκέντρωση κάθε ομολόγου C_i LAS λαμβάνεται από το γνωστό ποσοστό που του αντιστοιχεί στο πρότυπο δείγμα LAS MIX.

Τυπικό χρωματογράφημα του προτύπου δείγματος LAS MIX + C₈, παρατίθεται στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17: Χρωματογράφημα του προτύπου δείγματος LAS MIX + C₈

Η συσκευή λειτούργησε συνεχώς καθ' όλο το χρονικό διάστημα των αναλύσεων, χωρίς διαδικασίες ανοίγματος κλεισίματος, έτσι ώστε να επιτευχθούν το δυνατό πιο σταθερές συνθήκες ανάλυσης.

Αποτελεσματικότητα & αξιοπιστία της αναλυτικής μεθόδου

Η ανάκτηση της μεθόδου κυμαίνεται ανάμεσα στο 81-98,2% +/- 2% ανάλογα το ομόλογο και το είδος του δείγματος (Ζέρβας, 2004; Μαρκουλάκης, 2004; Πάντελη, 2003; Schröder et al, 1999). Η επαναληψιμότητα έχει SD (standard deviation) της τάξης του 2,83-3,99%, ενώ το όριο

Σχόλιο [u33]: σελ. 20

Σχόλιο [u34]: σελ. 17-18

Σχόλιο [u35]: σελ. 51

ποσοτικοποίησης της μεθόδου (LOQ, limit of quantification) είναι 0,387-0,645 µg/lit LAS, ομοίως ανάλογα το ομόλογο (Μαρκουλάκης, 2004).

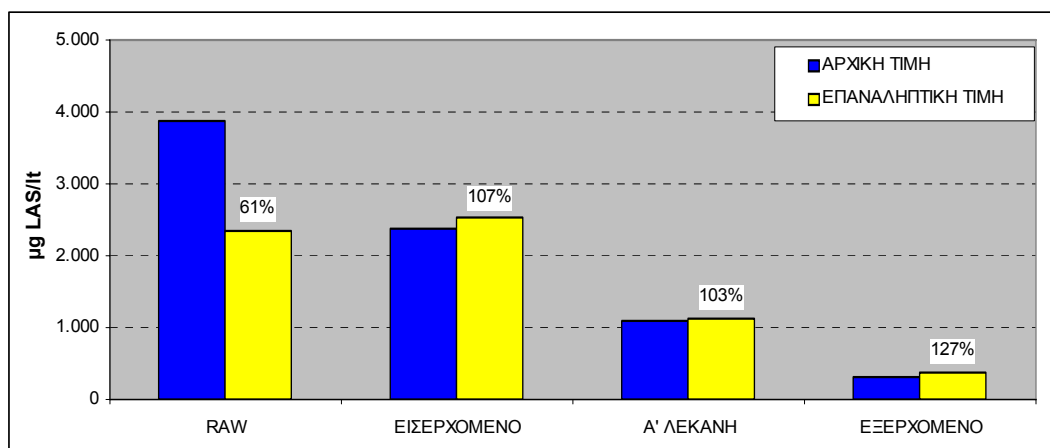
Σχόλιο [u36]: σελ. 20

Για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων αναλύθηκαν και δυο όμοια «λευκά» δείγματα, προκειμένου να εκτιμηθεί πιθανή παρουσία LAS σε αναλώσιμα (φίλτρα κλπ.), πιθανές επιμολύνσεις κατά τη διάρκεια των αναλύσεων ή αναποτελεσματικό πλύσιμο των σκευών της ανάλυσης. Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν με νερό Nanopure και φορμαλδεΐδη (HCHO). Ο χειρισμός των δειγμάτων αυτών έγινε σαν να επρόκειτο για άγνωστα δείγματα λυμάτων κι ακολουθήθηκε όλη η αναλυτική διαδικασία εξ' αρχής, με διήθηση, εκχύλιση στη Soxhlet, εκλούσεις, ένεση στην HPLC. Και στις δυο περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των LAS ήταν μη ανιχνεύσιμες, πράγμα που έρχεται σε συμφωνία και με άλλες σχετικές εργασίες (Μαρκουλάκης, 2004).

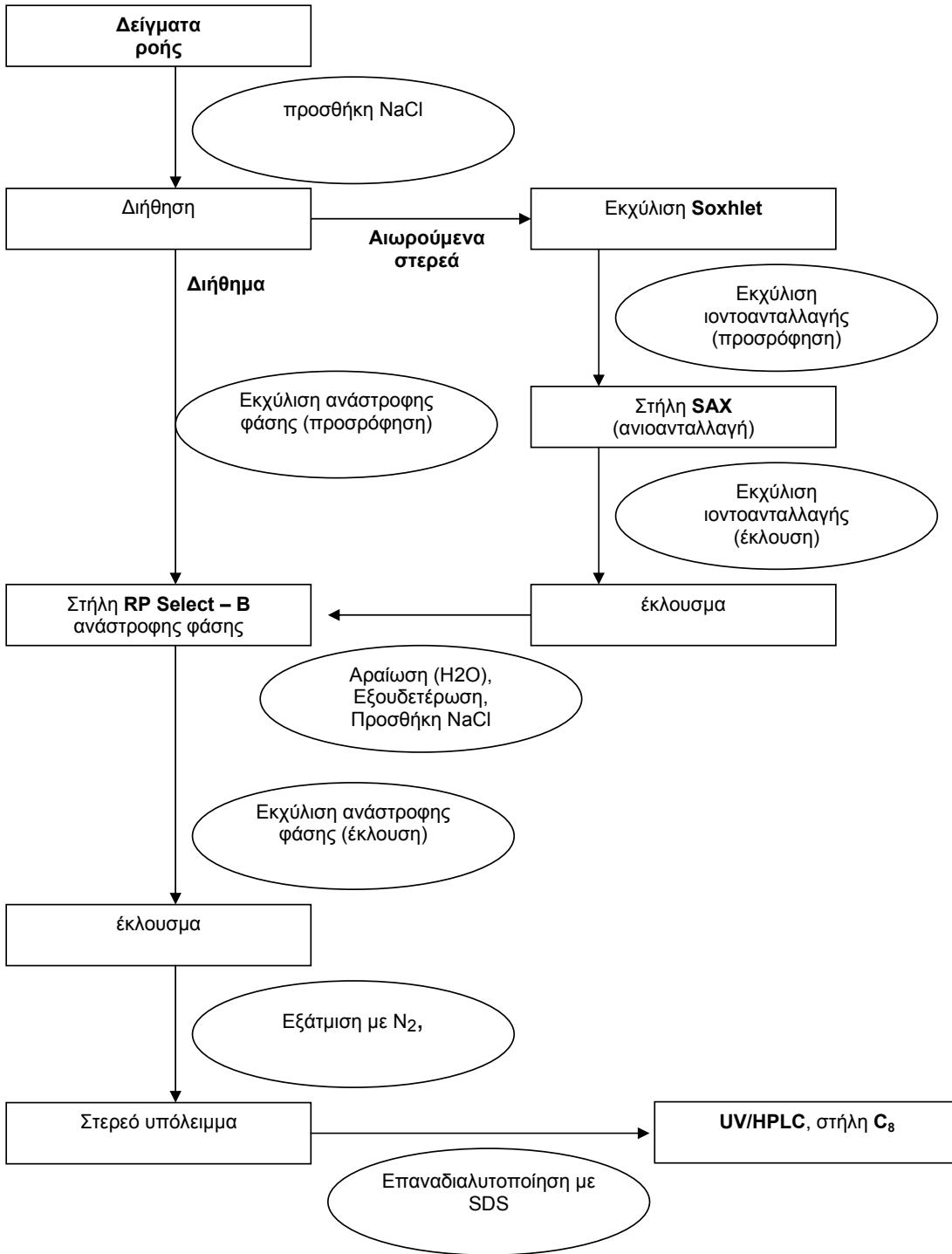
Σχόλιο [u37]: σελ. 25-30

Τα δείγματα της Α΄ Φάσης δειγματοληψίας (καλοκαίρι 2003), αναλύθηκαν δυο φορές σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, με μεσολάβηση 29-19 ημερών ανάμεσα στις δυο αναλύσεις, προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση της αποθήκευσης στα αποτελέσματα. Όπως φαίνεται παρακάτω στο Γράφημα 2, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι στα δείγματα «Raw» ο παράγοντας της αποθήκευσης ασκεί καθοριστική σημασία, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα δεν υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις. Αυτό μάλλον οφείλεται στις αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών στα δείγματα Raw, με αποτέλεσμα την προσρόφηση και βιοαποικοδόμηση των LAS. Σύμφωνα με τους Fujita et al, 1990, η συγκέντρωση των LAS μειώνεται μέχρι και στο 50% μέσα σε 5 ημέρες, λόγω προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά, η οποία χωρεί ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης

Γράφημα 2: Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης σε δείγματα που δεν έχουν υποστεί διήθηση



Σχηματικά το διάγραμμα ροής της όλης αναλυτικής διαδικασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 18



Σχήμα 18: Διάγραμμα ροής αναλυτικής διαδικασίας LAS συνολικά

2.3.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΟΝΤΩΝ

Γενικά

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των λυμάτων στην ΕΕΛ της Πόμπιας σε ιόντα NH_4^+ , NO_3^- και PO_4^{3-} , χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας, ion chromatography (IC), λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων της σε σχέση με άλλες αναλυτικές μεθόδους (φασματοφωτομετρία, τιτλοδότηση, εναπόθεση κι ηλεκτροαναλυτικές μέθοδοι). Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

- Υψηλή ευαισθησία
- Έλλειψη παρεμπόδισης από το υπόστρωμα του δείγματος
- Πολλαπλοί προσδιορισμοί ιόντων ίδιου ηλεκτρικού φορτίου σε ταυτόχρονη αναλυτική διαδικασία.

Η ιοντική χρωματογραφία αναπτύχθηκε από τους ερευνητές, λόγω της αδυναμίας της HPLC ιοντοανταλλαγής να ανιχνεύσει με τους διαθέσιμους ανιχνευτές της, τα μείγματα ανόργανων κι οργανικών ιόντων μετά το διαχωρισμό τους στη στήλη. Τα ιόντα αυτά θα μπορούσαν να ανιχνευθούν αγωγιμομετρικά, αλλά το υγρό έκλουσης της HPLC ιοντοανταλλαγής περιέχει μεγάλες ποσότητες ηλεκτρολυτών κι επομένως εμφανίζει μεγάλο σήμα υποβάθρου, που επικαλύπτει την εμφάνιση των κορυφών των διαχωριζόμενων ιόντων.

Στην ιοντική χρωματογραφία το πρόβλημα αυτό λύθηκε με καταστολή της αγωγιμότητας του υγρού έκλουσης και παράλληλη αύξηση της αγωγιμότητας των διαχωριζόμενων ιόντων, μέσω της προσθήκης μετά τη στήλη διαχωρισμού ενός καταστολέα (suppressor). Με τον τρόπο αυτό μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ο πολύ ευαίσθητος αγωγιμομετρικός ανιχνευτής.

Μια ακόμη διαφορά σε σχέση με τη HPLC ανάστροφης φάσης, είναι το ότι η στατική φάση έχει σταθερό ηλεκτρικό φορτίο και ανάλογα με το είδος των ενώσεων που πρόκειται να προσδιοριστούν επιλέγεται να είναι ανιονική ή κατιονική.

Ο διαχωρισμός των ιόντων βασίζεται στην ιδιότητά τους να ανταλλάσσονται αμφίδρομα μεταξύ των ιοντικών θέσεων μιας στερεής αδιάλυτης φάσης και μιας εξωτερικής υγρής φάσης. Ανάλογα με το μέγεθος ή το φορτίο του, κάθε ιόν έχει διαφορετική συγγένεια με την κινητή ή τη στατική φάση. Σαν αποτέλεσμα, ο χρόνος κατακράτησης στη στήλη είναι διαφορετικός για κάθε ιόν κι έτσι τα διαφορετικά ιόντα εκλούνται σε διαφορετικό χρόνο και διαχωρίζονται (Χατζηγιωάννου και Κούπαρης, 1997).

Ο ιοντικός χρωματογράφος αποτελείται από τα δοχεία του υγρού έκλουσης, μια αντλία σταθερής παροχής, τη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος με βρόγχο, τη στήλη διαχωρισμού, τον ανιχνευτή ροής και το σύστημα λήψης του σήματος. Επιπλέον περιλαμβάνει, τον καταστολέα της κινητής φάσης, που μπορεί να είναι ιοντοανταλλακτική ρητίνη ή μικροσυσκευή ιοντοανταλλακτικής μεμβράνης με το απαραίτητο διάλυμα λουτρού.

Οι στήλες διαχωρισμού ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούν ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, που είναι αδιάλυτα στο νερό και τους οργανικούς διαλύτες οργανικά πολυμερή, και έχουν σε καθορισμένες θέσεις ιονίσιμες δραστικές ομάδες ανταλλάξιμες μέσα στη στήλη με άλλα ιόντα του ίδιου φορτίου που υπάρχουν στην κινητή φάση.

Η μετρούμενη αγωγιμότητα απεικονίζεται υπό μορφή κορυφής σε ένα διάγραμμα αγωγιμότητας / χρόνου έκλουσης συνήθως σε υπολογιστή, μέσω του οποίου είναι δυνατός τόσο ο ποιοτικός προσδιορισμός των περιεχομένων ιόντων (βάση του χρόνου έκλουσης στις συγκεκριμένες συνθήκες του πειράματος), όσο κι ο ποσοτικός προσδιορισμός τους, (με ολοκλήρωση της επιφάνειας που καταλαμβάνει η κορυφή του κάθε ιόντος).

Αναλυτική διαδικασία

➤ Εισαγωγικά

Τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση είχαν προηγουμένως πλυθεί και ξεπλυθεί με νερό Nanopure απαλλαγμένου από ανόργανες κι οργανικές προσμίξεις κι είχαν αφεθεί να στεγνώσουν στο φούρνο των 103°C του εργαστηρίου. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τις αραιώσεις των δειγμάτων και τα ενδιάμεσα ξεπλύματα του οργάνου ήταν επίσης Nanopure.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν όλες μαζί και για μεν τα δείγματα του καλοκαιριού (Αύγουστος 2003) ο χρόνος αποθήκευσης ήταν 4-4,5 μήνες, ενώ για τα δείγματα του φθινοπώρου (Οκτώβριος 2003) ο αντίστοιχος χρόνος ήταν 2-2,5 μήνες περίπου. Η διαδικασία των αναλύσεων διήρκεσε συνολικά 4 ημέρες, στη διάρκεια των οποίων οι συσκευές ήταν συνεχώς σε λειτουργία, προκειμένου να επιτευχθούν το δυνατόν πιο σταθερές συνθήκες ανάλυσης.

Δεδομένου ότι δεν πρέπει να εισαχθεί στον ιοντικό χρωματογράφο τίποτα με μέγεθος μεγαλύτερο των 0,45 μm, πριν την εισαγωγή στη συσκευή γίνεται φιλτράρισμα του δείγματος με δίσκο πορώδους 0,45 μm και το δείγμα είναι έτοιμο για εισαγωγή στη συσκευή.

➤ Ανιόντα (NO_3^- και PO_4^{3-})

Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας με τα εξής χαρακτηριστικά.

•Σύστημα παροχής κινητής φάσης.

Η ροή του υγρού έκλουσης (κινητή φάση), ρυθμίστηκε στο 1,5 ml/min κι η αντλία υψηλής πίεσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η GP50 (Gradient Pump), της Dionex.

Σε ότι αφορά τη σύσταση της κινητής φάσης, αυτή περιγράφεται στον πίνακα 7:

Πίνακας 7: Σύσταση κινητής φάσης για την ανάλυση των ανιόντων

| | | | |
|---------|--|---|----------------|
| Φιάλη C | 100% H ₂ O (Nanopure) | | Απαέρωση με He |
| Φιάλη D | 3,4 x 10 ⁻³ M Na ₂ CO ₃ | 3,6 x 10 ⁻³ M NaHCO ₃ | Απαέρωση με He |

Πίνακας 8: Χρονοπρόγραμμα εισαγωγής κινητής φάσης

| Χρόνος | % C | % D |
|--------|-----|-----|
| 0 | 50 | 50 |
| 8 | 50 | 50 |

Για την έκλουση των ανιόντων εφαρμόστηκε η παραδίπλα ισοκρατική μέθοδος που περιγράφεται στον Πίνακα 8 και διαρκεί 8 λεπτά.

•Σύστημα εισαγωγής δείγματος

Που αποτελείται από αυτόματο δειγματολήπτη και βρόγχο παραλαβής δείγματος, όγκου 20 µL.

•Στήλη. Υπάρχει προστήλη που έχει προστατευτικό ρόλο (guard column) και χρησιμοποιείται για να καθαριστεί ολοκληρωτικά το δείγμα από ακαθαρσίες που πιθανά έχουν απομείνει παρά το αρχικό φιλτράρισμα. Σε σειρά με την προστήλη βρίσκεται η στήλη διαχωρισμού που περιέχει τη στατική φάση.

Στη συγκεκριμένη ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η προστήλη Ionpack AG4A--SC 4mm, της Dionex και η στήλη Ionpack AS4A--SC 4mm, επίσης της Dionex.

•Σύστημα καταστολής της κινητής φάσης, χρησιμοποιείται για να κατασταλεί η υψηλή αγωγιμότητα της κινητής φάσης και να είναι ευκρινής η αγωγιμότητα που οφείλεται στα ανιόντα του δείγματος. Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με τον καταστολέα ASRS-Ultra 4mm της Dionex.

•Σύστημα ανίχνευσης. Χρησιμοποιήθηκε ο αγωγιμομετρικός ανιχνευτής της Dionex CD20.

➤ **Κατιόντα (NH₄⁺)**

Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας με τα εξής χαρακτηριστικά.

•Σύστημα παροχής κινητής φάσης.

Η ροή του υγρού έκλουσης (κινητή φάση), ρυθμίστηκε στο 1 ml/min κι η αντλία υψηλής πίεσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν Marathon IV.

Η κινητή φάση αποτελείται από 2×10^{-2} M MSA (Μεθανοσουλφονικό οξύ) και η διάρκεια της ανάλυσης προσδιορίστηκε στα 11 λεπτά.

•**Σύστημα εισαγωγής δείγματος**

Αποτελείται από αυτόματο δειγματολήπτη και βρόγχο παραλαβής δείγματος, όγκου 100 µL.

•**Στήλη.** Υπάρχει προστήλη που έχει προστατευτικό ρόλο (guard column) και χρησιμοποιείται για να καθαριστεί ολοκληρωτικά το δείγμα από ακαθαρσίες που πιθανά έχουν απομείνει μετά το αρχικό φιλτράρισμα. Σε σειρά με την προστήλη βρίσκεται η στήλη διαχωρισμού που περιέχει τη στατική φάση.

Στη συγκεκριμένη ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η προστήλη Ionpack CG12, της Dionex και η στήλη Ionpack CS12, επίσης της Dionex.

•**Σύστημα καταστολής της κινητής φάσης,** εξοπλισμένης με τον καταστολέα CSRS-Ultra 4mm της Dionex.

•**Σύστημα ανίχνευσης.** Χρησιμοποιήθηκε ο αγωγιμομετρικός ανιχνευτής της Dionex CDM-II.

➤ **Γενικά για την ανάλυση συνολικά**

Πρότυπα δείγματα

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των δειγμάτων χρησιμοποιείται η μέθοδος της καμπύλης αναφοράς, κατασκευασμένης από πρότυπα διαλύματα των υπό ανάλυση ιόντων, διαφορετικών συγκεντρώσεων. Για να κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς, εισάγεται στη συσκευή διαδοχικά η σειρά των προτύπων διαλυμάτων κάθε νέα αναλυτική μέρα, στις ίδιες ακριβώς συνθήκες που αναλύονται και τα άγνωστα δείγματα, ακριβώς πριν από την εισαγωγή των άγνωστων δειγμάτων. Τα πρότυπα διαλύματα εισάγονται και στο τέλος κάθε αναλυτικής μέρας. Η ολοκλήρωση της κορυφής που λαμβάνεται για το κάθε ιόν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, δίνει μια αντιστοίχιση της συγκέντρωσης του με τη μετρούμενη επιφάνεια, μέσω της οποίας κατασκευάζεται το διάγραμμα και η σχετική βέλτιστη ευθεία προσαρμογής με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, για το κάθε διαφορετικό ιόν. Ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της ευθείας πρέπει να είναι τουλάχιστον 0,99.

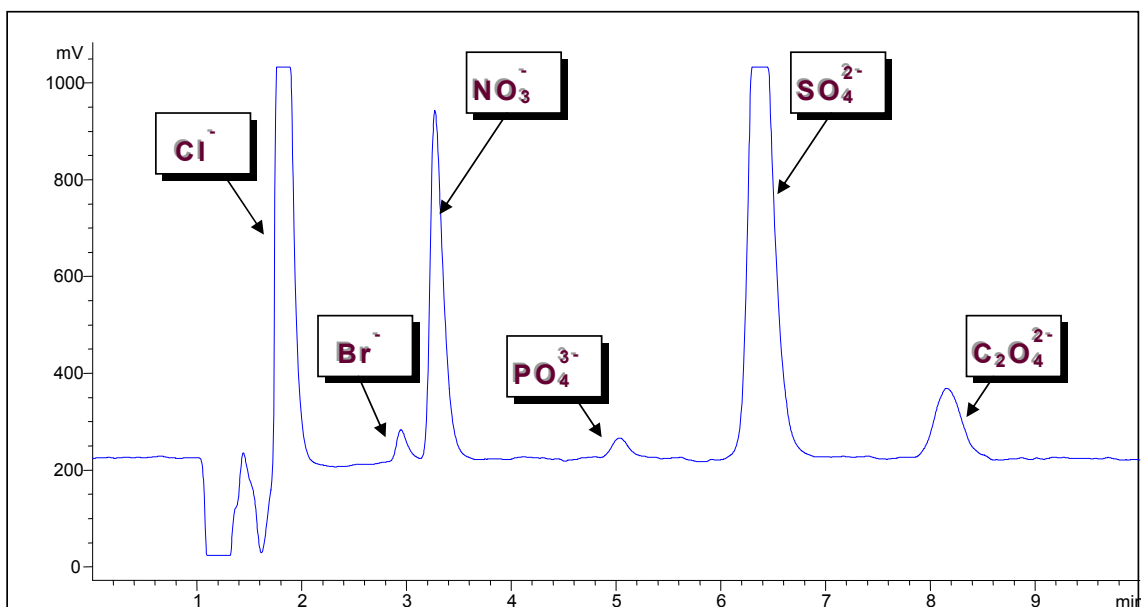
Οι συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων για το σχεδιασμό της καμπύλης αναφοράς, επιλέγονται με βάση τις εκτιμώμενες συγκεντρώσεις των ιόντων στα άγνωστα δείγματα. Σαν βάση για την παρασκευή της σειράς των προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν ειδικά πυκνά πρότυπα διαλύματα sTOCk, που συντηρεί το εργαστήριο για τις αναλύσεις του και από τα οποία με διαδοχικές αραιώσεις ακριβείας ελήφθησαν τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν δίνονται παρακάτω στον πίνακα 9.

Τα άγνωστα δείγματα αραιώνονταν κατάλληλα όπως προαναφέρθηκε με νερό Nanopure, ανάλογα με το είδος και την εκτιμώμενη συγκέντρωσή τους, έτσι ώστε η μέτρηση να είναι εντός της περιοχής αξιόπιστης απόκρισης του οργάνου.

Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων

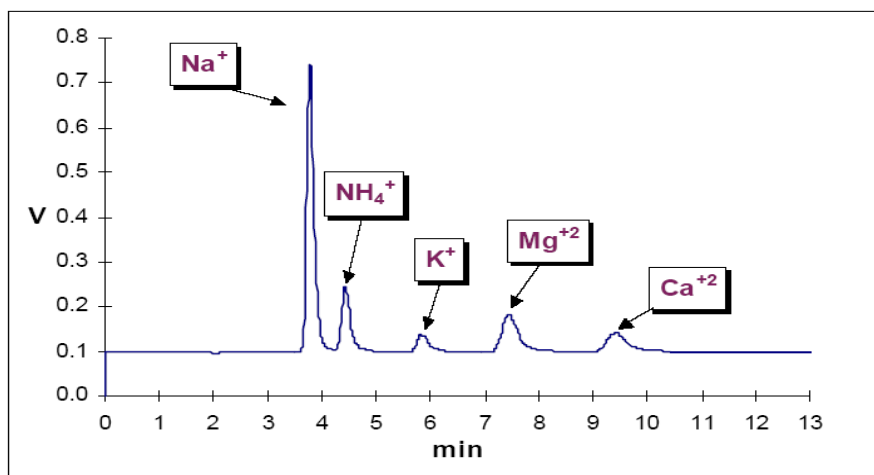
| ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΝΙΟΝΤΩΝ | | ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ |
|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| Συγκέντρωση σε ρrb NO_3^- | Συγκέντρωση σε ρrb PO_4^{3-} | Συγκέντρωση σε ρrb NH_4^+ |
| 78,81 | 17,69 | 50,26 |
| 210,17 | 47,16 | 100,51 |
| 437,85 | 98,25 | 201,03 |
| 788,12 | 176,85 | 502,57 |
| 2.101,66 | 471,60 | 1.005,14 |
| 4.378,46 | 982,50 | 2.010,29 |
| 8.756,92 | 1.965,01 | 3.015,43 |
| 13.135,38 | 2.947,51 | 5.025,72 |
| 26.270,77 | 5.895,02 | |

Τυπικά χρωματογραφήματα προτύπων δειγμάτων ανιόντων και κατιόντων παρατίθενται στα Σχήματα 19 και 20 αντίστοιχα.



Σχήμα 19: Χρωματογράφημα προτύπου δείγματος ανιόντων

Εκτός από τα δείγματα λυμάτων αναλύθηκαν και τα δυο δείγματα blank 3 και blank 4 που είχαν παρασκευαστεί, (δείγματα με A/A 106 και 107 στον πίνακα 29) και περιείχαν καθαρό νερό Nanopure και ως συντηρητικό διάλυμα χλωροφορμίου pure (CHCl_3), προκειμένου να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου συντήρησης των δειγμάτων. Από ότι διαπιστώθηκε δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές, και αυτές που προέκυψαν ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που ελήφθησαν και με τις συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων (παρασκευασθείσες – υπολογιζόμενες από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς). Για το λόγο αυτό δεν υπήρξαν διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές που να οφείλονται στον παράγοντα «αποθήκευση – συντήρηση», πράγμα που επιβεβαιώνεται κι από σχετικές εργασίες (Ζάρμπας Π, 2003).



Σχήμα 20: Χρωματογράφημα προτύπου δείγματος κατιόντων

Ενδιάμεσα με τα άγνωστα δείγματα (κάθε 10-15 άγνωστα δείγματα), αναλύθηκαν και λευκά δείγματα (καθαρό νερό Nanopure) καθώς και πρότυπα δείγματα, για τον έλεγχο της αξιοπιστίας των μετρήσεων, της σταθερότητας του οργάνου και της πιθανότητας επιμόλυνσης κάποιων από τα δομικά στοιχεία του οργάνου. Όπου παρατηρήθηκε διαφορά στις μετρούμενες τιμές πάνω από 5% για τα πρότυπα δείγματα, γινόταν επανάληψη της ανάλυσης των αντίστοιχων δειγμάτων, μετά από ξέπλυμα της συσκευής με καθαρό νερό Nanopure.

Η ανάκτηση της μεθόδου είναι μεγαλύτερη από 99% και η επαναληψιμότητα είναι της τάξης του 5%, ενώ το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 0,002- 0,005 mg/lit, ανάλογα με το μετρούμενο ιόν, (Καμπιώτη Α., 2000).

Σχόλιο [u38]: σελ. 55

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

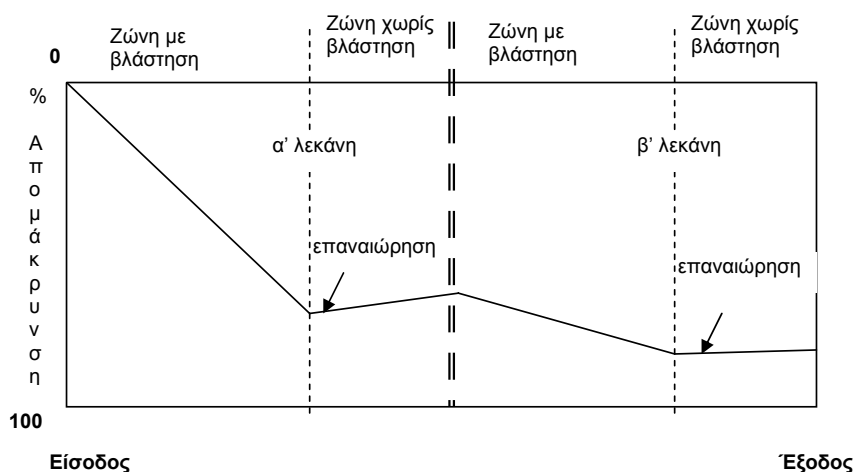
Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας που παρατέθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, παρουσιάζονται χωριστά για τον καθένα από τους εξεταζόμενους ρυπαντές, με γνώμονα τους στόχους της διατριβής που έχουν τεθεί στο κεφάλαιο 1.

3.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (TSS)

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, στις εγκαταστάσεις FWS έχουμε τόσο απομάκρυνση (κατακράτηση) όσο και παραγωγή Αιωρούμενων Στερεών (TSS). Ο χρόνος που συνήθως παρέχεται για ικανοποιητική απομάκρυνση των εισερχομένων Αιωρούμενων Στερεών είναι επαρκής, καθώς ο σχεδιασμός των εγκαταστάσεων FWS συνήθως γίνεται με κριτήριο κάποια άλλη(ες) παράμετρο π.χ. οργανικό φορτίο, άζωτο, φωσφόρο, που απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής. Βάσει της βιβλιογραφίας (US EPA 832/S-99), η συγκέντρωση των Αιωρούμενων Στερεών φτάνει σε ένα ελάχιστο μετά από περίπου 6 μέρες παραμονής, ενώ τη δεύτερη μέρα βρίσκεται ήδη στο περίπου 70-80% της ελάχιστης τιμής. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των Αιωρούμενων Στερεών κατά μήκος της εγκατάστασης ακολουθεί το παρακάτω σχήμα 21, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g39]: (σελ.4-12)

Σχόλιο [g40]: σελ.72



Σχήμα 21: Πορεία απομάκρυνσης Αιωρούμενων Στερεών κατά μήκος της εγκατάστασης FWS

Για τις μετρήσεις των Αιωρούμενων Στερεών (TSS), χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δείγματα με αυτά για τον προσδιορισμό των LAS (δείγματα του πίνακα 27 με AA από 1 έως 35). Οι σχετικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν παράλληλα με αυτές των LAS. Η μεθοδολογία και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ίδια με αυτά που προβλέπονται από το κανονικό πρωτόκολλο ανάλυσης, (APHA, Standard Methods), αλλά όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, η

Σχόλιο [u41]: Method 2540D

ξηρανση των ηθμών πραγματοποιήθηκε στους 60°C αντί των 103°C, για να μην καταστραφούν τα LAS που έχουν προσκολληθεί πάνω στα στερεά.

Προκειμένου να διασφαλιστεί η συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων με αυτά από άλλες εγκαταστάσεις, πραγματοποιήθηκαν συγκριτικές μετρήσεις των δυο μεθόδων, από τις οποίες προέκυψε ένας παράγοντας διόρθωσης για τη μέθοδο των 60°C.

Πίνακας 10: Αιωρούμενα στερεά

| Είδος δείγματος | Κωδικός δείγματος | TSS mg/lit |
|-----------------|-------------------------|--------------|
| Raw | 013 | 315,1 |
| Raw | 117 | 391,8 |
| Raw | 213 | 370,0 |
| Raw | 313 | 398,2 |
| Raw | 413 | 419,5 |
| Raw | 513 | 376,6 |
| Raw | 613 | 359,4 |
| Raw | 713 | 604,1 |
| Raw | 813 | 361,4 |
| | M.O. Raw | 410,1 |
| Εισερχόμενο | 009 | 169,6 |
| Εισερχόμενο | 113 | 383,2 |
| Εισερχόμενο | 209 | 313,5 |
| Εισερχόμενο | 309 | 335,9 |
| Εισερχόμενο | 409 | 364,4 |
| Εισερχόμενο | 509 | 314,5 |
| Εισερχόμενο | 609 | 337,4 |
| Εισερχόμενο | 709 | 337,7 |
| Εισερχόμενο | 809 | 312,4 |
| | M.O. Εισερχόμενο | 337,4 |
| α' λεκάνη | 109 | 92,8 |
| α' λεκάνη | 205 | 79,9 |
| α' λεκάνη | 305 | 83,9 |
| α' λεκάνη | 405 | 80,4 |
| α' λεκάνη | 505 | 81,0 |
| α' λεκάνη | 605 | 99,2 |
| α' λεκάνη | 705 | 77,4 |
| α' λεκάνη | 805 | 76,2 |
| | M.O. α' λεκάνη | 83,8 |
| Εξερχόμενο | 101 | 76,1 |
| Εξερχόμενο | 201 | 64,0 |
| Εξερχόμενο | 301 | 62,6 |
| Εξερχόμενο | 401 | 67,7 |
| Εξερχόμενο | 501 | 62,8 |
| Εξερχόμενο | 601 | 57,0 |
| Εξερχόμενο | 701 | 66,9 |
| Εξερχόμενο | 801 | 59,4 |
| | M.O. Εξερχόμενο | 64,6 |

Οι τιμές που παρατίθενται στη συνέχεια αναλυτικά στον πίνακα 10 κι απεικονίζονται στα γραφήματα 3, και 4, αφορούν τις διορθωμένες τιμές των αιωρούμενων στερεών.

Οι μετρηθείσες τιμές εισερχόμενων αιωρούμενων στερεών στην εγκατάσταση (δείγματα Raw) είναι κοντά σε τιμές άλλων εγκαταστάσεων που επεξεργάζονται λύματα αντίστοιχων περιοχών (Ansola et al, 2003; Mandi et al, 1996).

Σχόλιο [g42]: (σελ.30)

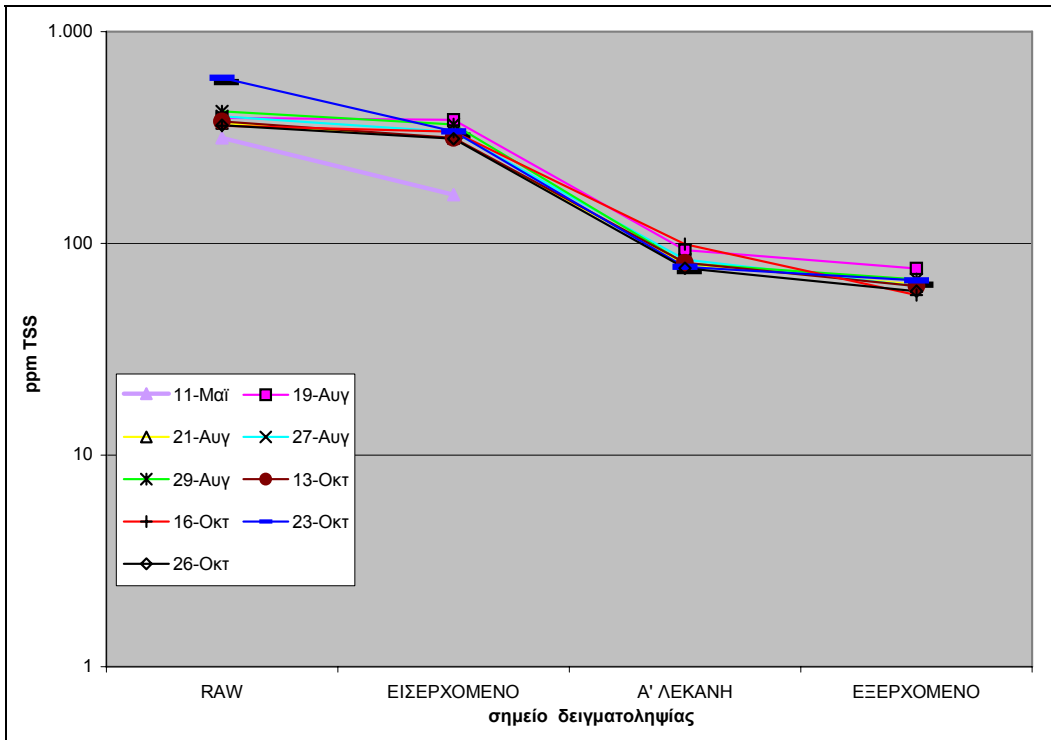
Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκε στη συνέχεια ο πίνακας 11 στον οποίο παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις των αιωρούμενων στερεών, συνολικά για όλη την εγκατάσταση καθώς και χωριστά για τα επιμέρους στάδια.

Στους ίδιους πίνακες παρατίθεται κι ο παράγοντας της επιφανειακής φόρτισης του υγρότοπου, που εκφράζει την ημερήσια επιβάρυνση που δέχεται ο υγρότοπος κι είναι ενδεικτική των συνθηκών λειτουργίας του. Για τον υπολογισμό της επιφανειακής φόρτισης, απαιτείται η ημερήσια υδραυλική παροχή προς την εγκατάσταση, παράμετρος που δε μετρήθηκε λόγω έλλειψης του κατάλληλου εξοπλισμού. Έτσι για τον υπολογισμό της επιφανειακής φόρτισης χρησιμοποιήθηκε η μέση ημερήσια παροχή στην εγκατάσταση, όπως δίνεται στην εργασία των Dialynas et al, 2002. Όπως προκύπτει από τον

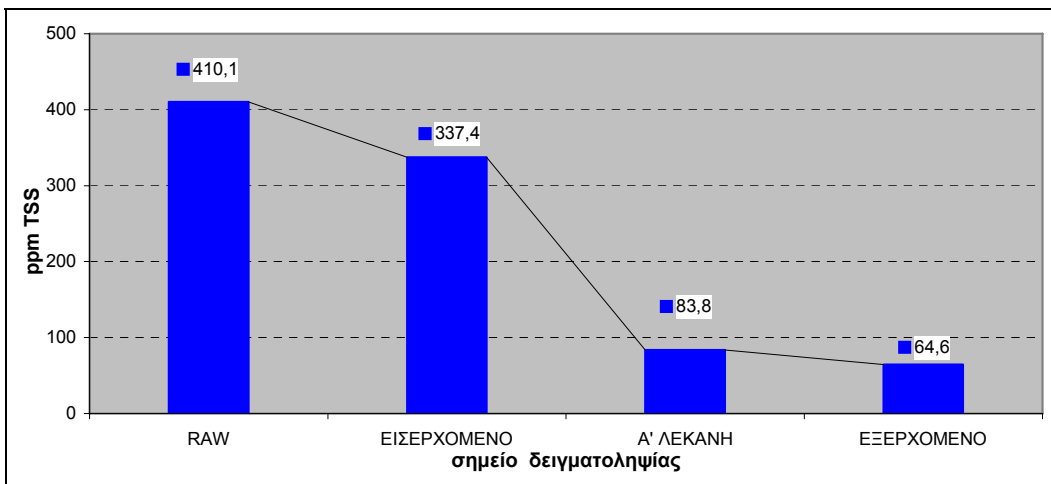
πίνακα 11 η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών συνολικά για την εγκατάσταση FWS

είναι της τάξης του ~80%, όπως και σε παρόμοιες εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται αντίστοιχα απόβλητα, (Knight et al, 1999).

Γράφημα 3: Τιμές Αιωρούμενων στερεών



Γράφημα 4: Μ.Ο. Τιμών Αιωρούμενων στερεών



Τα στοιχεία του πίνακα 11, απεικονίζονται στο αντίστοιχο γράφημα 5. Όπως φαίνεται στο γράφημα 5, και την αντίστοιχη εξίσωση της βέλτιστης ευθείας προσαρμογής, που απεικονίζει τη

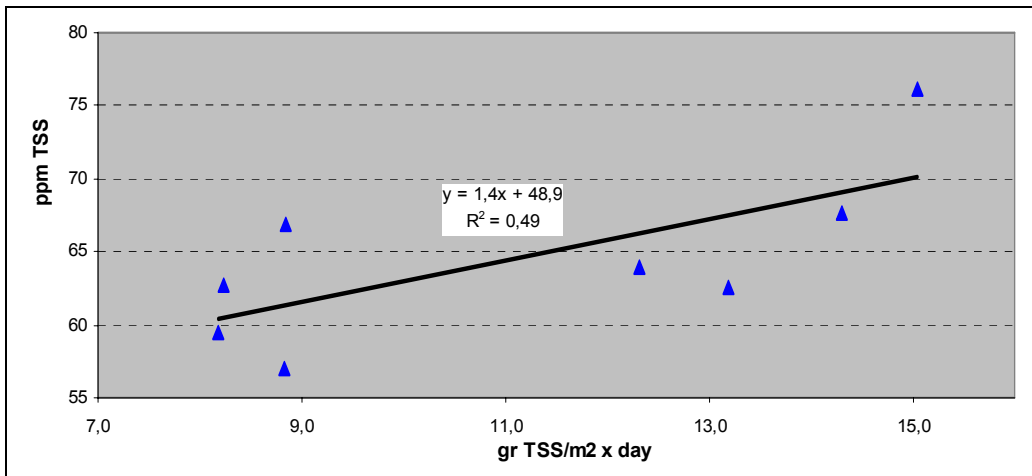
σχέση συγκέντρωσης εξερχόμενου – συνολικής επιφανειακής φόρτισης του υγρότοπου ως προς TSS, η συγκέντρωση των στερεών του εξερχόμενου αυξάνεται γραμμικά, καθώς αυξάνεται η φόρτιση της εγκατάστασης. Η παραπάνω συμπεριφορά της εγκατάστασης είναι αναμενόμενη, καθώς ο Μ.Ο. της συνολικής φόρτισης για την εγκατάσταση FWS σε στερεά όπως προκύπτει από τον πίνακα 11, είναι περίπου 11 grTSS/m² x day, τιμή υπερδιπλάσια της συνιστώμενης, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [u43]: σελ.59

Πίνακας 11: Αιωρούμενα στερεά απομακρύνσεις - φορτίσεις

| Ημερομηνία δειγμ/ψίας | Συνολική απομ/νη εγκατ/σης | Απομ/νη σηπτικών δεξαμενών | Απομ/νη Υγρότοπου συνολικά | Απομ/νη α' λεκάνης | Απομ/νη β' λεκάνης | Φόρτιση Υγρότοπου συνολικά (gr TSS/m ² xd) | Φόρτιση α' λεκάνης (gr TSS/m ² xd) | Φόρτιση β' λεκάνης (gr TSS/m ² xd) |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|---|---|---|
| 11-Μάι | | 46,19% | | | | | | |
| 19-Αύγ. | 80,58% | 2,19% | 80,14% | 75,79% | 17,99% | 15,05 | 19,25 | 16,70 |
| 21-Αύγ. | 82,70% | 15,29% | 79,58% | 74,52% | 19,86% | 12,31 | 15,75 | 14,38 |
| 27-Αύγ. | 84,29% | 15,65% | 81,37% | 75,03% | 25,39% | 13,19 | 16,87 | 15,10 |
| 29-Αύγ. | 83,85% | 13,14% | 81,41% | 77,93% | 15,78% | 14,31 | 18,30 | 14,48 |
| 13-Οκτ. | 83,33% | 16,50% | 80,04% | 74,25% | 22,48% | 8,23 | 10,53 | 9,72 |
| 16-Οκτ. | 84,13% | 6,14% | 83,09% | 70,59% | 42,51% | 8,83 | 11,30 | 11,91 |
| 23-Οκτ. | 88,93% | 44,10% | 80,19% | 77,08% | 13,59% | 8,84 | 11,31 | 9,29 |
| 26-Οκτ. | 83,55% | 13,58% | 80,97% | 75,60% | 22,01% | 8,18 | 10,46 | 9,15 |
| Μ.Ο. | 83,92% | 15,82% | 80,85% | 75,10% | 22,45% | 11,12 | 14,22 | 12,59 |

Γράφημα 5: TSS Εκροής / Φόρτιση ως προς TSS Υγρότοπου FWS



Οι συγκεντρώσεις του εξερχόμενου όμως στις εγκαταστάσεις των τεχνητών υγροτόπων, έχουν ένα κατώτατο όριο που δε μπορεί να ξεπεραστεί, καθώς υπεισέρχεται ο παράγοντας της πάγιας συγκέντρωσης «background concentration», που οφείλεται στην επαναιώρηση συστατικών του πυθμένα, παρασυρμού φυτικών υπολειμμάτων, βιομάζας, κλπ. (Greenway & Woolley, 1999). Η

συγκέντρωση αυτή εκτιμάται σε περίπου 10ppm TSS για την εγκατάσταση FWS της Πόμπιας, τιμή εντός του εύρους τιμών (3-15 ppm) που δίνονται από τη βιβλιογραφία (Kadlec et al, 2000).

Σχόλιο [g44]: σελ.56

Όπως προκύπτει από τα στοιχεία του πίνακα 11, το ποσοστό απομάκρυνσης των στερεών παραμένει περίπου σταθερό (~80%) και δεν εξαρτάται από την επιφανειακή φόρτιση που εφαρμόζεται στον υγρότοπο, για τη συγκεκριμένη περιοχή φορτίσεων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ποσοστό απομάκρυνσης για αυτό το εύρος φορτίσεων είναι συνήθως ανεξάρτητο της αρχικής συγκέντρωσης κι εξαρτάται κύρια από τους μηχανισμούς απομάκρυνσης και παραγωγής στερεών μέσα στην εγκατάσταση, (US EPA 832/S-99). Τα παραπάνω βέβαια ισχύουν για ώριμες εγκαταστάσεις που έχουν αναπτύξει επαρκώς τη βλάστησή τους που «καθλώνει» τα στερεά στον πυθμένα, ελαχιστοποιώντας τη συνεισφορά της «επαναιώρησης», (Braskerud, 2001).

Σχόλιο [g45]: (σελ.3-17)

Οι Kadlec και Knight, 1996, συλλέγοντας στοιχεία από 460 εγκαταστάσεις FWS με μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων εισερχόμενου – εξερχόμενου και διαφορετικά είδη εισερχόμενων αποβλήτων ($R^2 = 0,38$), πρότειναν την παρακάτω σχέση 2, προκειμένου να εκτιμηθεί η αναμενόμενη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών του εξερχόμενου.

$$C_o = 1,125 * C_i^{0,58}$$

Σχέση 2: Υπολογισμός της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών του εξερχόμενου

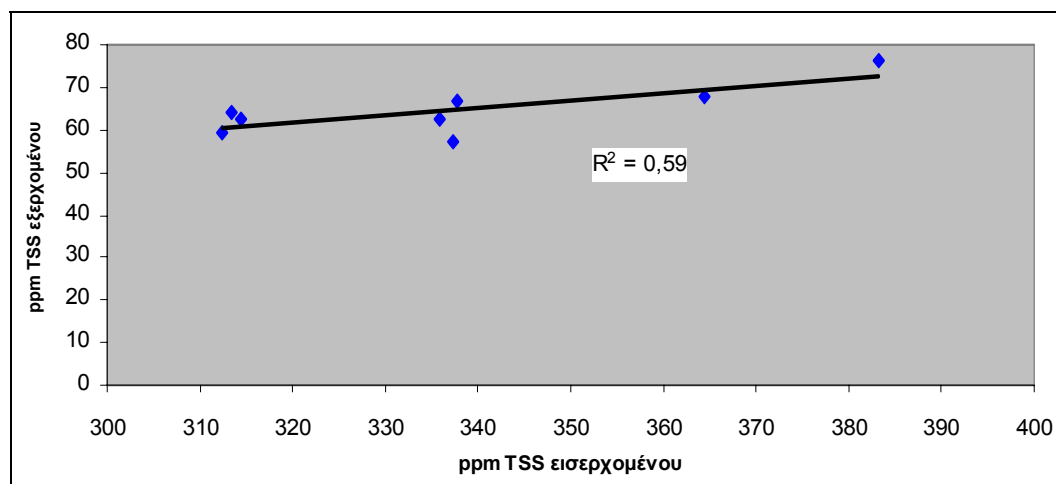
όπου: C_i = Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο εισερχόμενο ρεύμα της εγκατάστασης FWS (ppm). Αποτελεί το ΜΟ των δειγμάτων «εισερχόμενο» του πίνακα 10.

C_o = Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο εξερχόμενο ρεύμα της εγκατάστασης FWS (ppm). Αποτελεί το ΜΟ των δειγμάτων «εξερχόμενο» του πίνακα 10.

Η σχέση αυτή επιβεβαιώνει όσα προαναφέρθηκαν σχετικά με την επίδραση που ασκεί η φόρτιση (ευθέως ανάλογη της εισερχόμενης συγκέντρωσης) αιωρούμενων στερεών του υγρότοπου, στη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών του εξερχόμενου από τον υγρότοπο.

Αντικαθιστώντας στη σχέση 2 τις μέσες τιμές για τα δείγματα «εισερχόμενο» από τον Πίνακα 10, προκύπτει αναμενόμενη μέση τιμή εξερχόμενου 33 ppm, στην οποία αν προστεθεί η εκτιμώμενη τιμή της «πάγιας συγκέντρωσης» (background concentration) που προαναφέρθηκε, ~10ppm, προκύπτει μέση τιμή 43 ppm, που προσεγγίζει τη μέση τιμή των 64 ppm για τα «εξερχόμενο» του Πίνακα 10, με τη συσχέτιση των δειγμάτων που λήφθηκαν ($R^2 = 0,59$) να είναι σαφώς καλύτερη από αυτή του μοντέλου, όπως προκύπτει κι από το γράφημα 6.

Γράφημα 6: Αιωρούμενα στερεά εισερχομένου - εξερχόμενου



Από τις τιμές του πίνακα 11, προκύπτει ακόμα ότι το ποσοστό απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών παραμένει σταθερό και δεν επηρεάζεται αισθητά τουλάχιστον, από τις εποχικές μεταβολές καλοκαιριού-φθινοπώρου, σε συμφωνία και με άλλες σχετικές εργασίες (Knight et al, 1999). Η φυσική ανάπτυξη στην εγκατάσταση διαφορετικών φυτικών ειδών (βιοποικιλότητα), αντί της μονοκαλλιέργειας (monoculture), συνεισφέρει θετικά στη σταθερότητα των αποτελεσμάτων έναντι των εποχικών μεταβολών, (Karathanasis et al, 2003).

Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν ότι η απομάκρυνση των στερεών στις εγκαταστάσεις FWS, βασίζεται κύρια στην καθίζηση και λιγότερο σε βιοχημικές διεργασίες – μικροβιακές δραστηριότητες, οι οποίες επηρεάζονται από τις θερμοκρασιακές μεταβολές.

Σε ότι αφορά την αποτελεσματικότητα των επιμέρους σταδίων της εγκατάστασης επεξεργασίας παρατηρούνται τα εξής:

Η αποτελεσματικότητα των σηπτικών δεξαμενών στην απομάκρυνση των στερεών είναι πολύ χαμηλή (~15%) κι αντικατοπτρίζει το επίπεδο συντήρησης της εγκατάστασης. Τα ποσοστά απομάκρυνσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία από αντίστοιχες εγκαταστάσεις είναι αρκετά υψηλότερα (>45%), (Kivaisi, 2001).

Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα την υψηλή φόρτιση σε στερεά της εγκατάστασης FWS που ακολουθεί, που αφ' ενός επηρεάζει τη συγκέντρωση του εξερχόμενου σε στερεά κι αφ' ετέρου συνεισφέρει στη σταδιακή μείωση του όγκου των λεκανών της εγκατάστασης FWS – κύρια της α' λεκάνης- λόγω συσσώρευσης αιωρούμενων στερεών στον πυθμένα.

Η μείωση αυτή του όγκου δίνεται από τη σχέση 3, (US EPA 625/R-99).

$$V_{\text{μειωσης}} = (V_{ss} * t + V_{\text{υπολ.}} * t) * A_{\text{φυτεμ.}}$$

Σχέση 3: Υπολογισμός της μείωσης του όγκου των λεκανών

Σχόλιο [g46]: (σελ.74)

όπου: $V_{μείωσης}$ = μείωση του όγκου της εγκατάστασης για δεδομένη χρονική περίοδο

V_{ss} = μείωση του όγκου της εγκατάστασης οφειλόμενη σε αιωρούμενα στερεά

t = χρονική περίοδος αναφοράς

$V_{υπολ.}$ = μείωση του όγκου της εγκατάστασης οφειλόμενη σε φυτικά υπολείμματα

$A_{φυτεμ.}$ = επιφάνεια της ζώνης με βλάστηση της εγκατάστασης

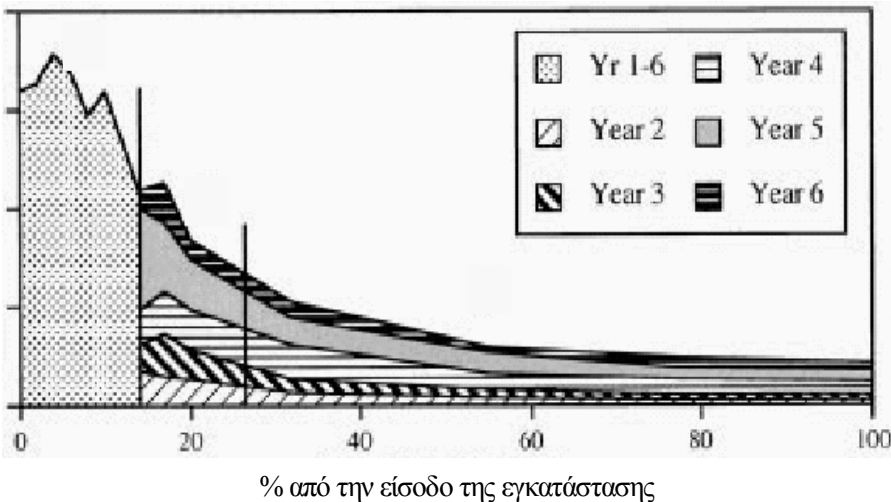
Για χαμηλά φορτισμένες εγκαταστάσεις FWS, αυτή η μείωση του όγκου είναι της τάξης 2-10 mm/χρόνο, (US EPA 832/S-99). Για εγκαταστάσεις με υψηλή συγκέντρωση εισερχομένων αιωρούμενων στερεών κι απομάκρυνση ~75%, η μείωση του όγκου λόγω της συσσώρευσης των αιωρούμενων στερεών και των φυτικών υπολειμμάτων, εκτιμάται σε ~24 m³/στρέμα x έτος (Gearheart et al, 1998).

Σχόλιο [g47]: σελ.3-17

Όπως αναφέρθηκε βέβαια και στο Κεφάλαιο 1, δεν έχει αναφερθεί για καμία εγκατάσταση FWS η ανάγκη απομάκρυνσης των στερεών, ακόμα κι ύστερα από 20 χρόνια λειτουργίας. Αυτό προφανώς οφείλεται και στον τρόπο κατασκευής τους (εκσκαφή λεκανών με σχετικά ψηλά περιμετρικά αναχώματα).

Η απόσταση που εκτείνεται η κλίνη των αιωρούμενων στερεών, εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους κι από την πυκνότητα της βλάστησης και το κύριο μέρος της εκτιμάται ότι απλώνεται σε 12,5 – 20% του μήκους της λεκάνης, (US EPA 832/S-99), όπως απεικονίζεται ενδεικτικά στο σχήμα 22, (Braskerud, 2001). Για το λόγο αυτό τα σημεία δειγματοληψίας των στερεών δειγμάτων (δείγματα στερεά και χύμα), επελέγησαν γύρω από το κατάντη άκρο της α' λεκάνης της εγκατάστασης.

Σχόλιο [g48]: σελ.3-17



Σχήμα 22: Ενδεικτική κατανομή της κλίνης των αιωρούμενων στερεών συναρτήσει της απόστασης στη λεκάνη μιας εγκατάστασης FWS

Το διάγραμμα ροής με τις βασικές διεργασίες που χωρούν στην εγκατάσταση FWS σχετικά με τα αιωρούμενα στερεά, καθώς και το ισοζύγιο μάζας των αιωρούμενων στερεών που μπαίνει – βγαίνει από την εγκατάσταση (χωρίς να έχει ληφθεί υπ’ όψιν η προέλευση των στερεών), περιγράφεται στο σχήμα 23.

Τα αποτελέσματα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) της πόλης του Ηρακλείου σε ότι αφορά την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών παρατίθενται στον πίνακα 12 κι απεικονίζονται στο γράφημα 7, μαζί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του συνόλου της εγκατάστασης της Πόμπιας (σηπτικές δεξαμενές και εγκατάσταση FWS).

Η ΕΕΛ της πόλης του Ηρακλείου υπερέρχει ως προς την αποτελεσματικότητα (% απομάκρυνση), τουλάχιστον κατά 10 ποσοστιαίες μονάδες. Αναμένεται όμως σε συνθήκες άρτιας λειτουργίας και συντήρησης της εγκατάστασης της Πόμπιας η διαφορά αυτή να μειωθεί, όπως προκύπτει κι από τις σχετικές εργασίες που προαναφέρθηκαν.

3.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ (TOC και COD)

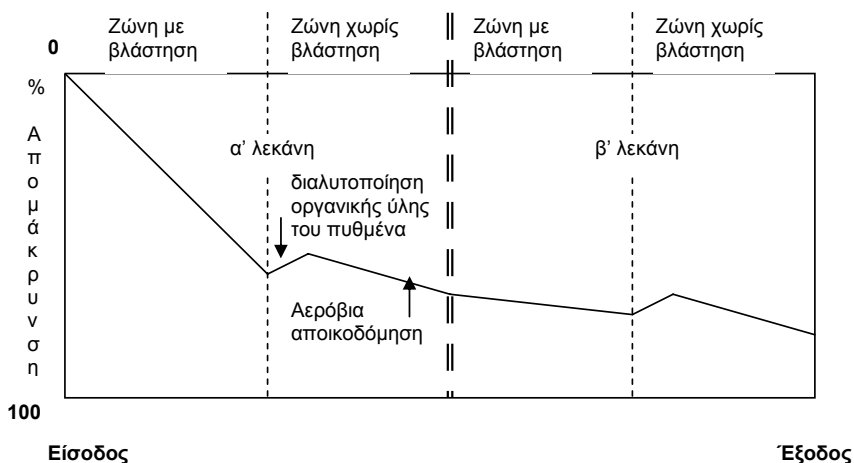
Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1, στις εγκαταστάσεις FWS οργανικό φορτίο απομακρύνεται αλλά και παράγεται μέσω φυσικοχημικών και βιοχημικών διεργασιών. Παλαιότερες εργασίες έχουν δείξει ότι οι μετατροπές του οργανικού φορτίου σχετίζονται με την ύπαρξη υποδοχέων ηλεκτρονίων και με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στην εγκατάσταση (McLatchey & Reddy, 1998).

Η ποιοτική σύσταση του εξερχόμενου αποβλήτου διαφέρει αισθητά αυτής του εισερχόμενου, καθώς βιοαποικοδομούνται προτιμότερα οι ενώσεις χαμηλού MB και οι μη αρωματικές ενώσεις. Το εξερχόμενο περιέχει επίσης υψηλότερο ποσοστό ενώσεων με φυτική προέλευση (π.χ. από φυτικά υπολείμματα). Έτσι το οργανικό φορτίο του εξερχόμενου έχει, (Pinney et al, 2000):

- Υψηλότερο ποσοστό αρωματικών ενώσεων κι ενώσεων μεγάλου MB, σε σχέση με το εισερχόμενο.
- Υψηλότερο ποσοστό φουλβικών ενώσεων σε σχέση με το εισερχόμενο.
- Υψηλότερη υδροφοβικότητα σε σχέση με το εισερχόμενο.
- Χαμηλότερη βιοαποικοδομησιμότητα.

Ο ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου κατά μήκος της εγκατάστασης ακολουθεί το παρακάτω σχήμα 24, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g49]: σελ.72

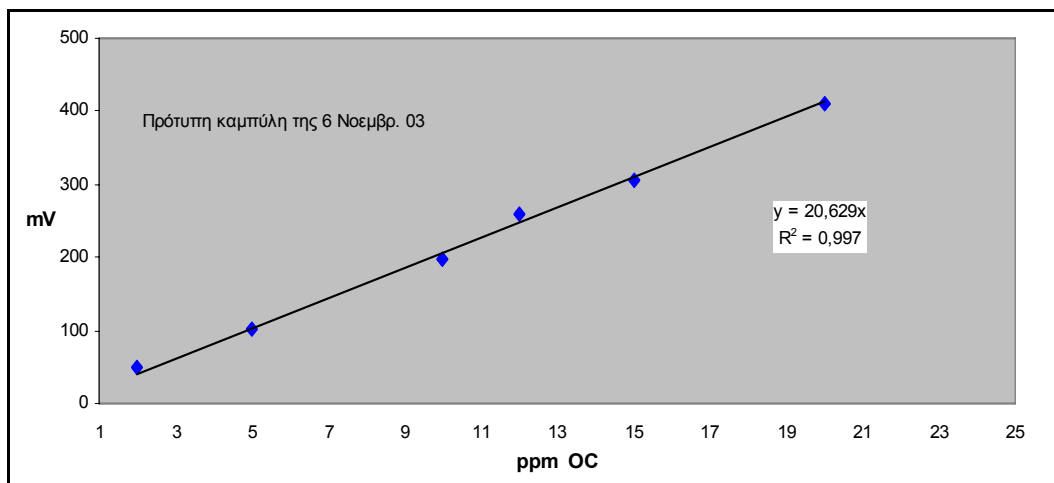


Σχήμα 24: Πορεία απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου κατά μήκος της εγκατάστασης FWS

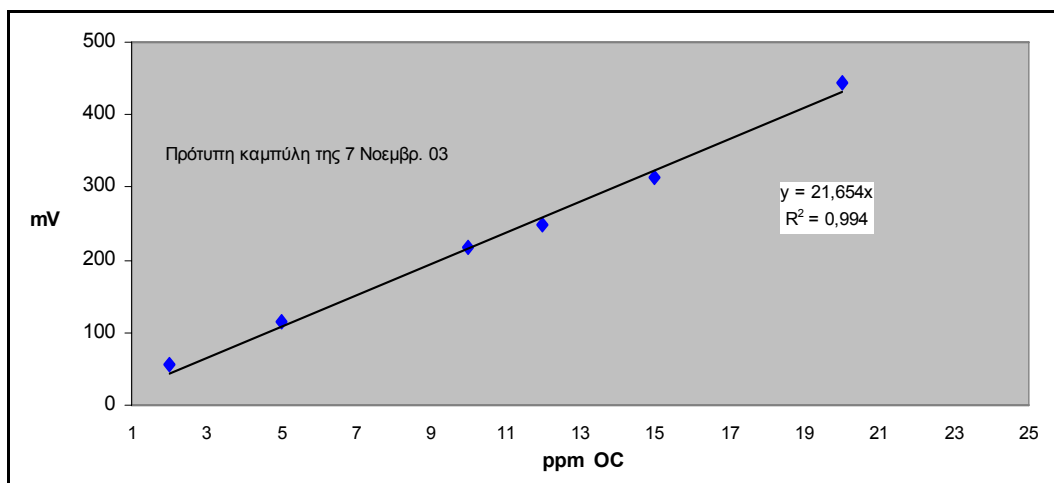
Για τις μετρήσεις του οργανικού φορτίου χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα του πίνακα 28 με AA από 40 έως 73.

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, για την ανάλυση του TOC κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη με τα πρότυπα δείγματα ΚΗΡ (φθαλικού καλίου), που παρουσιάζεται στα γραφήματα 8 και 9, από τα οποία προκύπτουν συντελεστές συσχέτισης $R^2 = 0,997$ και $0,994$ αντίστοιχα, ($> 0,99$).

Γράφημα 8: Πρότυπη καμπύλη TOC 1^{ης} ημέρας αναλύσεων



Γράφημα 9: Πρότυπη καμπύλη TOC 2^{ης} ημέρας αναλύσεων



Οι σχετικές μετρήσεις παρατίθενται αναλυτικά στον πίνακα 13 ενώ παράλληλα απεικονίζονται στα γραφήματα 10, 11 και 12. Από τις τιμές TOC και COD που παρατίθενται στον πίνακα 13, έχουν ήδη αφαιρεθεί οι τιμές των δειγμάτων με ΑΑ 72 και 73 κι αφορούν τα δείγματα blank 1 και blank 2, όπως εξηγήθηκε στο κεφάλαιο 2.

Πίνακας 13: Οργανικό φορτίο

| Είδος δείγματος | Κωδικός δείγματος | TOC mg/l | COD mg/l | Λόγος COD/TOC |
|-----------------|-------------------------|-------------|------------|---------------|
| Raw | 118 | 67,0 | 338 | 5,05 |
| Raw | 214 | 50,2 | 247 | 4,92 |
| Raw | 314 | 56,4 | 258 | 4,57 |
| Raw | 414 | 57,4 | 213 | 3,71 |
| Raw | 514 | 50,6 | 187 | 3,69 |
| Raw | 614 | 41,6 | 165 | 3,96 |
| Raw | 714 | 86,7 | 498 | 5,74 |
| Raw | 814 | 46,3 | 220 | 4,75 |
| | M.O. Raw | 57,0 | 266 | 4,55 |
| Εισερχόμενο | 114 | 36,1 | 137 | 3,79 |
| Εισερχόμενο | 210 | 25,6 | 110 | 4,29 |
| Εισερχόμενο | 310 | 35,2 | 134 | 3,81 |
| Εισερχόμενο | 410 | 31,6 | 123 | 3,89 |
| Εισερχόμενο | 510 | 36,9 | 147 | 3,99 |
| Εισερχόμενο | 610 | 34,4 | 138 | 4,02 |
| Εισερχόμενο | 710 | 31,5 | 136 | 4,32 |
| Εισερχόμενο | 810 | 32,3 | 138 | 4,28 |
| | M.O. Εισερχόμενο | 32,9 | 133 | 4,05 |
| α' λεκάνη | 110 | 11,1 | 36 | 3,23 |
| α' λεκάνη | 206 | 10,0 | 33 | 3,29 |
| α' λεκάνη | 306 | 10,8 | 30 | 2,78 |
| α' λεκάνη | 406 | 10,2 | 27 | 2,64 |
| α' λεκάνη | 506 | 9,9 | 30 | 3,03 |
| α' λεκάνη | 606 | 10,9 | 46 | 4,23 |
| α' λεκάνη | 706 | 10,8 | 34 | 3,14 |
| α' λεκάνη | 806 | 11,6 | 29 | 2,51 |
| | M.O. α' λεκάνη | 10,7 | 33 | 3,11 |
| Εξερχόμενο | 102 | 9,4 | 34 | 3,63 |
| Εξερχόμενο | 202 | 8,9 | 25 | 2,80 |
| Εξερχόμενο | 302 | 11,3 | 30 | 2,66 |
| Εξερχόμενο | 402 | 8,2 | 28 | 3,43 |
| Εξερχόμενο | 502 | 7,2 | 20 | 2,78 |
| Εξερχόμενο | 602 | 9,3 | 25 | 2,70 |
| Εξερχόμενο | 702 | 9,2 | 32 | 3,46 |
| Εξερχόμενο | 802 | 8,9 | 23 | 2,58 |
| | M.O. Εξερχόμενο | 9,0 | 27 | 3,01 |

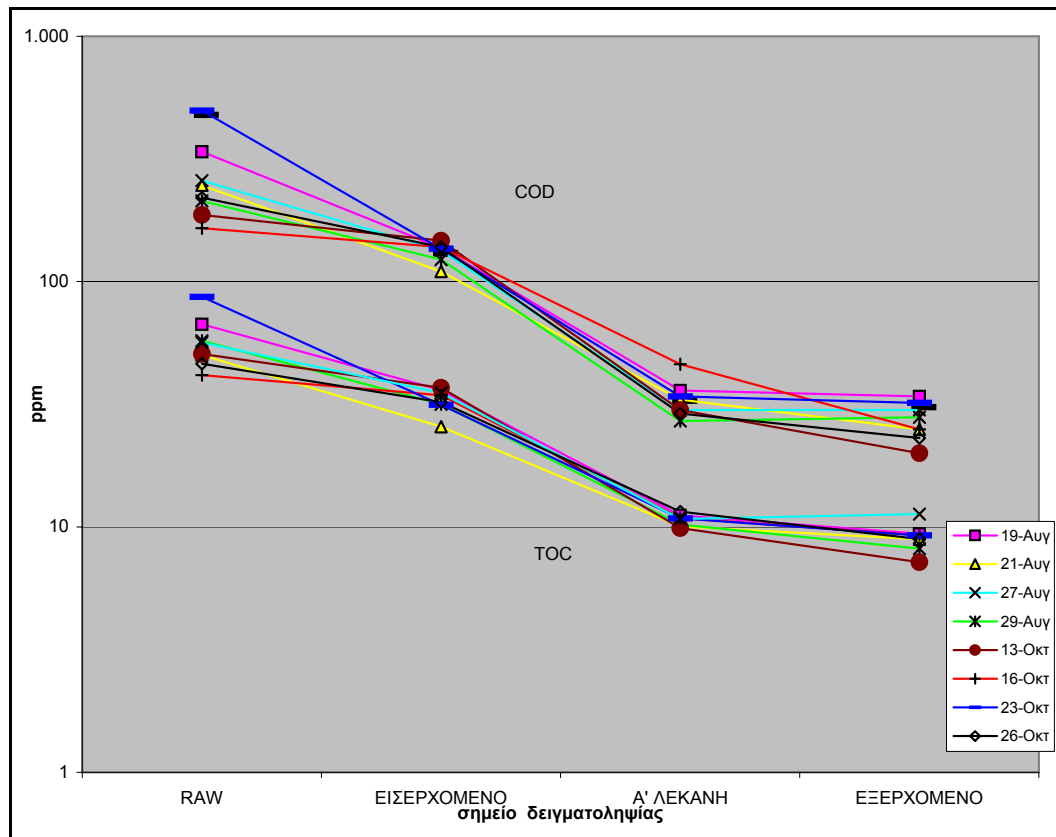
ευρωπαϊκά δεδομένα, (Vymazal, 2002).

Το σύστημα αποχέτευσης της Πόμπιας είναι παντοροϊκό κι έτσι τους χειμερινούς μήνες υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης των εισερχόμενων λυμάτων με παράλληλη αύξηση του όγκου τους. Δεδομένου όμως ότι κατά τις δειγματοληψίες του φθινοπώρου δεν είχαν ξεκινήσει ακόμα οι βροχές, δεν παρατηρήθηκε αυτή η αραίωση κι οι τιμές του φθινοπώρου είναι παρεμφερείς αυτών του καλοκαιριού.

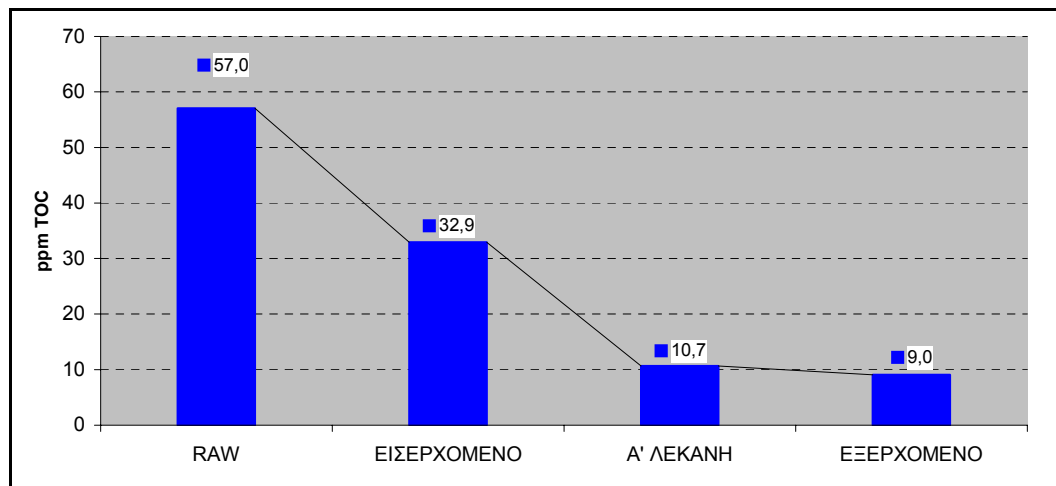
Στον πίνακα 13, παρατίθεται επίσης και ο λόγος COD/TOC στα δείγματα, που όπως παρατηρείται μεταβάλλεται (μειώνεται) με την πρόοδο της επεξεργασίας. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πέραν της μείωσης των τιμών οργανικού φορτίου των λυμάτων, επιτυγχάνεται παράλληλα μείωση της απαίτησης τους για οξυγόνο μέσω της παραγωγής ενδιάμεσων προϊόντων υψηλότερης οξειδωτικής βαθμίδας, η απόρριψη των οποίων προφανώς είναι ευνοϊκότερη για τον αποδέκτη. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν κι από την εργασία των (Barber et al, 2001), κατά την οποία η πρόοδος της επεξεργασίας του οργανικού φορτίου παράγει προϊόντα πιο αρωματικά κι οξυγονωμένα.

Οι μετρηθείσες τιμές εισερχόμενου οργανικού φορτίου στην εγκατάσταση (δείγματα Raw) είναι κοντά σε τιμές άλλων εγκαταστάσεων που επεξεργάζονται αντίστοιχα λύματα αντίστοιχων περιοχών (Hench et al, 2003; Mandi et al, 1996) κι εντός της περιοχής τιμών που δίνεται για τα

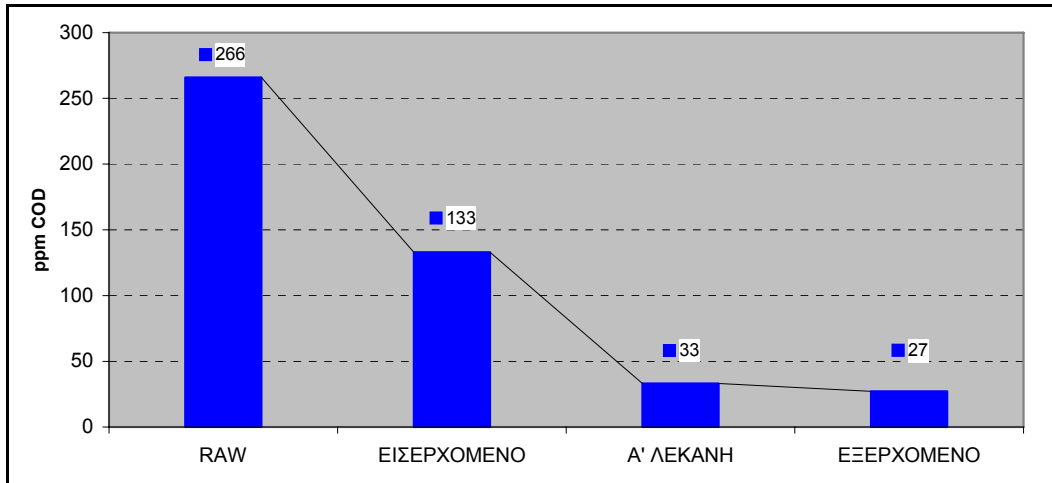
Γράφημα 10: Τιμές Οργανικού φορτίου (TOC και COD)



Γράφημα 11: Μ.Ο. Τιμών Οργανικού φορτίου (TOC)



Γράφημα 12: Μ.Ο. Τιμών Οργανικού φορτίου (COD)



Από τις τιμές TOC και COD του πίνακα 13 στα δείγματα «εξερχόμενο», προκύπτει ότι κανένα από τα δείγματα δεν ήταν εκτός των ορίων που τίθενται τόσο από την οδηγία 91/271/ΕΟΚ, όσο κι από την Ελληνική Νομοθεσία και τους εγκεκριμένους περιβαλλοντικούς όρους της εγκατάστασης (COD<120 mg/l). Οι τιμές απέχουν μάλιστα αρκετά από το άνω όριο κι έτσι μπορούμε να αξιολογήσουμε θετικά τη λειτουργία της εγκατάστασης, τουλάχιστον σε ότι αφορά την αποτελεσματικότητα της στην απομάκρυνση οργανικού φορτίου. Κρίνοντας από τα αποτελέσματα εξόδου της α' λεκάνης φαίνεται ότι η ύπαρξη της β' λεκάνης επεξεργασίας χρησιμεύει περισσότερο ως στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας (polishing) και δικλείδας ασφαλείας περιπτώσεων δυσλειτουργίας και δεν απαιτείται για αυτή καθ' αυτή τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Περαιτέρω λόγοι που υπαγορεύουν την ύπαρξη και δεύτερης λεκάνης επεξεργασίας μπορεί να είναι:

- Αντιμετώπιση της σταδιακής μείωσης του όγκου των λεκανών της εγκατάστασης FWS – κύρια της α' λεκάνης- λόγω της συσσώρευση αιωρούμενων στερεών και φυτικών υπολειμμάτων στον πυθμένα.
- Εναρμόνιση με τη σχεδιαστική οδηγία κατασκευής τουλάχιστον 2 ζωνών με βλάστηση με ενδιάμεση παρεμβολή ζώνης χωρίς βλάστηση, (US EPA 625/R-99). Στην περίπτωση της εγκατάστασης της Πόμπιας προστέθηκε μια περαιτέρω ζώνη χωρίς βλάστηση που αφ' ενός συμβάλλει στη μείωση του μικροβιακού φορτίου λόγω της δράσης της ηλιακής ακτινοβολίας, αφ' ετέρου αποτελεί χώρο διαβίωσης των ψαριών *Gambusia affinis* που χρησιμοποιούνται για το βιολογικό έλεγχο του πληθυσμού των κουνουπιών που λόγω κλίματος και τοποθεσίας αφθονούν.
- Με την επαναδιανομή των λυμάτων σε όλο το πλάτος της δεύτερης λεκάνης, αποφεύγεται η δημιουργία νεκρών ζωνών, λόγω διαυλώσεων (canalisation).

Σχόλιο [g50]: σελ.83

- Υπάρχει η δυνατότητα προσωρινής λειτουργίας της εγκατάστασης μόνο με τη β' λεκάνη, έτσι ώστε να δίνεται η δυνατότητα επεμβάσεων στην α' λεκάνη π.χ. συντήρηση αγωγών, απομάκρυνση υπολειμμάτων κλπ.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκαν οι πίνακες 14 και 15 στους οποίους παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις οργανικού φορτίου μετρούμενου ως TOC και COD αντίστοιχα, συνολικά για όλη την εγκατάσταση καθώς και χωριστά για τα επιμέρους στάδια. Στους ίδιους πίνακες παρατίθεται κι ο παράγοντας της επιφανειακής φόρτισης του υγρότοπου, που όπως προαναφέρθηκε εκφράζει την ημερήσια επιβάρυνση που δέχεται ο υγρότοπος κι είναι ενδεικτική των συνθηκών λειτουργίας του. Για τον υπολογισμό της επιφανειακής φόρτισης χρησιμοποιήθηκε όπως και προηγούμενα για τα αιωρούμενα στερεά, η μέση ημερήσια παροχή στην εγκατάσταση, όπως δίνεται στην εργασία των Dialynas et al, 2002.

Όπως προκύπτει από τους πίνακες 14 και 15, η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου συνολικά για την εγκατάσταση FWS είναι της τάξης του 70-80%, όπως και σε παρόμοιες εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται αντίστοιχα απόβλητα, (Ansola et al, 2003; Karathanasis et al, 2003; Greenway & Woolley, 1999).

Τα στοιχεία των πινάκων 14 και 15, απεικονίζονται στα γραφήματα 13, 14, και 15.

Πίνακας 14: Απομακρύνσεις οργανικού φορτίου (TOC).

| Ημερομηνία δειγμ/ψίας | Συνολική απομ/νση εγκατ/σης | Απομ/νση σηπτικών δεξαμενών | Απομ/νση Υγρότοπου συνολικά | Απομ/νση α' λεκάνης | Απομ/νση β' λεκάνης | Φόρτιση Υγρότοπου συνολικά (gr TOC/ m ² xd) | Φόρτιση α' λεκάνης (gr TOC/ m ² xd) | Φόρτιση β' λεκάνης (gr TOC/ m ² xd) | |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|--|--|--|------------------------|
| 19-Αύγ. | 86,01% | 46,08% | 74,06% | 69,14% | 15,94% | 1,42 | 1,81 | 2,01 | Κ α λ ο κ. |
| 21-Αύγ. | 82,25% | 48,96% | 65,22% | 60,87% | 11,13% | 1,01 | 1,29 | 1,81 | |
| 27-Αύγ. | 79,99% | 37,68% | 67,88% | 69,37% | -4,86% | 1,38 | 1,77 | 1,94 | |
| 29-Αύγ. | 85,78% | 44,88% | 74,19% | 67,65% | 20,24% | 1,24 | 1,59 | 1,84 | |
| Μ.Ο. καλοκαίρι | 83,51% | | 70,34% | 66,76% | 10,61% | | | | |
| 13-Οκτ. | 85,80% | 27,20% | 80,49% | 73,18% | 27,28% | 0,97 | 1,23 | 1,19 | Φ θ ι ν |
| 16-Οκτ. | 77,75% | 17,42% | 73,06% | 68,37% | 14,82% | 0,90 | 1,15 | 1,30 | |
| 23-Οκτ. | 89,35% | 63,67% | 70,67% | 65,62% | 14,71% | 0,82 | 1,05 | 1,30 | |
| 26-Οκτ. | 80,71% | 30,31% | 72,31% | 64,18% | 22,71% | 0,84 | 1,08 | 1,39 | |
| Μ.Ο. φθινόπωρο | 83,40% | | 74,14% | 67,83% | 19,88% | | | | |
| Μ.Ο. | 83,45% | 39,53% | 72,24% | 67,30% | 15,20% | 1,07 | 1,37 | 1,60 | |

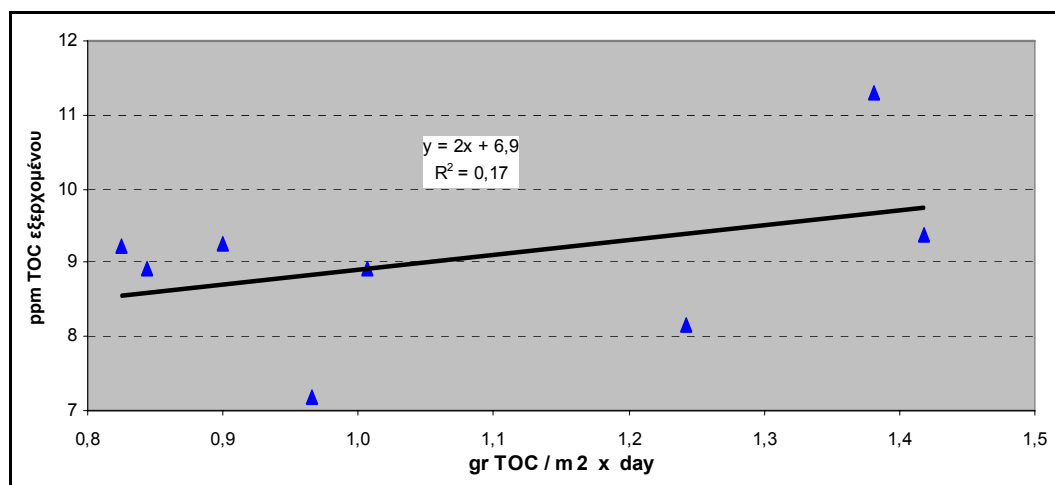
Πίνακας 15: Απομακρύνσεις οργανικού φορτίου (COD).

| Ημερομηνία δειγμ/ψίας | Συνολική απομ/νση εγκατ/σης | Απομ/νση σηπτικών δεξαμενών | Απομ/νση Υγρότοπου συνολικά | Απομ/νση α' λεκάνης | Απομ/νση β' λεκάνης | Φόρτιση Υγρότοπου συνολικά (gr COD/ m ² xd) | Φόρτιση α' λεκάνης (gr COD/ m ² xd) | Φόρτιση β' λεκάνης (gr COD/ m ² xd) |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|--|--|--|
| 19-Αύγ. | 89,94% | 59,47% | 75,18% | 73,72% | 5,56% | 5,38 | 6,88 | 6,48 |
| 21-Αύγ. | 89,88% | 55,47% | 77,27% | 70,00% | 24,24% | 4,32 | 5,53 | 5,94 |
| 27-Αύγ. | 88,37% | 48,06% | 77,61% | 77,61% | 0,00% | 5,26 | 6,73 | 5,40 |
| 29-Αύγ. | 86,85% | 42,25% | 77,24% | 78,05% | -3,70% | 4,83 | 6,18 | 4,86 |
| Μ.Ο. καλοκαίρι | 88,76% | | 76,83% | 74,85% | 6,52% | | | |
| 13-Οκτ. | 89,30% | 21,39% | 86,39% | 79,59% | 33,33% | 3,85 | 4,92 | 3,60 |
| 16-Οκτ. | 84,85% | 16,36% | 81,88% | 66,67% | 45,65% | 3,61 | 4,62 | 5,52 |
| 23-Οκτ. | 93,57% | 72,69% | 76,47% | 75,00% | 5,88% | 3,56 | 4,55 | 4,08 |
| 26-Οκτ. | 89,55% | 37,27% | 83,33% | 78,99% | 20,69% | 3,61 | 4,62 | 3,48 |
| Μ.Ο. φθινόπωρο | 89,32% | | 82,02% | 75,06% | 26,39% | | | |
| Μ.Ο. | 89,04% | 44,12% | 79,42% | 74,95% | 18,11% | 4,30 | 5,50 | 4,92 |

Κ
α
λ
ο
κ.

Φ
θ
ι
ν

Γράφημα 13: TOC εκροής / Φόρτιση ως προς TOC Υγρότοπου FWS



Όπως φαίνεται στα γραφήματα 13 και 14 και τις αντίστοιχες εξισώσεις της βέλτιστης ευθείας προσαρμογής, που απεικονίζουν τη σχέση συγκέντρωσης εξερχόμενου – συνολικής επιφανειακής φόρτισης του υγρότοπου για τα TOC και COD αντίστοιχα, η συγκέντρωση του εξερχόμενου TOC και COD αυξάνεται γραμμικά, καθώς αυξάνεται η φόρτιση της εγκατάστασης. Παράλληλα η συγκέντρωση του εξερχόμενου TOC δεν ξεπερνά 20 ppm, για φορτίσεις του υγρότοπου μέχρι και 5 gr TOC/m² x day, σε συνάφεια με τη σχετική βιβλιογραφία, (Gearheart et al, 1989; US EPA 625/R-99).

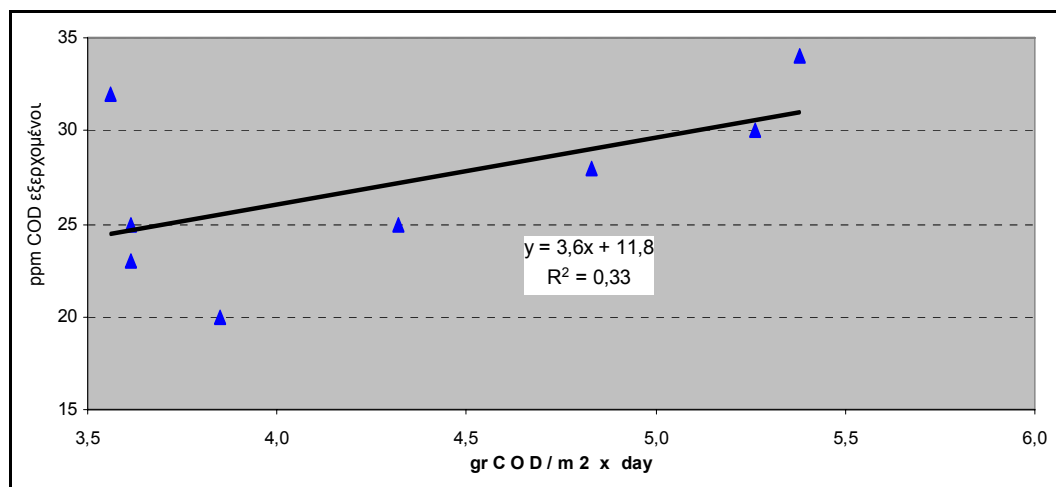
Σχόλιο [g51]: (σελ.56)

Όπως προκύπτει από τα στοιχεία του πίνακα 14, η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μετρούμενη ως TOC δε δείχνει να εξαρτάται από τη φόρτιση του υγρότοπου. Αντίθετα η

απομάκρυνση του COD, όπως εμφανίζεται στο αντίστοιχο γράφημα 15, και απεικονίζει τη σχέση απομάκρυνσης οργανικού φορτίου – συνολικής επιφανειακής φόρτισης, επηρεάζεται αντιστρόφως ανάλογα από τη φόρτιση του υγρότοπου. Η διαφοροποίηση αυτή μάλλον οφείλεται στο ότι με τη μέτρηση του COD πέραν του οργανικού άνθρακα μετρώνται κι άλλες ενώσεις που οξειδώνονται καταναλώνοντας οξυγόνο, π.χ. NH_4^+ , για την απομάκρυνση των οποίων ο χρόνος παραμονής-άρα εμμέσως και η φόρτιση- στον υγρότοπο, έχει βαρύνουσα σημασία. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με σχετικές εργασίες (Lim et al, 2001; Verhoeven & Meuleman, 1999; Water Pollution Control Federation, 1990; US EPA 832/S-99) που αναφέρουν χαμηλότερες απομακρύνσεις σε μεγαλύτερες φορτίσεις των εγκαταστάσεων FWS.

Σχόλιο [u52]: σελ.5-20

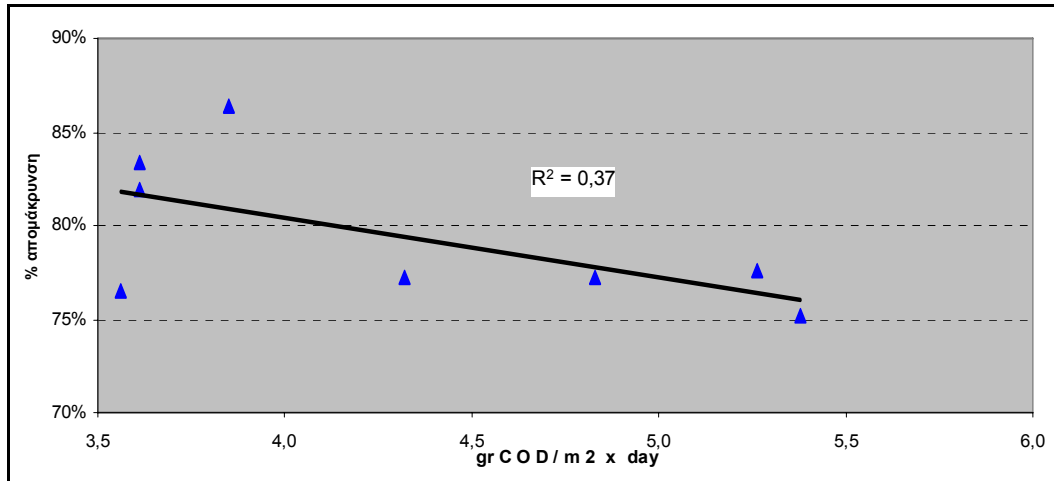
Γράφημα 14: COD εκροής / Φόρτιση ως προς COD Υγρότοπου FWS



Οι συγκεντρώσεις του εξερχόμενου οργανικού φορτίου στις εγκαταστάσεις των τεχνητών υγροτόπων, έχουν κι αυτές όπως και τα αιωρούμενα στερεά ένα κατώτατο όριο που δε μπορεί να ξεπεραστεί, καθώς υπεισέρχεται ο παράγοντας της πάγιας συγκέντρωσης «background concentration», που οφείλεται στην επαναιώρηση συστατικών του πυθμένα, παρασυρμού φυτικών υπολειμμάτων, βιομάζας, κλπ. (Greenway & Woolley, 1999). Η συγκέντρωση αυτή εκτιμάται σε περίπου 7 ppm TOC και σε περίπου 12 ppm COD για την εγκατάσταση FWS της Πόμπιας, τιμή που βρίσκεται εντός του εύρους των τιμών που δίνονται από τη βιβλιογραφία, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g53]: (σελ.70)

Γράφημα 15: Απομάκρυνση COD / Φόρτιση ως προς COD Υγρότοπου FWS



Περαιτέρω αύξηση της επιφάνειας της εγκατάστασης FWS και του χρόνου παραμονής t των λυμάτων, θα έχει ως συνέπεια την αύξηση της πάγιας συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου του εξερχόμενου πάνω από τα τωρινά επίπεδα, λόγω του εκτενούς «ξεπλύματος» (leaching) των φυτικών υπολειμμάτων και των φορτίων που έχουν καθίσει στον πυθμένα. Για το λόγο αυτό οι εγκαταστάσεις FWS που σχεδιάζονται για να επιτυγχάνουν υψηλές απομακρύνσεις του αζώτου κι ως εκ τούτου έχουν μεγάλους χρόνους παραμονής, παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις εξερχόμενου οργανικού φορτίου, (Pinney et al, 2000; Toet et al, 2004). Το φαινόμενο είναι μάλιστα εντονότερο κατά τους θερμότερους μήνες, αν και εξισορροπείται κάπως από τη σχετικά αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα αποικοδόμησης του οργανικού φορτίου, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, (Kadlec et al, 2000).

Σχόλιο [g54]: σελ.61

Στις τιμές των πινάκων 14 και 15, φαίνεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου του υγρότοπου FWS συνολικά, διαφοροποιείται ελαφρά λόγω των εποχικών μεταβολών καλοκαιριού-φθινοπώρου, όπως επιβεβαιώνεται κι από άλλες σχετικές εργασίες (Kadlec et al, 2000).

Σχόλιο [g55]: σελ.24

Πιο καθαρά πάντως αυτή η εποχική διαφοροποίηση απεικονίζεται στη μειωμένη αποδοτικότητα (έως και αρνητική) της β' λεκάνης της εγκατάστασης FWS, λόγω της λειτουργίας της σε χαμηλή φόρτιση με χαμηλής συγκέντρωσης εισερχόμενο απόβλητο. Η επίδραση του καλοκαιρινού «ξεπλύματος» (leaching), ανεβάζει την τιμή της «πάγιας συγκέντρωσης», κοντά ή και πάνω από τις τιμές των εισερχομένων λυμάτων στη λεκάνη (δείγματα «α' λεκάνη»). Τα ποσοστά απομάκρυνσης για το διάστημα καλοκαίρι-φθινόπωρο αναμένονται πάντως υψηλότερα από τα αντίστοιχα για το διάστημα χειμώνα-άνοιξη, (Kadlec et al, 2000). Το χειμώνα υπάρχει συσσώρευση οργανικής ύλης στον πυθμένα της εγκατάστασης από φυτικά υπολείμματα της

Σχόλιο [g56]: σελ.61, διαγράμματα

φυλλόπτωσης, που με την ανοιξιιάτική άνοδο της θερμοκρασίας, αποσυντίθενται και ένα ποσοστό τους διαλυτοποιείται κι επιστρέφει στο υγρό ρεύμα και παρασύρεται προς την έξοδο και τον αποδέκτη.

Παρατηρείται τέλος η εποχική αυτή διαφοροποίηση να είναι πολύ πιο έντονη στις τιμές του COD από ότι στις τιμές του TOC. Αυτό οφείλεται στο ότι με τη μέτρηση του COD πέραν του οργανικού άνθρακα μετρώνται κι άλλες ενώσεις που οξειδώνονται καταναλώνοντας οξυγόνο, π.χ. NH_4^+ . Όπως θα παρατεθεί σε επόμενη παράγραφο, η εποχικότητα παίζει σημαντικό ρόλο στη συγκέντρωση των τελευταίων, πράγμα που αντικατοπτρίζεται στη διαφοροποίηση των φθινοπωρινών έναντι των καλοκαιρινών ποσοστών απομάκρυνσης του COD.

Ο χρόνος παραμονής t των λυμάτων μέσα στην εγκατάσταση FWS (υδραυλικός χρόνος παραμονής), ορίζεται από τη σχέση 4, (Kadlec et al, 2000).

Σχόλιο [g57]: σελ.42

$$t = \frac{V_{\text{υγρού}} * \varepsilon}{(Q_{\text{μέσο}})} = \frac{A_{\text{υγρού}} * h_{\text{υγρού}} * \varepsilon}{(Q_{\text{μέσο}})} \quad \text{Σχέση 4: Υπολογισμός του χρόνου παραμονής } t$$

όπου: $V_{\text{υγρού}}$ = Όγκος της εγκατάστασης FWS που καταλαμβάνεται από τα λύματα, (m^3).

ε = Πορώδες της εγκατάστασης FWS, δηλαδή το ποσοστό του υγρότοπου που καταλαμβάνει το απόβλητο. Για τη συγκεκριμένη εγκατάσταση της Πόμπιας εκτιμάται σε 0,75 (75%), τιμή που είναι τυπική για παρόμοιες εγκαταστάσεις με εναλλασσόμενες ζώνες με βλάστηση – χωρίς βλάστηση, (Αγγελάκης Α. και Tchobanoglous G., 1995)

Σχόλιο [g58]: σελ. 112

$A_{\text{υγρού}}$ = Επιφάνεια της εγκατάστασης FWS (m^2), που για την εγκατάσταση της Πόμπιας είναι 5500 m^2 .

$h_{\text{υγρού}}$ = μέσο βάθος του αποβλήτου στον υγρότοπο (m), που για την εγκατάσταση της Πόμπιας εκτιμάται σε 0,30 m, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις βαθιές ζώνες χωρίς βλάστηση και τις ρηχότερες ζώνες με βλάστηση.

$Q_{\text{μέσο}}$ = Μέση ημερήσια παροχή : καλοκαίρι $216 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$
 Φθινόπωρο $144 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$.

Αντικαθιστώντας στη σχέση 4 τις τιμές για καλοκαίρι και χειμώνα υπολογίζεται ότι ο πραγματικός χρόνος παραμονής το καλοκαίρι είναι **5,7** ημέρες και το φθινόπωρο **8,6** ημέρες.

Για την εκτίμηση της απαιτούμενης επιφάνειας του υγρότοπου χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση 5 (Reed et al, 1995), στην απλοποιημένη της μορφή που υποθέτει μηδενική πάγια συγκέντρωση, C^0 . Η σχέση αυτή είναι το αποτέλεσμα σχετικής εργασίας μοντελοποίησης για την εκτίμηση της απαιτούμενης επιφάνειας των εγκαταστάσεων FWS, χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου του εισερχόμενου και του εξερχόμενου αποβλήτου.

$$A_{\nu\gamma\rho\acute{o}} = \frac{Q_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\omicron} (\ln C_{\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon} - \ln C_{\epsilon\zeta\acute{o}\delta\omicron\upsilon})}{(K_T * h_{\nu\gamma\rho\acute{o}} * \epsilon)}$$

Σχέση 5: Υπολογισμός της απαιτούμενης επιφάνειας A της εγκατάστασης FWS (απλοποιημένη μορφή).

Θεωρώντας τον παράγοντα της πάγιας συγκέντρωσης C_o μη μηδενικό, η σχέση 5 μετατρέπεται στη σχέση 6.

$$A_{\nu\gamma\rho\acute{o}} = \frac{Q_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\omicron} [\ln(C_{\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon} - C_o) - \ln(C_{\epsilon\zeta\acute{o}\delta\omicron\upsilon} - C_o)]}{(K_T * h_{\nu\gamma\rho\acute{o}} * \epsilon)}$$

Σχέση 6: Υπολογισμός της απαιτούμενης επιφάνειας A της εγκατάστασης FWS.

όπου: $C_{\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon}$ = Συγκέντρωση εισερχόμενου οργανικού φορτίου στην εγκατάσταση FWS (ppm).
 $C_{\epsilon\zeta\acute{o}\delta\omicron\upsilon}$ = Συγκέντρωση εξερχόμενου οργανικού φορτίου στην εγκατάσταση FWS (ppm).
 C_o = Πάγια Συγκέντρωση οργανικού φορτίου

Για τον υπολογισμό απαιτείται επίσης ο κινητικός συντελεστής διάσπασης του οργανικού φορτίου K_T (d^{-1}), εξαρτώμενος από τη θερμοκρασία, που προσδιορίζεται βάσει της σχέσης 7.

$$K_T = K_{20} * (1,06)^{(T-20)}$$

Σχέση 7: Υπολογισμός του Κινητικού συντελεστή διάσπασης του οργανικού φορτίου

όπου:

K_{20} = ο κινητικός συντελεστής διάσπασης του οργανικού φορτίου, στη θερμοκρασία των 20°C, ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για τη συγκεκριμένη εγκατάσταση και προσδιορίζεται βιβλιογραφικά και πειραματικά κατά το στάδιο του σχεδιασμού.

T = η θερμοκρασία των λυμάτων

Για να προσδιοριστεί ο κινητικός συντελεστής διάσπασης του οργανικού φορτίου για την εγκατάσταση FWS της Πόμπιας θα χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου (TOC) που μετρήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία. Συνδυάζοντας τη σχέση 4, τη σχέση 6, τη σχέση 7, και λύνοντας ως προς K_{20} προκύπτει:

$$K_{20} = \frac{[\ln(C_{\epsilon\iota\sigma\acute{o}\delta\omicron\upsilon} - C_o) - \ln(C_{\epsilon\zeta\acute{o}\delta\omicron\upsilon} - C_o)]}{t * (1,06)^{(T-20)}}$$

Σχέση 8: Υπολογισμός του Κινητικού συντελεστή διάσπασης του οργανικού φορτίου στους 20°C.

όπου: $C_{\text{εισόδου}}$ = Συγκέντρωση εισερχόμενου οργανικού φορτίου στην εγκατάσταση FWS (ppm).
 Στην περίπτωση μας αντιπροσωπεύει το ΜΟ των δειγμάτων «εισερχόμενο» του πίνακα 13.

$C_{\text{εξόδου}}$ = Συγκέντρωση εξερχόμενου οργανικού φορτίου στην εγκατάσταση FWS (ppm).
 Στην περίπτωση μας αντιπροσωπεύει το ΜΟ των δειγμάτων «εξερχόμενο» του πίνακα 13.

C_o = Πάγια Συγκέντρωση οργανικού φορτίου που όπως προαναφέρθηκε εκτιμάται σε 7 ppm TOC.

t = ο πραγματικός χρόνος παραμονής των λυμάτων μέσα στην εγκατάσταση FWS (υδραυλικός χρόνος παραμονής), που όπως υπολογίστηκε παραπάνω από τη σχέση 4, το καλοκαίρι είναι **5,7** ημέρες και το φθινόπωρο **8,6** ημέρες.

T = η θερμοκρασία των λυμάτων, που το καλοκαίρι εκτιμάται σε 25 °C και το φθινόπωρο σε 18 °C.

Με αντικατάσταση των τιμών στη σχέση 8 προκύπτει: $K_{20} = 0,336 \text{ d}^{-1}$ (καλοκαίρι) και $0,335 \text{ d}^{-1}$ (φθινόπωρο).

Αντικαθιστώντας στη σχέση 7 προκύπτει

$K_T = 0,450 \text{ d}^{-1}$ (καλοκαίρι).

$K_T = 0,298 \text{ d}^{-1}$ (φθινόπωρο).

Μέσω των παραπάνω τιμών του κινητικού συντελεστή διάσπασης, μπορεί να εκτιμηθεί η αναμενόμενη συγκέντρωση οργανικού φορτίου των λυμάτων που εξέρχονται από την εγκατάσταση FWS.

Σε ότι αφορά την αποτελεσματικότητα των επιμέρους σταδίων της εγκατάστασης επεξεργασίας παρατηρούνται τα εξής:

Οι σηπτικές δεξαμενές επιδεικνύουν ανεκτά ποσοστά απομάκρυνσης και σημαντική σταθερότητα στην συγκέντρωση οργανικού φορτίου που εξέρχεται από αυτές, όπως φαίνεται κι από τον πίνακα 13.

Σε κάθε περίπτωση πάντως, δεδομένων των υψηλών απωλειών σε αιωρούμενα στερεά που αναφέρθηκε προηγούμενα, αναμένεται περαιτέρω βελτίωση των αποδόσεων σε συνθήκες ομαλής συντήρησης και λειτουργίας της εγκατάστασης.

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση αφορά τη θετική συνεισφορά της ύπαρξης των σηπτικών δεξαμενών στο στάδιο της προεπεξεργασίας. Κατά τη δειγματοληψία της 23 Οκτωβρίου, παρατηρήθηκε είσοδος στην εγκατάσταση λυμάτων υψηλής συγκέντρωσης (οσμή, χρώμα, στερεά) πράγμα που στη συνέχεια επιβεβαιώθηκε και από τις σχετικές μετρήσεις (δείγμα 714). Αν και το εν λόγω δείγμα είχε υπερδιπλάσια συγκέντρωση σε σχέση με το Μ.Ο. των τιμών οργανικού φορτίου (ως προς COD) των δειγμάτων «Raw», εν τούτοις τόσο στην έξοδο των

σηπτικών δεξαμενών όσο και στα επόμενα στάδια της εγκατάστασης δεν παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές TOC και COD. Αυτό προφανώς οφείλεται στην ομογενοποίηση-εξισορρόπηση των φορτίων που επιφέρει ο όγκος των σηπτικών δεξαμενών, με αποτέλεσμα να εξομαλύνονται οι όποιες διακυμάνσεις στη σύσταση των εισερχόμενων λυμάτων.

Το διάγραμμα ροής με τις βασικές διεργασίες που χωρούν στην εγκατάσταση FWS σχετικά με το οργανικό φορτίο (US EPA 832/S-99), καθώς και το ισοζύγιο μάζας του οργανικού φορτίου που μπαίνει – βγαίνει από την εγκατάσταση, ανεξαρτήτως προέλευσης, περιγράφεται στα σχήματα 25 και 26 για τα TOC και COD αντίστοιχα.

Σχόλιο [g59]: σελ.3-19

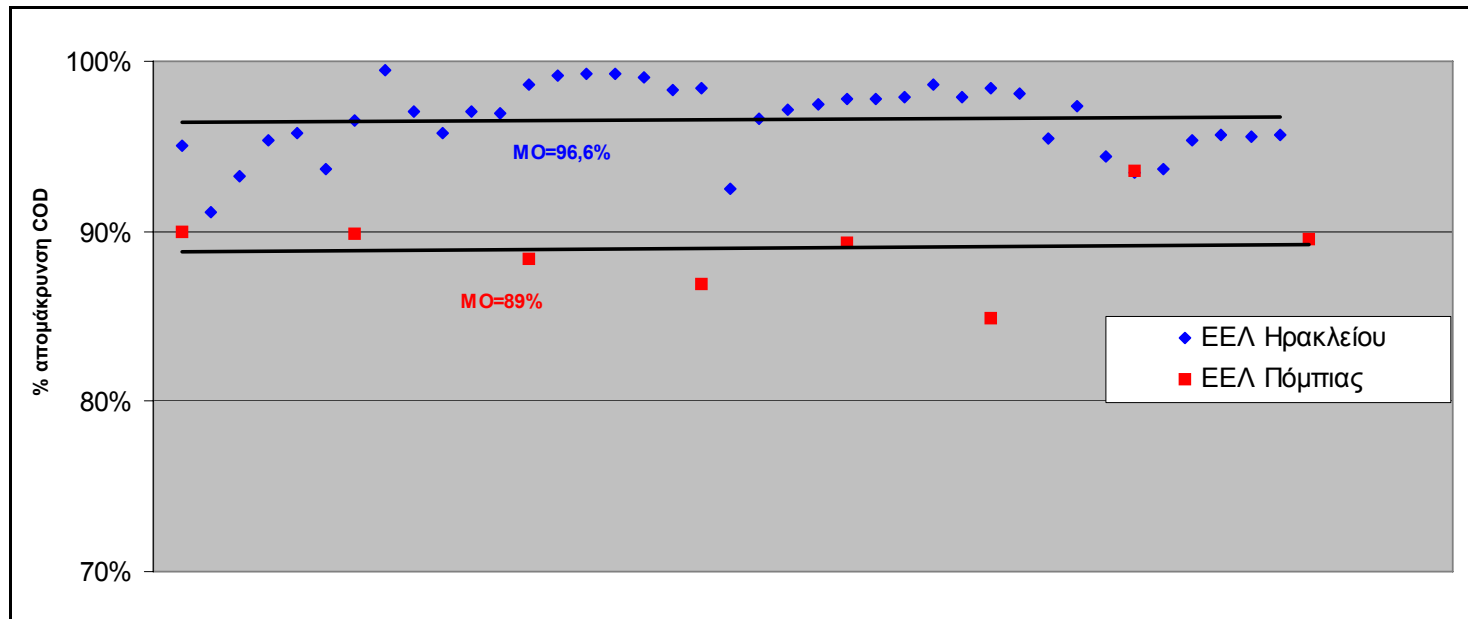
Τα αποτελέσματα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) της πόλης του Ηρακλείου σε ότι αφορά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μετρούμενου ως COD παρατίθενται στον πίνακα 16 κι απεικονίζονται στο γράφημα 16, μαζί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του συνόλου της εγκατάστασης της Πόμπιας (σηπτικές δεξαμενές και εγκατάσταση FWS).

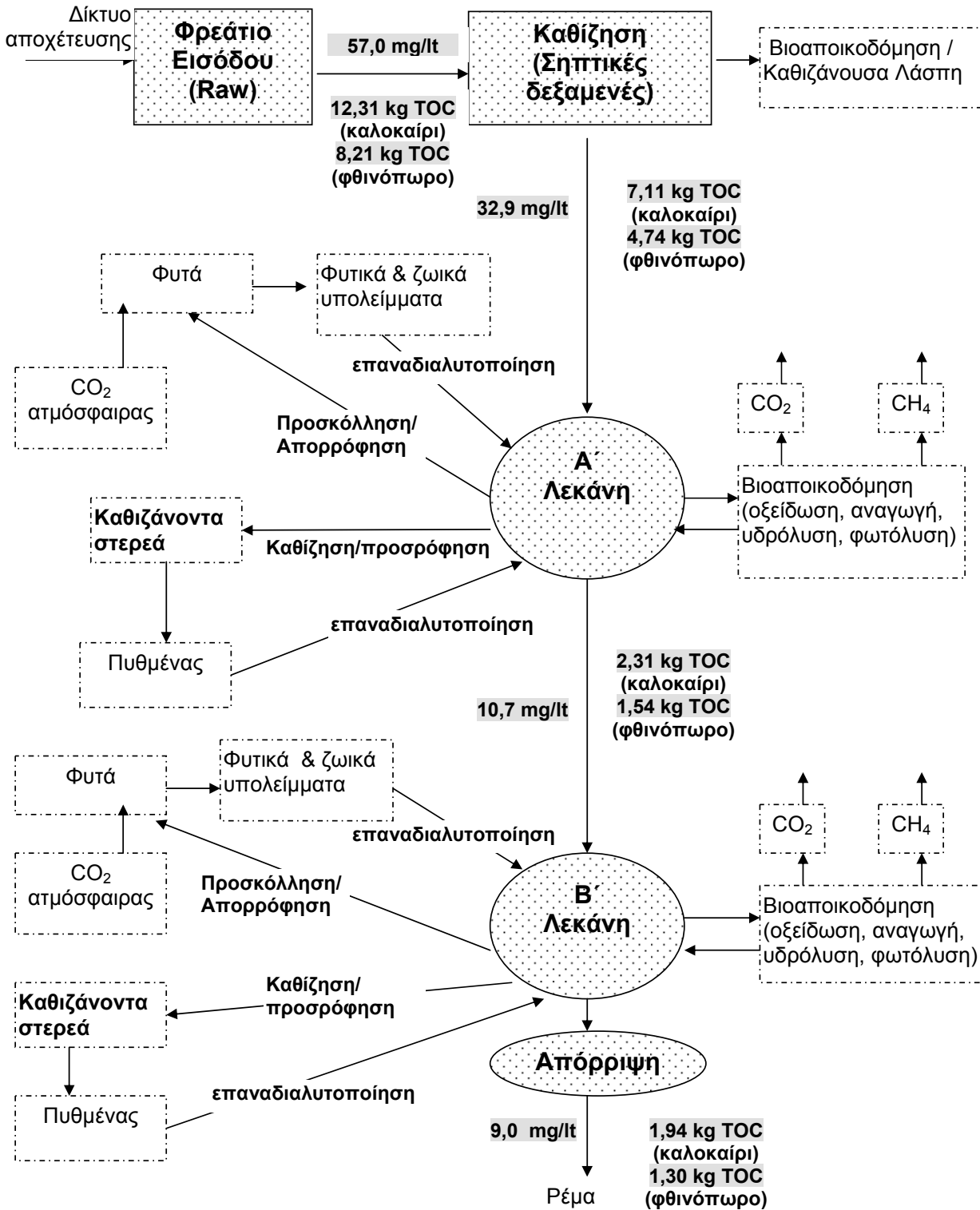
Όπως και για τα αιωρούμενα στερεά, η ΕΕΛ της πόλης του Ηρακλείου σαφώς υπερέχει ως προς την αποτελεσματικότητα (% απομάκρυνση) του οργανικού φορτίου, σε μικρότερο ποσοστό πάντως από ότι για τα αιωρούμενα στερεά. Αναμένεται κι εδώ ότι σε συνθήκες άρτιας λειτουργίας και συντήρησης της εγκατάστασης της Πόμπιας η διαφορά αυτή θα μειωθεί, όπως προκύπτει κι από τις σχετικές εργασίες που προαναφέρθηκαν.

Πίνακας 16: COD ΕΕΛ Ηρακλείου

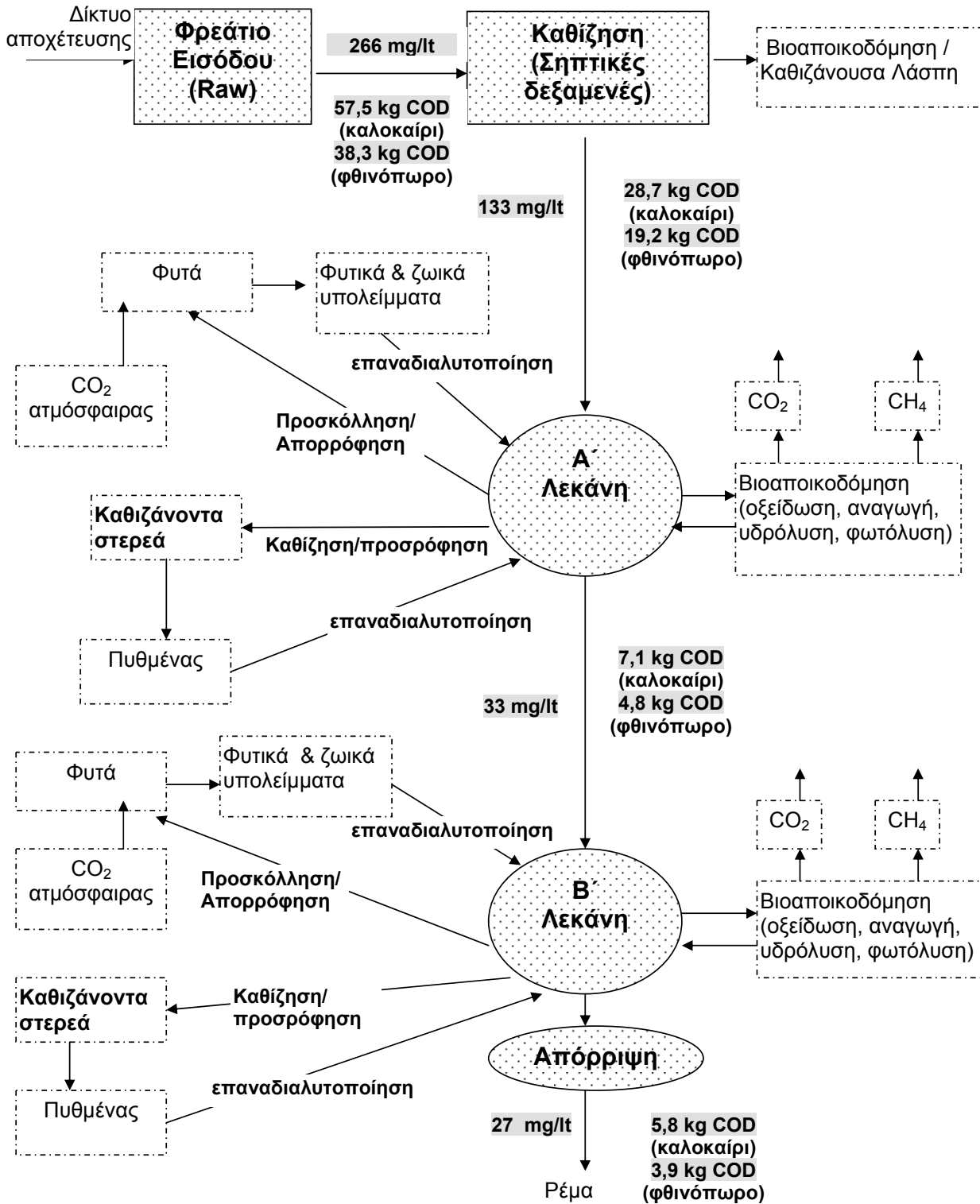
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------------------|
| COD εισροής ma/lt | 1161 | 903 | 771 | 1091 | 961 | 938 | 1131 | 837 | 717 | 923 | 1101 | 836 | 897 | 1118 | 927 | 954 | 905 | 823 | 900 | 962 | 774 | 1097 | 837 | 756 | 943 | 852 | 876 | 864 | 823 | 878 | 765 | 980 | 985 | 1175 | 968 | 1044 | 856 | 957 | 860 | 843 | M.O 925 |
| COD εκροής mg/lt | 58 | 80 | 52 | 51 | 41 | 59 | 39 | 4 | 21 | 39 | 33 | 26 | 12 | 10 | 7 | 7 | 9 | 14 | 14 | 72 | 26 | 31 | 21 | 17 | 21 | 18 | 12 | 18 | 13 | 17 | 35 | 26 | 55 | 77 | 61 | 49 | 37 | 42 | 37 | 42 | M.O 58 |
| % Απομ. COD | 95,0 | 91,1 | 93,3 | 95,3 | 95,7 | 93,7 | 96,6 | 99,5 | 97,1 | 95,8 | 97,0 | 96,9 | 98,7 | 99,1 | 99,2 | 99,3 | 99,0 | 98,3 | 98,4 | 92,5 | 96,6 | 97,2 | 97,5 | 97,8 | 97,8 | 97,9 | 98,6 | 97,9 | 98,4 | 98,1 | 95,4 | 97,3 | 94,4 | 93,4 | 93,7 | 95,3 | 95,7 | 95,6 | 95,7 | 95,0 | M.O 96,6 |

Γράφημα 16: % Απομάκρυνση COD από τις εγκαταστάσεις Ηρακλείου και Πόμπιας





Σχήμα 25: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας του οργανικού φορτίου (TOC) στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας.



Σχήμα 26: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας του οργανικού φορτίου (COD) στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας.

3.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΖΩΤΟΥ (NH_4^+ και NO_3^-)

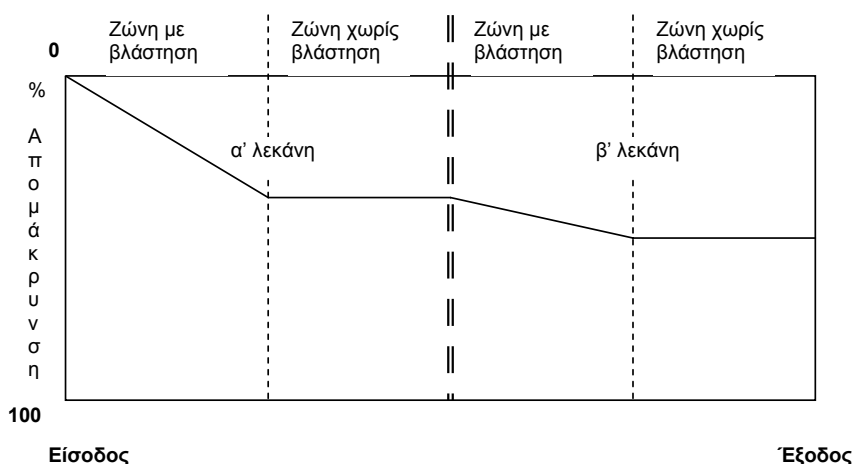
Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, στις εγκαταστάσεις FWS πραγματοποιείται μια σειρά διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν οι διάφορες μορφές με τις οποίες συναντάται το άζωτο (κύρια NO_3^- , NH_4^+ και οργανικό άζωτο). Συνοπτικά οι διεργασίες αυτές όπως αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1 είναι:

- Αμμωνικοποίηση
- Νιτροποίηση – Απονιτροποίηση
- Απαέρωση της NH_3
- Απορρόφηση από τα φυτά
- Προσρόφηση – καθίζηση στον πυθμένα (χώμα ή φυτικά υπολείμματα)

Οι διεργασίες αυτές με εξαίρεση την αμμωνικοποίηση επιτυγχάνουν απομάκρυνση του αζώτου από το υδατικό ρεύμα. Τον πιο σημαντικό ρόλο βέβαια παίζουν οι Νιτροποίηση – Απονιτροποίηση και η Προσρόφηση – καθίζηση στον πυθμένα, που αθροιστικά ευθύνονται για πάνω από το 80% της συνολικής απομάκρυνσης του αζώτου στους τεχνητούς υγρότοπους (Healy and Cawley, 2002).

Ο ρυθμός απομάκρυνσης του αζώτου κατά μήκος της εγκατάστασης ακολουθεί το παρακάτω σχήμα 27, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g60]: σελ.72



Σχήμα 27: Πορεία απομάκρυνσης αζώτου συνολικά κατά μήκος της εγκατάστασης FWS

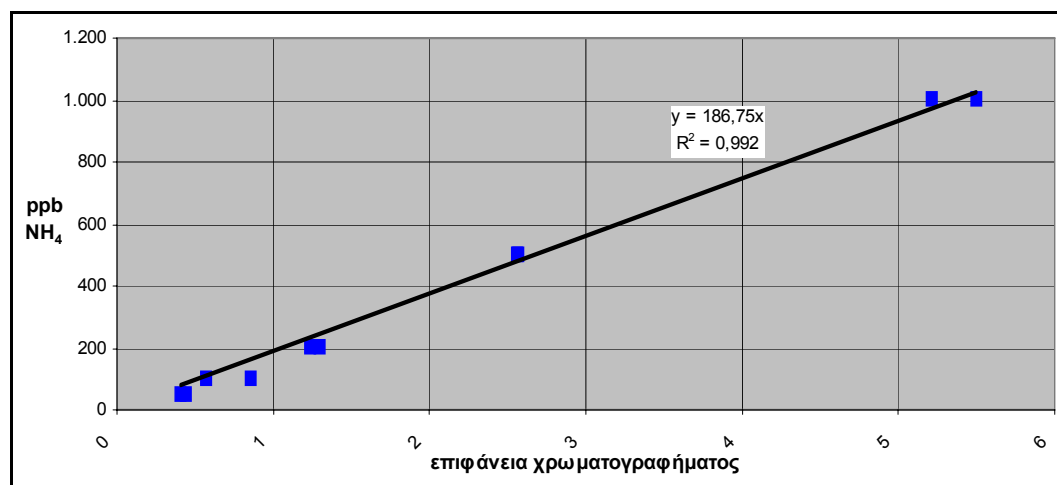
Η ποιοτική σύσταση του αζώτου στο εξερχόμενο απόβλητο διαφέρει αυτής του εισερχομένου. Συγκεκριμένα, η αναλογία του οργανικού αζώτου στο εισερχόμενο είναι μεγαλύτερη του εξερχόμενου, ενώ παράλληλα ο λόγος $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ στο εξερχόμενο κατά κανόνα είναι

μεγαλύτερος του εισερχομένου, (Braskerud, 2002a), σαν αποτέλεσμα των διεργασιών μετατροπής του αζώτου.

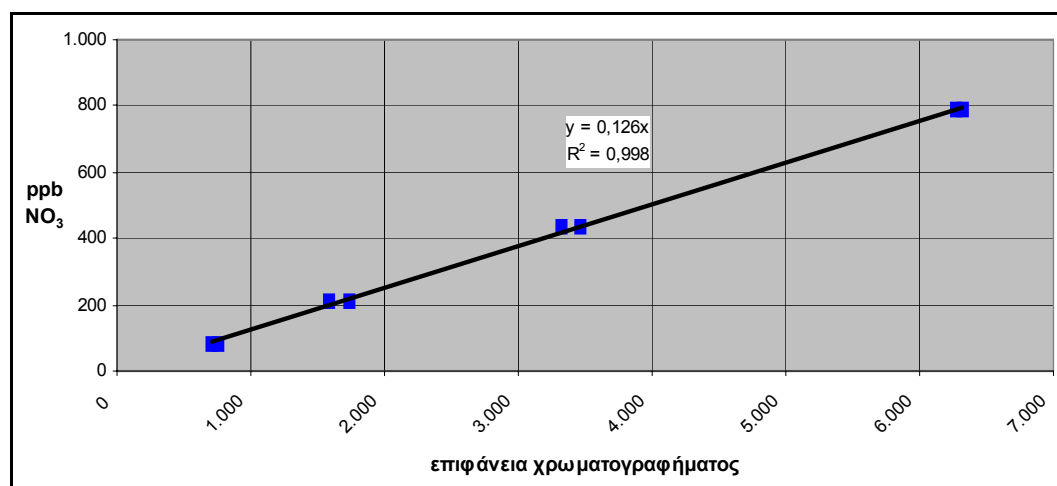
Για τις μετρήσεις του αζώτου χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα του πίνακα 29 με ΑΑ από 74 έως 107.

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, για την ανάλυση των NH_4^+ και NO_3^- κατασκευάστηκαν πρότυπες καμπύλες με χρήση προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης ως προς τα εν λόγω ιόντα, που παρουσιάζονται στα γραφήματα 17 και 18, από τα οποία προκύπτουν συντελεστές συσχέτισης $R^2 = 0,992$ και $0,998$ αντίστοιχα, ($> 0,99$).

Γράφημα 17: Πρότυπη καμπύλη NH_4



Γράφημα 18: Πρότυπη καμπύλη NO_3



Οι σχετικές μετρήσεις παρατίθενται αναλυτικά στον πίνακα 17 ενώ παράλληλα απεικονίζονται στα γραφήματα 19, 20 και 21. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, δεν υπήρξε ανάγκη για διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές που να οφείλονται στον παράγοντα «αποθήκευση – συντήρηση», όπως προέκυψε κατά την ανάλυση των δυο δειγμάτων blank 3 και blank 4 που είχαν παρασκευαστεί, (δείγματα με A/A 106 και 107 στον πίνακα 29).

Πίνακας 17: Αζωτο

| Είδος δείγματος | Κωδικός δείγματος | NH ₄ mg/l | NO ₃ mg/l |
|-----------------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| Raw | 119 | 21,1 | 1,2 |
| Raw | 215 | 20,3 | 2,7 |
| Raw | 315 | 17,3 | 2,0 |
| Raw | 415 | 14,6 | 9,0 |
| Raw | 515 | 23,0 | 6,1 |
| Raw | 615 | 15,5 | 6,9 |
| Raw | 715 | 19,5 | 2,0 |
| Raw | 815 | 16,6 | 2,8 |
| | M.O. Raw | 18,5 | 4,1 |
| Εισερχόμενο | 115 | 26,5 | 0,2 |
| Εισερχόμενο | 211 | 24,5 | 0,1 |
| Εισερχόμενο | 311 | 26,6 | 0,1 |
| Εισερχόμενο | 411 | 23,0 | 0,2 |
| Εισερχόμενο | 511 | 26,3 | 0,1 |
| Εισερχόμενο | 611 | 26,0 | 0,2 |
| Εισερχόμενο | 711 | 24,5 | 0,2 |
| Εισερχόμενο | 811 | 21,7 | 0,2 |
| | M.O. Εισερχόμενο | 24,9 | 0,2 |
| α' λεκάνη | 111 | 15,0 | 0,4 |
| α' λεκάνη | 207 | 13,8 | 0,5 |
| α' λεκάνη | 307 | 14,2 | 0,5 |
| α' λεκάνη | 407 | 13,3 | 0,4 |
| α' λεκάνη | 507 | 21,4 | 0,1 |
| α' λεκάνη | 607 | 20,2 | 0,1 |
| α' λεκάνη | 707 | 21,5 | 0,1 |
| α' λεκάνη | 807 | 20,6 | 0,2 |
| | M.O. α' λεκάνη | 17,5 | 0,3 |
| Εξερχόμενο | 103 | 12,4 | 7,8 |
| Εξερχόμενο | 203 | 9,8 | 6,1 |
| Εξερχόμενο | 303 | 11,6 | 3,9 |
| Εξερχόμενο | 403 | 9,8 | 3,9 |
| Εξερχόμενο | 503 | 17,1 | 2,5 |
| Εξερχόμενο | 603 | 17,2 | 4,4 |
| Εξερχόμενο | 703 | 16,8 | 3,4 |
| Εξερχόμενο | 803 | 17,2 | 2,9 |
| | M.O. Εξερχόμενο | 14,0 | 4,4 |

εγκαταστάσεις FWS, (Braskerud, 2002a).

Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι μια συνολική εικόνα της τύχης του αζώτου στην εγκατάσταση θα δινόταν αν είχε μετρηθεί το συνολικό άζωτο (Total Nitrogen, TN), μέσα στο οποίο προσμετρείται και το οργανικό άζωτο.

Οι μετρηθείσες τιμές εισερχόμενων NH₄⁺ και NO₃⁻ στην εγκατάσταση (δείγματα Raw) είναι κοντά σε τιμές άλλων εγκαταστάσεων που επεξεργάζονται λύματα αντίστοιχων περιοχών (Ansola et al, 2003; Mandi et al, 1996; Jing S.-R. and Lin, 2004b) κι εντός της περιοχής τιμών που δίνεται για τα ευρωπαϊκά δεδομένα, (Vymazal, 2002).

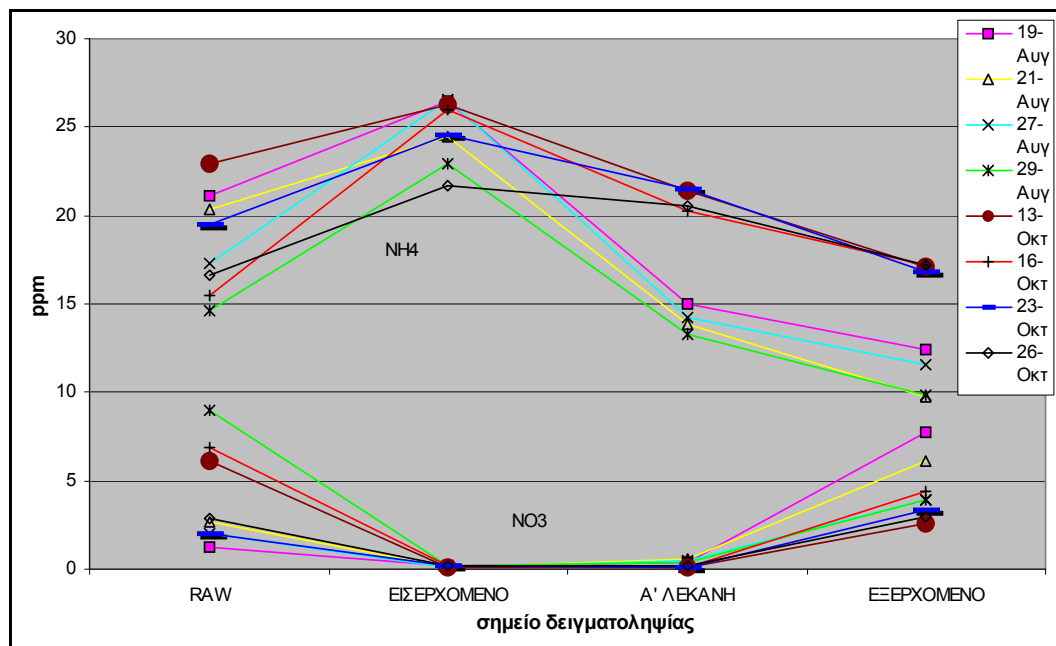
Όπως αναφέρθηκε και για τις τιμές του οργανικού φορτίου, δεν παρατηρήθηκε αραίωση λόγω εισόδου ομβρίων υδάτων στο παντοροϊκό σύστημα αποχέτευσης της Πόμπιας, καθώς κατά τις δειγματοληψίες του φθινοπώρου δεν είχαν ξεκινήσει ακόμα οι βροχές κι έτσι οι τιμές του φθινοπώρου είναι παρεμφερείς αυτών του καλοκαιριού.

Από τις μετρήσεις του πίνακα 17, επιβεβαιώνεται επίσης ότι ο λόγος

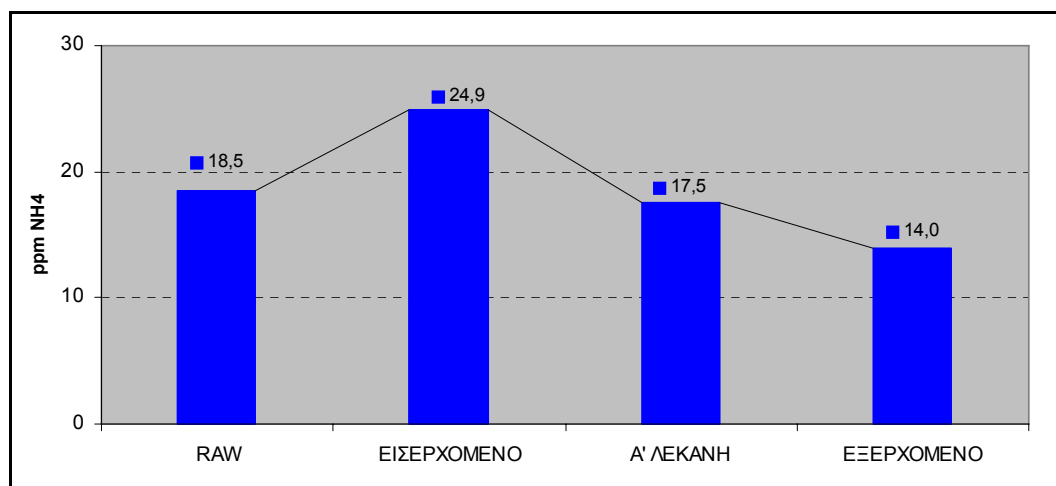
$$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+} \text{ εξερχόμενου} > \frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+} \text{ εισερχόμενου}$$

που όπως προαναφέρθηκε παρατηρείται στις

Γράφημα 19: Τιμές Αζώτου, (NH_4 ΚΑΙ NO_3)



Γράφημα 20: Μ.Ο. Τιμών NH_4



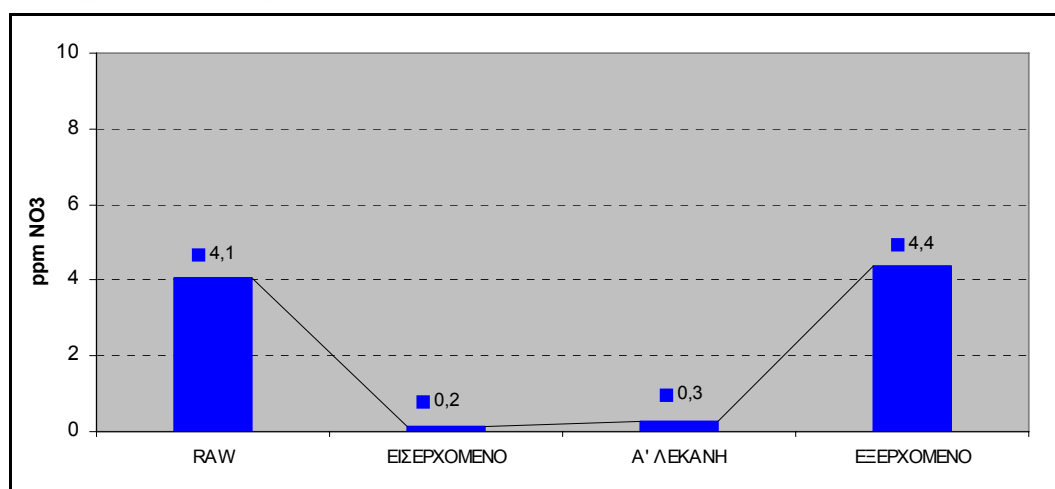
Στον πίνακα 17, παρατηρείται μια αρχική αύξηση της συγκέντρωσης των NH_4^+ , μέσα στις σηπτικές δεξαμενές που οφείλεται στην υδρόλυση του οργανικού αζώτου προς αμμωνιακό (αμμωνικοποίηση). Η αμμωνικοποίηση πραγματοποιείται τόσο σε αερόβιες συνθήκες όσο και σε αναερόβιες με μικρότερες όμως ταχύτητες (Mitsch and Gosselink, 1993). Παράλληλα, η αμμωνικοποίηση συναγωνίζεται τη νιτροποίηση με την τελευταία να υστερεί όμως κινητικά, (Kadlec και Knight, 1996). Το οργανικό άζωτο στα αστικά λύματα υδρολύεται πλήρως σε NH_4^+ ,

μέσα σε 19 ώρες, σε θερμοκρασίες ακόμα και 11°C , (Bayley et al, 1973), ενώ μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C , μπορεί και να διπλασιάσει την ταχύτητα της αντίδρασης, (Reddy et al, 1979). Στην εγκατάσταση της Πόμπιας με χρόνους παραμονής των λυμάτων στις σηπτικές δεξαμενές το καλοκαίρι περίπου 1,5 ημέρα και το φθινόπωρο περίπου 2 ημέρες, μπορεί να θεωρηθεί ότι όλο το οργανικό άζωτο έχει μετατραπεί σε NH_4^+ , ενώ το μεγαλύτερο μέρος (75-85%) του αζώτου που παραμένει στην υδατική φάση στο σημείο αυτό της εγκατάστασης έχει μετατραπεί σε NH_4^+ , σε συνάφεια και με την εργασία των Huang et al, 2000.

Παράλληλα με την αμμωνικοποίηση ενδεχόμενα να λαμβάνει χώρα και απαέρωση της NH_3 που για $\text{pH} < 8$ όμως είναι ασήμαντη. Οι τιμές των NH_4^+ που εξέρχονται από τις σηπτικές δεξαμενές είναι εντός της περιοχής τιμών που δίνονται για αυτού του είδους τις διατάξεις, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g61]: σελ.30

Γράφημα 21: Μ.Ο. Τιμών NO_3



Στη συνέχεια κι ενώ τα λύματα εισέρχονται πλέον στην εγκατάσταση FWS, αρχίζει η διαδικασία απομάκρυνσης των NH_4^+ , μέσω:

- Απορρόφησης από τα φυτά (plant uptake)
- Καθίζησης μαζί με τα αιωρούμενα στερεά στις ζώνες με βλάστηση
- Απαέρωσης της NH_3
- Νιτροποίησης, που επιβεβαιώνεται από την ελαφρά αύξηση της συγκέντρωσης των NO_3^- στην έξοδο της α' λεκάνης.

Στη β' λεκάνη παρατηρείται περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του NH_4^+ , για τους ίδιους λόγους όπως και στην α' λεκάνη. Η μείωση που παρατηρείται είναι αναλογικά ίδια αυτής των

αιωρούμενων στερεών (Γράφημα 3) και του οργανικού φορτίου (Γράφημα 10), καθώς κάποιες από τις διεργασίες του αζώτου που προαναφέρθηκαν είναι κοινές με τους άλλους ρυπαντές.

Στον πίνακα 17 παρατηρείται επίσης δραστική μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των NO_3^- μέσα στις σηπτικές δεξαμενές, λόγω των ισχυρά αναερόβιων – ανοξικών συνθηκών και τις σχετικά υψηλών τιμών οργανικού φορτίου, που ευνοούν την απονιτροποίηση ή (για πολύ ψηλές τιμές οργανικού φορτίου) τον επανασχηματισμό αζωτούχων οργανικών ενώσεων, (Martin & Reddy, 1997). Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- που εξέρχονται από τις σηπτικές δεξαμενές είναι εντός της περιοχής τιμών που δίνονται για αυτού του είδους τις διατάξεις, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g62]: σελ.30

Στη συνέχεια κι ενώ τα λύματα εισέρχονται πλέον στην εγκατάσταση FWS, αρχίζει η διαδικασία απομάκρυνσης των NO_3^- , μέσω:

- Απορρόφησης από τα φυτά (plant uptake)
- Καθίζησης μαζί με τα αιωρούμενα στερεά
- Απονιτροποίησης στις ζώνες με βλάστηση που ευνοείται από τις τοπικά ανοξικές συνθήκες και τις σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου λόγω της συσσώρευσης στον πυθμένα αιωρούμενων στερεών και φυτικών υπολειμμάτων. Οι συγκεντρώσεις αυτές του οργανικού φορτίου όπως προαναφέρθηκε είναι σχετικά αυξημένες, αλλά όχι τόσο υψηλές ώστε να ευνοήσουν τον επανασχηματισμό αζωτούχων οργανικών ενώσεων, (Martin & Reddy, 1997).

Παράλληλα προστίθενται νέες ποσότητες NO_3^- στο υδατικό ρεύμα από την νιτροποίηση των NH_4^+ που αναφέρθηκε παραπάνω, όπως φαίνεται από την ελαφρά αύξηση της συγκέντρωσης των NO_3^- στην έξοδο της α' λεκάνης (πίνακας 17).

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, η νιτροποίηση στις εγκαταστάσεις FWS κύρια πραγματοποιείται στις ζώνες χωρίς βλάστηση, λόγω των υψηλότερων συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου που επικρατούν εκεί. Παράλληλα, σημαντική συνεισφορά στη νιτροποίηση προσροφημένων – καθισμένων στον πυθμένα ποσοτήτων αζώτου επιτυγχάνεται στην περιοχή γύρω από τις ρίζες με την παροχέτευση οξυγόνου μέσω του φυτού. Τα *Phragmites Australis* μάλιστα λόγω του σχήματος, της κατασκευής τους και του χώρου που καταλαμβάνουν οι ρίζες τους παρουσιάζουν τις καλύτερες επιδόσεις συγκρινόμενα με άλλα φυτά, (Brix et al, 1996; Tanner, 1996).

Στη συνέχεια μέσα στη β' λεκάνη παρατηρείται ραγδαία αύξηση της τιμής των NO₃⁻ σε σχέση με την έξοδο της α' λεκάνης, με αποτέλεσμα οι τιμές τους στην έξοδο της εγκατάστασης να είναι υψηλότερες ακόμα κι αυτών της εισόδου στην εγκατάσταση, φαινόμενο συχνό όπως αναφέρει κι η βιβλιογραφία, (Knight et al, 1999) και οφείλεται:

- Στην οξειδωση αζώτου που πραγματοποιείται στη β' λεκάνη. Το διαθέσιμο οξυγόνο στην εγκατάσταση οξειδώνει κατά προτεραιότητα το οργανικό φορτίο και στη συνέχεια το άζωτο, (US EPA 625/R-99). Έτσι στη β' λεκάνη εισέρχονται μειωμένες συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου (περίπου το 30% των συγκεντρώσεων της α' λεκάνης) που αφήνουν διαθέσιμες ποσότητες οξυγόνου για να οξειδώσουν το άζωτο και για αυτό παρατηρείται η μεγάλη αύξηση στις τιμές των NO₃⁻ στην έξοδο της.
- Στη μείωση της διεργασίας απονιτροποίησης, λόγω των μειωμένων διαθέσιμων ποσοτήτων οργανικού φορτίου (Weier et al, 1993) και της παράλληλης επικράτησης αερόβιων συνθηκών, οπότε δεν χρησιμοποιούνται πλέον τα NO₃⁻ ως τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων.

Σχόλιο [g63]: σελ.45

Στον πίνακα 18 απεικονίζονται οι ποσότητες NH₄⁺ και TOC που απομακρύνονται καθώς και οι ποσότητες NO₃⁻ που «παράγονται» συνολικά από την εγκατάσταση τεχνητού υγρότοπου της Πόμπιας, (διαφορά δειγμάτων «εξερχόμενο», από δείγματα «εισερχόμενο»).

Πίνακας 18: Καταναλώσεις ρυπαντών μέσα στον υγρότοπο FWS.

| ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ | NH ₄ (gr/m ² x day) | N (gr/m ² x day) | TOC (gr/m ² x day) | NO ₃ (gr/m ² x day) | N (gr/m ² x day) |
|-----------------------|--|--------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|
| 19-Αύγ. | 0,55 | 0,45 | 1,05 | -1,64 | -0,37 |
| 21-Αύγ. | 0,58 | 0,48 | 0,66 | -1,29 | -0,29 |
| 27-Αύγ. | 0,59 | 0,49 | 0,94 | -0,83 | -0,19 |
| 29-Αύγ. | 0,52 | 0,43 | 0,92 | -0,80 | -0,18 |
| Μ.Ο. καλοκαίρι | 0,56 | 0,460 | 0,89 | -1,14 | -0,257 |
| 13-Οκτ. | 0,24 | 0,20 | 0,78 | -0,35 | -0,08 |
| 16-Οκτ. | 0,23 | 0,19 | 0,66 | -0,61 | -0,14 |
| 23-Οκτ. | 0,20 | 0,17 | 0,58 | -0,46 | -0,10 |
| 26-Οκτ. | 0,12 | 0,10 | 0,61 | -0,40 | -0,09 |
| Μ.Ο. φθινόπωρο | 0,20 | 0,163 | 0,66 | -0,45 | -0,103 |
| Μ.Ο. Συνολικά | 0,38 | 0,31 | 0,77 | -0,80 | -0,18 |

Από τις τιμές του πίνακα 18, φαίνεται ότι η ποσότητα του αζώτου των NO₃⁻ που «παράγονται» από την εγκατάσταση αντιστοιχεί στο 58%, των ποσοτήτων του αζώτου των NH₄⁺ που καταναλώνονται από την εγκατάσταση, με το υπόλοιπο ποσοστό προφανώς να καθιζάνει, να προσλαμβάνεται από τα φυτά, ή ένα μικρό ποσοστό να διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Τα

παραπάνω συμφωνούν και με την εργασία των Healy and Cawley, 2002 που αναφέρουν νιτροποίηση ~68%, καθίζηση ~24% και πρόσληψη από τα φυτά ~8%.

Γενικά, όπως προκύπτει και από τον πίνακα 18 η αποτελεσματικότητα μιας εγκατάστασης FWS ως προς την απομάκρυνση των NO₃⁻, εξαρτάται κι από τις συγκεντρώσεις των εισερχομένων NH₄⁺, με την απόδοση απομάκρυνσης να είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης των εισερχομένων NH₄⁺, (Martin & Reddy, 1997).

Οι υψηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ στην έξοδο της εγκατάστασης FWS πάντως, θεωρούνται δείγμα υγιούς λειτουργίας μιας εγκατάστασης FWS, τουλάχιστον σε ότι αφορά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, (Διεθνής Υπηρεσία υδάτων, 2001) και δεν εξαρτώνται από τη φόρτιση της εγκατάστασης ως προς τα NO₃⁻, (US EPA 832/S-99).

Σχόλιο [g64]: (σελ.4-18)

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκε ο πίνακας 19 στον οποίο παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις των NH₄⁺, συνολικά για όλη την εγκατάσταση καθώς και χωριστά για τα επιμέρους στάδια.

Στον ίδιο πίνακα παρατίθεται κι ο παράγοντας της επιφανειακής φόρτισης του υγρότοπου, που όπως προαναφέρθηκε εκφράζει την ημερήσια επιβάρυνση που δέχεται ο υγρότοπος κι είναι ενδεικτική των συνθηκών λειτουργίας του. Για τον υπολογισμό της επιφανειακής φόρτισης χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των NH₄⁺ καθώς και η μέση ημερήσια παροχή στην εγκατάσταση, όπως δίνεται στην εργασία των Dialynas et al, 2002. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 19, η απομάκρυνση των NH₄⁺ συνολικά για την εγκατάσταση FWS είναι της τάξης του 40-50%, όπως και σε παρόμοιες ώριμες εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται αντίστοιχα απόβλητα, (Healy and Cawley, 2002; Knight et al, 1999; Greenway & Woolley, 1999).

Τα στοιχεία του πίνακα 19, απεικονίζονται στο αντίστοιχα γραφήματα 22 και 23.

Τόσο στον πίνακα 19 όσο και στα γραφήματα 22 και 23, έχει γίνει διαχωρισμός των μετρήσεων που ελήφθησαν το καλοκαίρι και το φθινόπωρο, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του κλιματικού παράγοντα στις διεργασίες απομάκρυνσης του αζώτου.

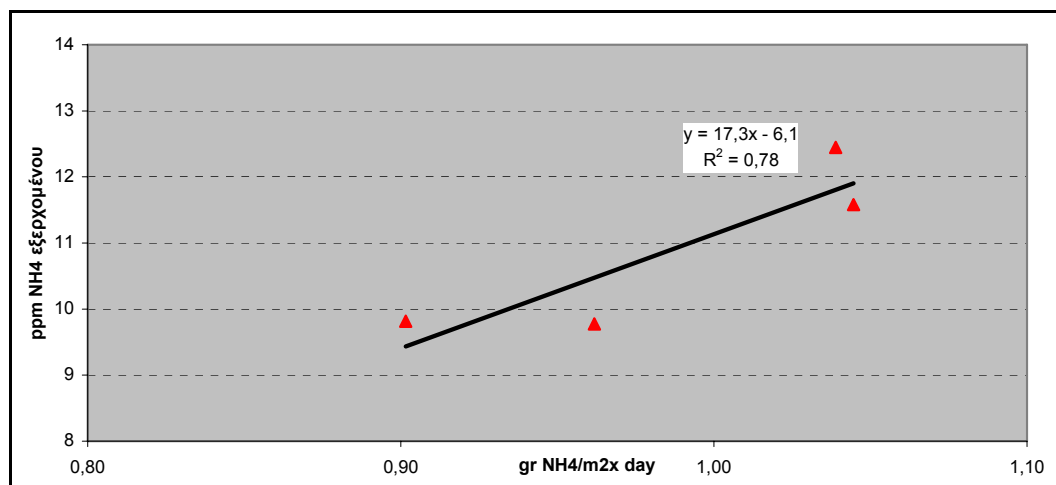
Όπως φαίνεται στο γράφημα 22 και την αντίστοιχη εξίσωση της βέλτιστης ευθείας προσαρμογής, που απεικονίζει τη σχέση συγκέντρωσης εξερχόμενου – συνολικής επιφανειακής φόρτισης του υγρότοπου για το NH₄⁺, η συγκέντρωση των εξερχόμενων NH₄⁺ αυξάνεται γραμμικά το καλοκαίρι καθώς αυξάνεται και η φόρτιση της εγκατάστασης, σε συμφωνία με αποτελέσματα άλλων εγκαταστάσεων FWS, (Ansola et al, 2003). Σε ότι αφορά τα αποτελέσματα του φθινοπώρου, οι τιμές των πινάκων 17 και 19 δείχνουν σταθερότητα στις τιμές του εξερχόμενου NH₄⁺ ανεξάρτητα της φόρτισης και χαμηλή συσχέτιση, υποδεικνύοντας

την επίδραση κι άλλων παραγόντων στη διαμόρφωση της συγκέντρωσης του εξερχόμενου, καθιστώντας μη αξιόπιστη την εξαγωγή συμπερασμάτων, μόνο από τις παραμέτρους που απεικονίζονται.

Πίνακας 19: Απομακρύνσεις αμμωνιακών (NH₄).

| Ημερομηνία δειγμ/ψίας | Συνολική απομ/ση εγκατ/σης | Απομ/ση σιηπτικών δεξαμενών | Απομ/ση Υγρότοπου συνολικά | Απομ/ση α' λεκάνης | Απομ/ση β' λεκάνης | Φόρτιση Υγρότοπου συνολικά (gr NH ₄ /m ² xd) | Φόρτιση α' λεκάνης (gr NH ₄ /m ² xd) | Φόρτιση β' λεκάνης (gr NH ₄ /m ² xd) | |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--|--|--|------------------------|
| 19-Αύγ. | 40,97% | -25,46% | 52,95% | 43,36% | 16,94% | 1,04 | 1,33 | 2,70 | Κ α λ ο κ. |
| 21-Αύγ. | 51,94% | -20,42% | 60,09% | 43,55% | 29,31% | 0,96 | 1,23 | 2,49 | |
| 27-Αύγ. | 32,88% | -54,13% | 56,46% | 46,44% | 18,70% | 1,04 | 1,34 | 2,56 | |
| 29-Αύγ. | 32,69% | -57,47% | 57,26% | 42,13% | 26,14% | 0,90 | 1,15 | 2,39 | |
| Μ.Ο. καλοκαίρι | 39,62% | | 56,69% | 43,87% | 22,77% | | | | |
| 13-Οκτ. | 25,64% | -14,50% | 35,06% | 18,83% | 19,99% | 0,69 | 0,88 | 2,56 | Φ θ ι ν |
| 16-Οκτ. | -10,77% | -67,47% | 33,86% | 22,16% | 15,03% | 0,68 | 0,87 | 2,43 | |
| 23-Οκτ. | 13,78% | -25,89% | 31,51% | 12,38% | 21,84% | 0,64 | 0,82 | 2,58 | |
| 26-Οκτ. | -3,45% | -30,55% | 20,76% | 5,16% | 16,45% | 0,57 | 0,73 | 2,47 | |
| Μ.Ο. φθινόπωρο | 6,30% | | 30,30% | 14,63% | 18,32% | | | | |
| Μ.Ο. | 24,33% | -36,99% | 43,49% | 29,25% | 20,55% | 0,82 | 1,04 | 2,52 | |

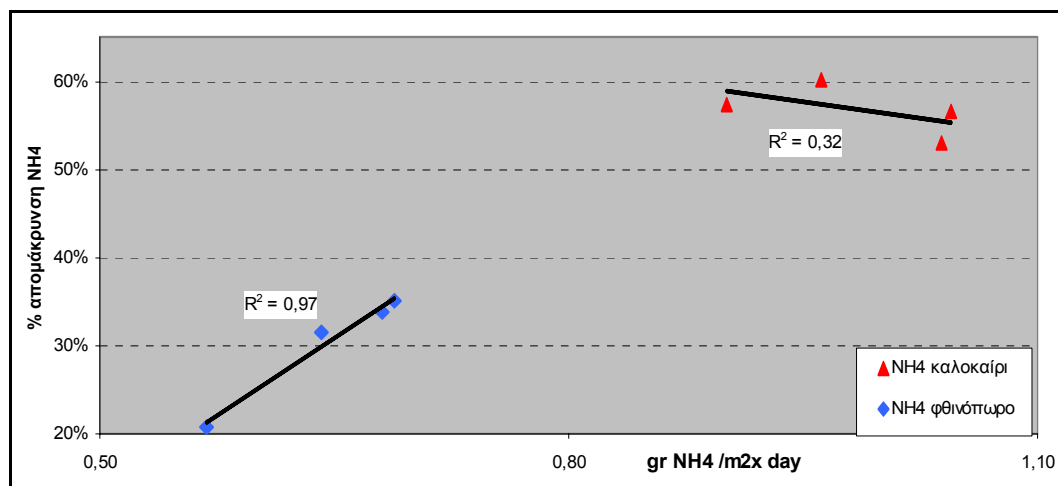
Γράφημα 22: NH₄ εκροής / Φόρτιση ως προς NH₄ Υγρότοπου FWS



Στο γράφημα 23, που απεικονίζει τη σχέση ποσοστού απομάκρυνσης NH₄⁺ –επιφανειακής φόρτισης για το NH₄⁺, η κλίση της βέλτιστης ευθείας προσαρμογής για το καλοκαίρι είναι αρνητική. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατίθενται στη σχετική βιβλιογραφία (Jing S.-R. and Lin, 2004a; Verhoeven & Meuleman, 1999). Για τα αποτελέσματα του φθινοπώρου η αντίστοιχη

απεικόνιση δείχνει αύξηση της απόδοσης καθώς αυξάνεται η φόρτιση, υποδεικνύοντας κι εδώ την επίδραση κι άλλων παραγόντων στη διαμόρφωση της συγκέντρωσης του εξερχόμενου, όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, καθιστώντας μη αξιόπιστη την εξαγωγή συμπερασμάτων μόνο από τις παραμέτρους που απεικονίζονται.

Γράφημα 23: Απομάκρυνση NH_4 / Φόρτιση ως προς NH_4 Υγρότοπου FWS



Μια πρώτη εξήγηση για την «περίεργη» συμπεριφορά της εγκατάστασης ως προς την τάση απομάκρυνσης των NH_4^+ κατά τους φθινοπωρινούς μήνες, θα μπορούσε να δοθεί από τον αυξημένο (8,6 ημέρες), σε σχέση με το καλοκαίρι (5,7 ημέρες), χρόνο παραμονής των λυμάτων μέσα στην εγκατάσταση όπως υπολογίστηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο με τη Σχέση 4.

Για την απομάκρυνση ικανοποιητικών ποσοστών του εισερχόμενου αζώτου, ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στην εγκατάσταση FWS έχει μεγάλη σημασία καθώς επηρεάζει εκθετικά το ποσοστό απομάκρυνσης (Huang et al, 2000; Αγγελάκης Α. και Tchobanoglous G., 1995). Ειδικά για την απομάκρυνση των NH_4^+ απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής, ενώ για τα NO_3^- οι χρόνοι είναι μικρότεροι, (Pinney et al, 2000). Συνήθως ο χρόνος παραμονής είναι ανεπαρκής για την απομάκρυνση του αζώτου στις περισσότερες εγκαταστάσεις καθώς αυτές σχεδιάζονται κύρια για να απομακρύνουν οργανικό φορτίο και δευτερευόντως άζωτο, κυριαρχούσα μορφή του οποίου στα αστικά λύματα είναι τα NH_4^+ , (Vymazal, 2002).

Οι διαθέσιμες αυτή τη στιγμή πληροφορίες για τη σχέση απομάκρυνσης NH_4^+ έναντι της φόρτισης μιας εγκατάστασης FWS ως προς τα NH_4^+ , θεωρούνται μη ικανοποιητικές και δεν μπορούν να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g65]: σελ. 115

Σχόλιο [g66]: σελ. 60

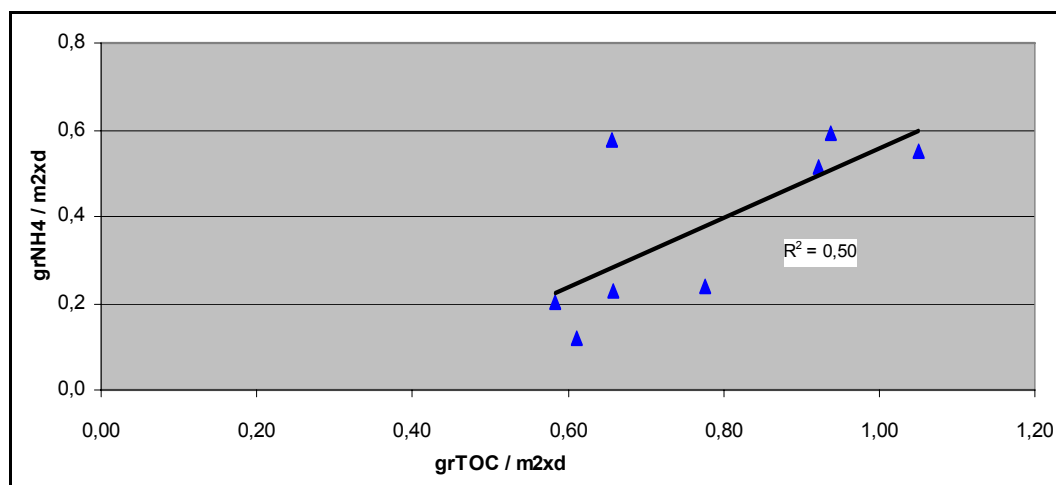
Σε κάθε περίπτωση πάντως και η βιβλιογραφία αναφέρει χαμηλή συσχέτιση της συγκέντρωσης των NH_4^+ στο εξερχόμενο, έναντι της φόρτισης της εγκατάστασης ως προς NH_4^+ . Ως αιτία αναφέρεται η αμμωνικοποίηση του οργανικού αζώτου που βρίσκεται στα αιωρούμενα στερεά του πυθμένα ή στα φυτικά υπολείμματα, (US EPA 832/S-99).

Σχόλιο [g67]: (σελ.4-15)

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία μείωσης της συγκέντρωσης των NH_4^+ , είναι:

- Τα είδη των φυτών της εγκατάστασης και η διαφορετική συμπεριφορά τους στις εποχικές αλλαγές, (Bonaiti & Borin, 2000; Bachand & Horne, 2000),
- Η ιστορία και ο τρόπος λειτουργίας της εγκατάστασης, (Meuleman et al, 2003; Mandi et al, 1996).
- Η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου, (Bachand & Horne, 2000). Στο γράφημα 24, απεικονίζεται συνολικά για την εγκατάσταση FWS η σχέση της απομάκρυνσης NH_4^+ , έναντι της απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα (TOC), από το οποίο διαπιστώνεται η ύπαρξη κάποιου βαθμού συσχέτισης ($R^2=0,5039$), ανάμεσα στις ποσότητες του NH_4^+ και του (TOC), που απομακρύνονται από την εγκατάσταση, (τα δεδομένα από τον πίνακα 18).
- Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, (Braskerud, 2002a),
- Η ηλικία του υγρότοπου, (Braskerud, 2002a),
- Η θερμοκρασία, (Healy and Cawley, 2002),
- Η αλατότητα, (Jing S.-R. and Lin, 2004a).

Γράφημα 24: Συσχέτιση Απομάκρυνσης TOC και NH_4 από την εγκατάσταση FWS



Η βιβλιογραφία έχει να προσφέρει πλήθος εργασιών που ασχολούνται με τον παράγοντα της απορρόφησης του αζώτου από τα φυτά (plant uptake), τις ποσότητες που μπορούν να απομακρυνθούν από τους τεχνητούς υγρότοπους μέσω περιοδικής απομάκρυνσης (harvesting)

της βλάστησης, την εποχή που πρέπει να γίνεται αυτό κλπ. Αρκετές εργασίες πραγματοποιούνται επίσης και τον παράγοντα της προσρόφησης στο έδαφος, σε συνάρτηση με την ηλικία και την ιστορία του υγρότοπου.

Συνοπτικά αναφερόμενοι στις παραπάνω εργασίες, μπορούμε να πούμε ότι οι αποδόσεις των εγκαταστάσεων FWS σε ότι αφορά το άζωτο, είναι καλύτερες για σχετικά νέες εγκαταστάσεις στις οποίες διενεργείται περιοδική απομάκρυνση των φυτών

Οι συγκεντρώσεις των εξερχόμενων NH_4^+ στις εγκαταστάσεις των τεχνητών υγροτόπων, έχουν όπως και οι άλλοι ρυπαντές ένα κατώτατο όριο που δε μπορεί να ξεπεραστεί, καθώς υπεισέρχεται ο παράγοντας της πάγιας συγκέντρωσης «background concentration», που οφείλεται στην επαναιώρηση συστατικών του πυθμένα, παρασυρμού φυτικών υπολειμμάτων, βιομάζας, κλπ., (Greenway & Woolley, 1999). Η συγκέντρωση αυτή εκτιμάται σε περίπου 1,5 ppm NH_4^+ (Kadlec et al, 2000).

Σχόλιο [g68]: σελ.67

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 19 παρατηρείται ότι η απομάκρυνση των NH_4^+ στην εγκατάσταση FWS κατά τους καλοκαιρινούς μήνες υπερέρχει σαφώς αυτής του φθινοπώρου, και οφείλεται:

- Στην αυξημένη συνεισφορά της απαέρωσης (volatization) της NH_3 κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Η αυξημένη ηλιοφάνεια και θερμοκρασία οδηγεί σε αυξημένη φωτοσυνθετική δραστηριότητα και σημειακά (λόγω απορρόφησης του CO_2 από τα φυτά) μπορεί να παρουσιάσει τιμές pH 10, (Lim et al, 2001), ευνοώντας την απαέρωση της NH_3 , που τις μέρες με ισχυρούς ανέμους ευνοείται ακόμα περισσότερο. Κατά τους φθινοπωρινούς μήνες η απαέρωση έχει μειωμένη συνεισφορά, λόγω πτώσης της θερμοκρασίας (Μαρκαντωνάτος Γ., 1990; Jing S.-R. and Lin, 2004a).

Σχόλιο [g69]: σελ. 424

- Στις αυξημένες τιμές της «πάγιας συγκέντρωσης» των NH_4^+ κατά το φθινόπωρο, λόγω της προσθήκης φυτικών υπολειμμάτων στο υδατικό ρεύμα της εγκατάστασης, που απελευθερώνουν ποσότητες NH_4^+ , (Verhoeven & Meuleman, 1999).

- Στην υψηλότερη ταχύτητα των αντιδράσεων νιτροποίησης – απονιτροποίησης, το καλοκαίρι. Οι ποσότητες NH_4^+ το καλοκαίρι μετατρέπονται γρήγορα σε NO_3^- και στη συνέχεια σε N_2 ή N_2O (για χαμηλότερα pH) και διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα, καθώς για αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C , ο ρυθμός νιτροποίησης διπλασιάζεται (Μαρκαντωνάτος Γ., 1990).

Σχόλιο [g70]: σελ. 411-418

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τον πίνακα 18, από τον οποίο προκύπτει ότι ενώ το φθινόπωρο το 63,2% του αζώτου των NH_4^+ βρίσκεται στην έξοδο της εγκατάστασης ως NO_3^- , το καλοκαίρι το ποσοστό αυτό μειώνεται σε 55,9%, προφανώς λόγω της απονιτροποίησης. Η εποχικότητα που παρουσιάζει ο ρυθμός απονιτροποίησης έχει αναφερθεί ότι συνδέεται με την περιεκτικότητα των φυτών σε χλωροφύλλη α, (Toet et al, 2004).

Η φυσική ανάπτυξη στην εγκατάσταση διαφορετικών φυτικών ειδών (βιοποικιλότητα), αντί της μονοκαλλιέργειας (monoculture), συνεισφέρει πάντως θετικά στη σταθερότητα των αποτελεσμάτων έναντι των εποχικών μεταβολών, (Bachand & Horne, 2000; Tanner, 1996).

Αντίθετα οι τιμές των NH₄⁺ στην έξοδο των σηπτικών δεξαμενών δε διαφοροποιούνται το καλοκαίρι έναντι του φθινοπώρου, αν και η διεργασία της αμμωνικοποίησης επηρεάζεται ισχυρά από τη θερμοκρασία, (Vymazal, 1999). Αυτό μάλλον οφείλεται τόσο στην έλλειψη του παράγοντα της «πάγιας συγκέντρωσης» μέσα στις σηπτικές δεξαμενές, όσο και στο τύπο της κατασκευής τους (κλειστές δεξαμενές), ο οποίος παρέχει ικανοποιητική μόνωση έναντι των εξωτερικών κλιματικών παραγόντων.

Για την πρόβλεψη των τιμών των εξερχόμενων NH₄⁺ από τις εγκαταστάσεις FWS, προτάθηκε από τους Kadlec και Knight το 1996, το παρακάτω μοντέλο, το οποίο αξιοποίησε σχετικά αποτελέσματα από πολλές εγκαταστάσεις (~550), (R²=0,44), στην Αμερική, που βρίσκονται καταχωρημένα στην NADB (North American Data Base).

$$C_{out} = 0,336 * C_{in}^{0,728} * \left(\frac{Q * 100}{A} \right)^{0,456}$$

Σχέση 9: Εκτίμηση της συγκέντρωσης NH₄⁺ του εξερχόμενου

όπου: C_{in} = Η μέση συγκέντρωση των εισερχομένων NH₄⁺ στην εγκατάσταση FWS (πίνακας 18)

καλοκαίρι 25,1 ppm

φθινόπωρο 24,6 ppm

C_{out} = Η μέση συγκέντρωση των NH₄⁺ που αναμένεται να εξέρχεται από την εγκατάσταση FWS

A = Επιφάνεια της εγκατάστασης FWS (m²), που για την εγκατάσταση της Πόμπιας είναι 5500 m².

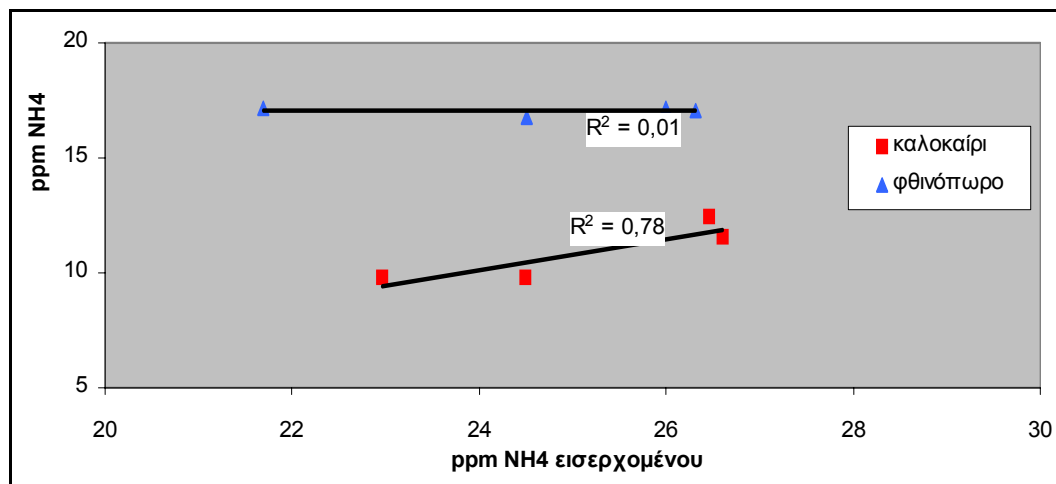
Q = Μέση ημερήσια παροχή : καλοκαίρι 216 m³/ημέρα
φθινόπωρο 144 m³/ημέρα.

Μετά την αντικατάσταση των τιμών και προσθέτοντας την προαναφερθείσα εκτιμώμενη «πάγια συγκέντρωση» 1,5 ppm NH₄⁺, (Kadlec et al, 2000), παρατηρείται ότι η εκτιμώμενη τιμή των 8,1 ppm NH₄⁺ για το εξερχόμενο το καλοκαίρι δε διαφέρει αισθητά από τις τιμές NH₄⁺ που μετρήθηκαν στην έξοδο της εγκατάστασης της Πόμπιας το αντίστοιχο διάστημα (Μ.Ο. =10,9 ppm). Οι τιμές του καλοκαιριού έδωσαν και σχετικά ικανοποιητικό βαθμό συσχέτισης (R²=0,783), όπως προκύπτει από το γράφημα 25.

Σχόλιο [g71]: σελ.67

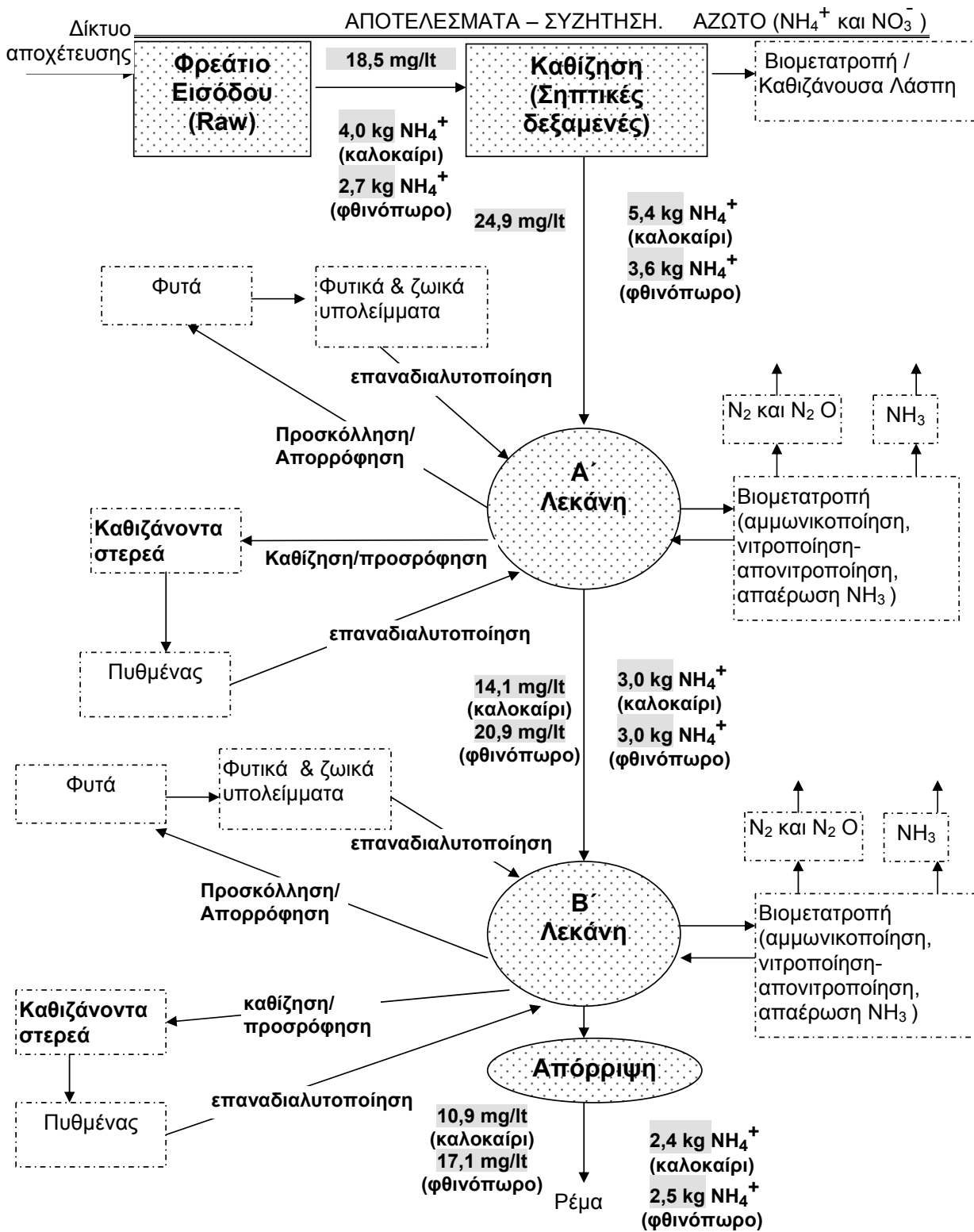
Αντίθετα, η εκτιμώμενη τιμή των 5,4 ppm NH_4^+ για το εξερχόμενο το φθινόπωρο διαφέρει αισθητά από τις τιμές NH_4^+ που μετρήθηκαν στην έξοδο της εγκατάστασης της Πόμπιας για το αντίστοιχο διάστημα (Μ.Ο. =17,1 ppm). Στις τιμές του φθινοπώρου αντίθετα, η συσχέτιση ήταν πολύ μικρή ($R^2=0,012$), όπως προκύπτει πάλι από το γράφημα 25, καθιστώντας προβληματική την οποιαδήποτε προσπάθεια ασφαλούς προεκτίμησης της συγκέντρωσης του εξερχόμενου.

Γράφημα 25: Συσχέτιση συγκεντρώσεων εισερχομένων – εξερχόμενων NH_4^+ , στην εγκατάσταση FWS.



Τόσο τα παραπάνω, όσο κι ο χαμηλός βαθμός συσχέτισης των τιμών ($R^2=0,44$) με τις οποίο δημιουργήθηκε το μοντέλο της Σχέσης 9, υποδεικνύουν τη συνεισφορά, εκτός από την αρχική συγκέντρωση των NH_4^+ , των παραγόντων που αναφέρθηκαν εκτενώς παραπάνω και επισημαίνονται στη βιβλιογραφία, (Tanner et al, 1995), σχετικά με τη διαδικασία μείωσης της συγκέντρωσης του NH_4^+ κι οι οποίοι δε συμμετέχουν στη σχέση 9.

Το διάγραμμα ροής με τις βασικές διεργασίες που χωρούν στην εγκατάσταση FWS σχετικά με το άζωτο, καθώς και το ισοζύγιο μάζας των NH_4^+ που μπαίνει – βγαίνει από την εγκατάσταση, ανεξαρτήτως προέλευσης, περιγράφεται στο σχήμα 28.

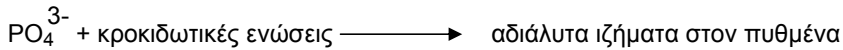


Σχήμα 28: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας των NH_4^+ στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας.

3.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ (PO_4^{3-})

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, στις εγκαταστάσεις FWS ο φώσφορος συναντάται είτε ως ανόργανος σε διάφορες παραλλαγές του φωσφορικού ιόντος, είτε σε οργανική μορφή δεσμευμένος δηλαδή με οργανικές ενώσεις. Απομακρύνεται από το υδατικό ρεύμα μέσω φυσικοχημικών και βιοχημικών διεργασιών που συνοπτικά όπως αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1 είναι:

- Προσρόφηση από τα υλικά του πυθμένα (χώμα ή φυτικά υπολείμματα), κατά την αντίδραση:



- Καθίζηση μαζί με τα Αιωρούμενα Στερεά που εισέρχονται στην εγκατάσταση

- Απορρόφηση από τα φυτά, κατά την αντίδραση:



Τον πιο σημαντικό ρόλο παίζουν η Προσρόφηση και η Καθίζηση που αποτελούν και τις κύριες διεργασίες απομάκρυνσης του φωσφόρου στους τεχνητούς υγρότοπους, (US EPA 625/R-99; Tanner et al, 1995).

Σχόλιο [g72]: σελ.46

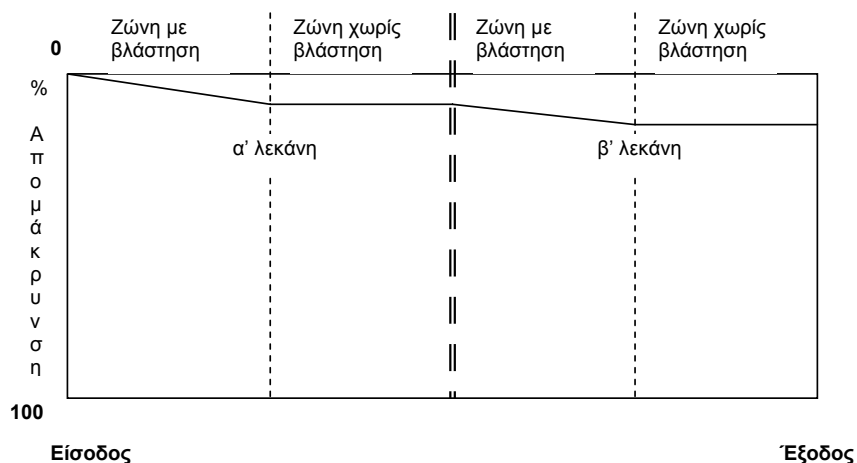
Σε αντίθεση με τις διεργασίες απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και του αζώτου, κάποιες από τις οποίες παράγουν αέρια που διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα, δεν υφίσταται τέτοια διεργασία μόνιμης απομάκρυνσης του φωσφόρου από το υδατικό ρεύμα. Επιπροσθέτως, όλες οι διεργασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω σχετικά με την απομάκρυνση του φωσφόρου είναι αμφίδρομες, κι έτσι αναμένεται τα ποσοστά απομάκρυνσης του φωσφόρου από τις εγκαταστάσεις FWS να είναι μικρότερα των αντίστοιχων για το οργανικό φορτίο και το άζωτο, (De Busk, 1999). Τέλος, η προσρόφηση που όπως προαναφέρθηκε έχει σημαίνοντα ρόλο στην απομάκρυνση των PO_4^{3-} , πραγματοποιείται κύρια στον πυθμένα, ενώ το υδατικό ρεύμα (τα λύματα) βρίσκονται πάνω του. Πρέπει ως εκ τούτου να προηγηθεί κατείσδυση και διάχυση των λυμάτων μέσα στη μάζα του πυθμένα, μια αργή διαδικασία, προκειμένου να επιτευχθεί προσρόφηση στη συνέχεια από τα υλικά του πυθμένα, (Verhoeven & Meuleman, 1999).

Η ποιοτική σύσταση του φωσφόρου στο εξερχόμενο απόβλητο διαφέρει αυτής του εισερχομένου. Συγκεκριμένα, η αναλογία του διαλυτού έναντι του σωματιδιακού φωσφόρου στο εξερχόμενο είναι μεγαλύτερη του εισερχομένου, που οφείλεται στην απομάκρυνση του σωματιδιακού φωσφόρου μέσω καθίζησης με τα Αιωρούμενα Στερεά, (Braskerud, 2002b).

Ο ρυθμός απομάκρυνσης του φωσφόρου κατά μήκος της εγκατάστασης ακολουθεί το παρακάτω σχήμα 29, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g73]: σελ.72

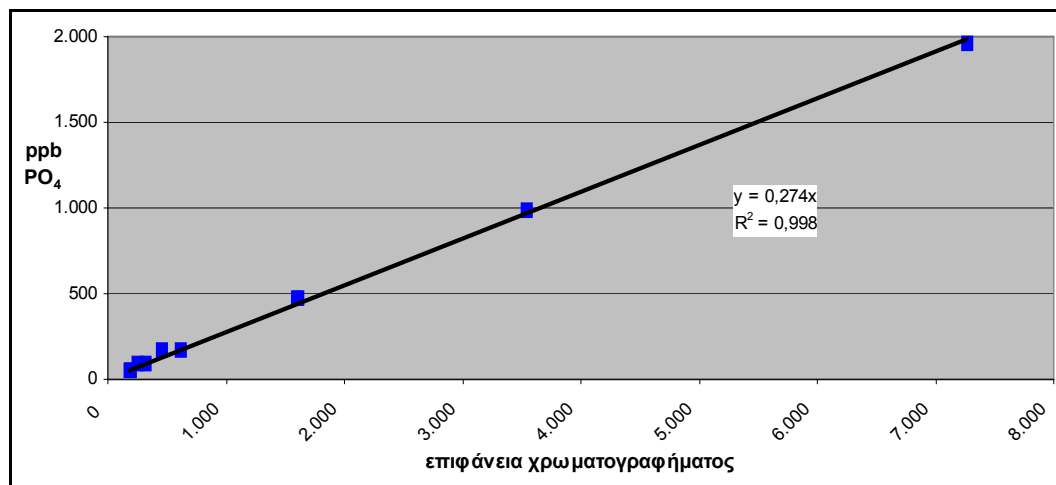
Για τις μετρήσεις του φωσφόρου χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν και για το άζωτο, δηλαδή τα δείγματα του πίνακα 29 με ΑΑ από 74 έως 107.



Σχήμα 29: Πορεία απομάκρυνσης φωσφόρου συνολικά κατά μήκος της εγκατάστασης FWS

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, για την ανάλυση των PO_4^{3-} κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη με χρήση προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης ως προς το εν λόγω ιόν, που παρουσιάζεται στο γράφημα 26, από το οποίο προκύπτει συντελεστής συσχέτισης $R^2 = 0,998 (> 0,99)$.

Γράφημα 26: Πρότυπη καμπύλη PO_4



Πίνακας 20: Φωσφόρος

| Είδος δείγματος | Κωδικός δείγματος | PO ₄ mg/lit |
|-----------------|-------------------------|------------------------|
| Raw | 119 | 11,2 |
| Raw | 215 | 9,0 |
| Raw | 315 | 10,4 |
| Raw | 415 | 8,3 |
| Raw | 515 | 11,2 |
| Raw | 615 | 7,4 |
| Raw | 715 | 22,6 |
| Raw | 815 | 8,0 |
| | M.O. Raw | 11,0 |
| Εισερχόμενο | 115 | 10,7 |
| Εισερχόμενο | 211 | 10,2 |
| Εισερχόμενο | 311 | 8,9 |
| Εισερχόμενο | 411 | 9,5 |
| Εισερχόμενο | 511 | 9,8 |
| Εισερχόμενο | 611 | 10,7 |
| Εισερχόμενο | 711 | 9,3 |
| Εισερχόμενο | 811 | 10,5 |
| | M.O. Εισερχόμενο | 10,0 |
| α' λεκάνη | 111 | 10,1 |
| α' λεκάνη | 207 | 9,8 |
| α' λεκάνη | 307 | 9,4 |
| α' λεκάνη | 407 | 8,7 |
| α' λεκάνη | 507 | 10,2 |
| α' λεκάνη | 607 | 10,2 |
| α' λεκάνη | 707 | 10,2 |
| α' λεκάνη | 807 | 10,0 |
| | M.O. α' λεκάνη | 9,8 |
| Εξερχόμενο | 103 | 9,5 |
| Εξερχόμενο | 203 | 8,2 |
| Εξερχόμενο | 303 | 9,3 |
| Εξερχόμενο | 403 | 8,9 |
| Εξερχόμενο | 503 | 9,6 |
| Εξερχόμενο | 603 | 8,8 |
| Εξερχόμενο | 703 | 9,7 |
| Εξερχόμενο | 803 | 9,7 |
| | M.O. Εξερχόμενο | 9,2 |

Οι σχετικές μετρήσεις παρατίθενται αναλυτικά στον πίνακα 20 ενώ παράλληλα απεικονίζονται στα γραφήματα 27, και 28. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, δεν υπήρξε ανάγκη για διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές που να οφείλονται στον παράγοντα «αποθήκευση – συντήρηση», όπως προέκυψε κατά την ανάλυση των δυο δειγμάτων blank 3 και blank 4 που είχαν παρασκευαστεί, (δείγματα με A/A 106 και 107 στον πίνακα 29).

Οι μετρηθείσες τιμές εισερχόμενων PO₄³⁻ στην εγκατάσταση (δείγματα Raw) είναι κοντά σε τιμές άλλων εγκαταστάσεων που επεξεργάζονται λύματα αντίστοιχων περιοχών (Luederitz et al, 2001; Meuleman et al, 2003; Tanner et al, 1995) κι εντός της περιοχής τιμών που δίνεται για τα ευρωπαϊκά δεδομένα, (Vymazal, 2002).

Όπως αναφέρθηκε και για τις τιμές του οργανικού φορτίου και του αζώτου, δεν παρατηρήθηκε αραίωση λόγω εισόδου ομβρίων υδάτων στο παντοροϊκό σύστημα αποχέτευσης της Πόμπιας, καθώς κατά τις δειγματοληψίες του φθινοπώρου δεν είχαν ξεκινήσει ακόμα οι βροχές κι έτσι οι τιμές του φθινοπώρου είναι παρεμφερείς με αυτές του καλοκαιριού.

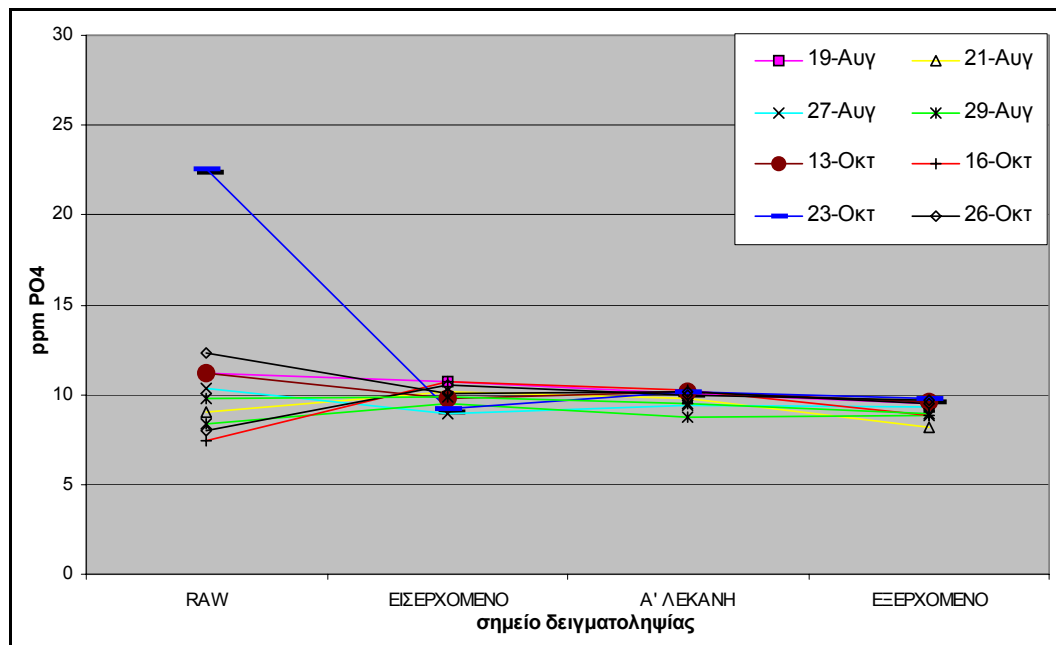
Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων

δημιουργήθηκε στη συνέχεια ο πίνακας 21 στον οποίο παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις των PO₄³⁻, συνολικά για όλη την εγκατάσταση καθώς και χωριστά για τα επιμέρους στάδια.

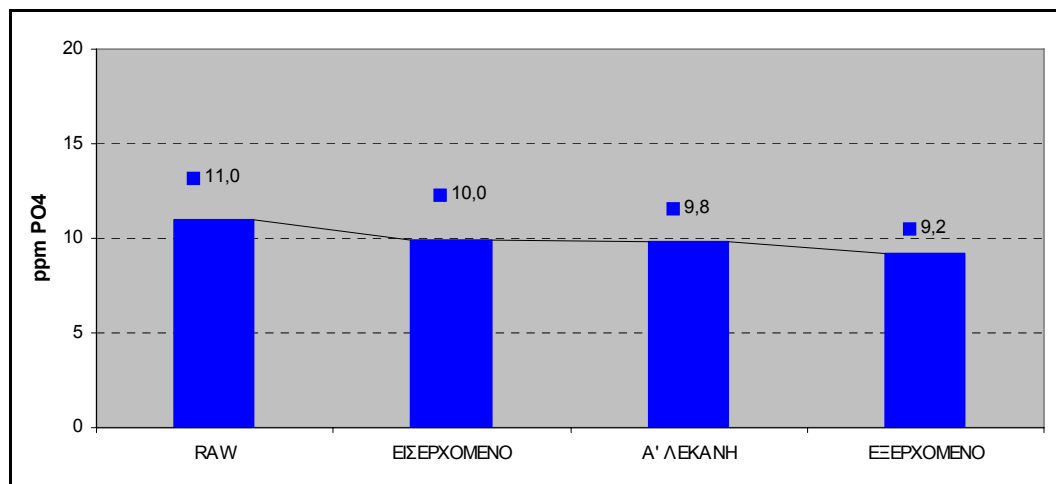
Στον ίδιο πίνακα παρατίθεται κι ο παράγοντας της επιφανειακής φόρτισης του υγρότοπου, που όπως προαναφέρθηκε εκφράζει την ημερήσια επιβάρυνση που δέχεται ο υγρότοπος κι είναι ενδεικτική των συνθηκών λειτουργίας του. Για τον υπολογισμό της επιφανειακής φόρτισης

χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των PO_4^{3-} καθώς και η μέση ημερήσια παροχή στην εγκατάσταση, όπως δίνεται στην εργασία των Dialynas et al, 2002. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 21, η απομάκρυνση των PO_4^{3-} συνολικά για την εγκατάσταση FWS είναι της τάξης του 7-8%, όπως και σε παρόμοιες ώριμες εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται αντίστοιχα απόβλητα, (Verhoeven & Meuleman, 1999).

Γράφημα 27: Τιμές PO_4



Γράφημα 28: Μ.Ο. Τιμών PO_4



Πίνακας 21: Απομακρύνσεις φωσφορικών (PO₄).

| Ημερομηνία δειγμ/ψίας | Συνολική απομ/νση εγκατ/σης | Απομ/νση σηπτικών δεξαμενών | Απομ/νση Υγρότοπου συνολικά | Απομ/νση α' λεκάνης | Απομ/νση β' λεκάνης | Φόρτιση Υγρότοπου συνολικά (gr PO ₄ /m ² xd) | Φόρτιση α' λεκάνης (gr PO ₄ /m ² xd) | Φόρτιση β' λεκάνης (gr PO ₄ /m ² xd) | |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|--|--|--|------------------------|
| 19-Αύγ. | 14,73% | 4,10% | 11,08% | 6,10% | 5,30% | 0,42 | 0,54 | 1,81 | Κ α λ ο κ. |
| 21-Αύγ. | 9,02% | -13,17% | 19,61% | 4,36% | 15,94% | 0,40 | 0,51 | 1,76 | |
| 27-Αύγ. | 10,67% | 14,00% | -3,87% | -5,15% | 1,22% | 0,35 | 0,45 | 1,69 | |
| 29-Αύγ. | -6,09% | -13,65% | 6,65% | 7,88% | -1,34% | 0,37 | 0,48 | 1,57 | |
| Μ.Ο. καλοκαίρι | 7,08% | | 8,37% | 3,30% | 5,28% | | | | |
| 13-Οκτ. | 14,44% | 12,83% | 1,85% | -4,49% | 6,07% | 0,26 | 0,33 | 1,22 | Φ θ ι ν |
| 16-Οκτ. | -19,20% | -44,82% | 17,69% | 4,38% | 13,92% | 0,28 | 0,36 | 1,23 | |
| 23-Οκτ. | 56,84% | 58,94% | -5,12% | -9,76% | 4,22% | 0,24 | 0,31 | 1,22 | |
| 26-Οκτ. | -21,44% | -31,63% | 7,74% | 5,64% | 2,23% | 0,28 | 0,35 | 1,19 | |
| Μ.Ο. φθινόπωρο | 7,66% | | 5,54% | -1,06% | 6,61% | | | | |
| Μ.Ο. | 16,31% | 9,62% | 7,40% | 1,39% | 6,09% | 0,32 | 0,42 | 1,46 | |

Στον πίνακα 21, έχει γίνει διαχωρισμός των μετρήσεων που ελήφθησαν το καλοκαίρι και το φθινόπωρο, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του κλιματικού παράγοντα στις διεργασίες απομάκρυνσης του φωσφόρου αν και αναμένεται μικρότερης σημασίας σε σχέση με τις διεργασίες απομάκρυνσης του αζώτου, (Kadlec et al, 2000), καθώς σημαντικό ποσοστό των PO₄³⁻ απομακρύνεται με τα αιωρούμενα στερεά που όπως αναφέρθηκε στη σχετική παράγραφο δεν έχουν εξάρτηση από τον κλιματικό παράγοντα.

Σχόλιο [g74]: σελ.71

Από τις τιμές των πινάκων 20 και 21 δεν προκύπτει κάποια λογική συσχέτιση, ούτε για το καλοκαίρι ούτε για το φθινόπωρο, ανάμεσα στην επιφανειακή φόρτιση και τη συγκέντρωση εξερχόμενων ή το ποσοστό απομάκρυνσης των PO₄³⁻, υποδεικνύοντας την επίδραση κι άλλων παραγόντων στη διαμόρφωση της συγκέντρωσης του εξερχόμενου, ή της απομάκρυνσης. Σε κάθε περίπτωση πάντως η βιβλιογραφία αναφέρει ότι υφίσταται συσχέτιση, έστω και χαμηλή των τιμών των PO₄³⁻ στο εξερχόμενο, έναντι της φόρτισης της εγκατάστασης ως προς PO₄³⁻ (Verhoeven & Meuleman, 1999), αν και δε λείπουν και οι περιπτώσεις που η συγκέντρωση των PO₄³⁻ στο εξερχόμενο είναι μεγαλύτερη του εισερχομένου, ειδικά μετά από χρονικά εκτεταμένη χρήση της εγκατάστασης, (Greenway & Woolley, 1999).

Για την απομάκρυνση ικανοποιητικών ποσοστών του εισερχομένου φωσφόρου, ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στην εγκατάσταση FWS έχει μεγάλη σημασία καθώς επηρεάζει εκθετικά το ποσοστό απομάκρυνσης (Tanner et al, 1995). Συνήθως ο χρόνος παραμονής είναι

ανεπαρκής για την απομάκρυνση του φωσφόρου στις περισσότερες εγκαταστάσεις FWS καθώς αυτές σχεδιάζονται κύρια για να απομακρύνουν οργανικό φορτίο και δευτερευόντως άζωτο. Παράλληλα, ο χρόνος παραμονής των 15 ημερών που αναφέρει η βιβλιογραφία (Toet et al, 2004; US EPA 625/R-99) προκειμένου να επιτευχθούν ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης φωσφόρου, απαιτεί την κατασκευή μεγάλων σε έκταση εγκαταστάσεων FWS (Healy and Cawley, 2002), καθιστώντας το κόστος τους απαγορευτικό. Τα αποτελέσματα του πίνακα 20 για Μ.Ο. απομάκρυνσης PO_4^{3-} το καλοκαίρι 0,8 ppm και το φθινόπωρο 0,6 ppm, είναι σε συνάφεια με τις παραπάνω βιβλιογραφικές αναφορές για απομάκρυνση 0,7 ppm σε χρόνους παραμονής μικρότερους των 7 ημερών.

Σχόλιο [g75]: σελ.62

Άλλοι παράγοντες που ενδεχόμενα επηρεάζουν τη διαδικασία μείωσης της συγκέντρωσης των PO_4^{3-} , είναι:

- Τα είδη των φυτών της εγκατάστασης και η διαφορετική συμπεριφορά τους στις εποχικές αλλαγές, (Tanner et al, 1995).
- Η ιστορία και ο τρόπος λειτουργίας της εγκατάστασης, (Verhoeven & Meuleman, 1999)
- Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών TSS, (Braskerud, 2002b)
- Η ηλικία του υγρότοπου, (Vymazal, 2002)
- Το pH, οι συγκεντρώσεις Fe, Ca, Al και το δυναμικό οξειδοαναγωγής των υλικών του πυθμένα, (Healy and Cawley, 2002).

Κι εδώ όπως και για τα NH_4^+ , οι διαθέσιμες αυτή τη στιγμή πληροφορίες για τη σχέση απομάκρυνσης PO_4^{3-} έναντι της φόρτισης μιας εγκατάστασης FWS θεωρούνται μη ικανοποιητικές και δεν μπορούν να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα.

Η βιβλιογραφία έχει να προσφέρει αρκετές εργασίες που ασχολούνται με τον παράγοντα της απορρόφησης του φωσφόρου από τα φυτά (plant uptake), τις ποσότητες που μπορούν να απομακρυνθούν από τους τεχνητούς υγρότοπους μέσω περιοδικής απομάκρυνσης (harvesting) της βλάστησης, την εποχής που πρέπει να γίνεται αυτό κλπ. Εν τούτοις η διεργασία απορρόφησης από τα φυτά δε θεωρείται σημαντική για την απομάκρυνση του φωσφόρου από το υδατικό ρεύμα.

Αρκετές εργασίες πραγματοποιούνται επίσης και τον παράγοντα της προσρόφησης στο έδαφος σε συνάρτηση με την ηλικία και την ιστορία του υγρότοπου, δίνοντας μια αρχική περίοδο περίπου 1 έως 4 ετών, μεγάλων απομακρύνσεων που στη συνέχεια βαίνουν μειούμενες για μια περίοδο 15-20 ετών έως ότου φτάσει η εγκατάσταση FWS σε κορεσμό (Kadlec και Knight, 1996).

Συνοπτικά αναφερόμενοι στις παραπάνω εργασίες, μπορούμε να πούμε ότι οι αποδόσεις των εγκαταστάσεων FWS σε ότι αφορά το φωσφόρο, όπως και για το άζωτο, παρουσιάζονται βελτιωμένες για σχετικά νέες εγκαταστάσεις στις οποίες διενεργείται περιοδική απομάκρυνση των φυτών.

Οι συγκεντρώσεις των εξερχόμενων PO₄³⁻ στις εγκαταστάσεις των τεχνητών υγροτόπων, έχουν κι αυτές όπως και οι άλλοι ρυπαντές ένα κατώτατο όριο που δε μπορεί να ξεπεραστεί, καθώς υπεισέρχεται ο παράγοντας της πάγιας συγκέντρωσης «background concentration», που οφείλεται στην επαναιώρηση συστατικών του πυθμένα, παρασυρμού φυτικών υπολειμμάτων, βιομάζας, κλπ., (Greenway & Woolley, 1999). Η συγκέντρωση αυτή εκτιμάται σε περίπου 0,5 ppm PO₄³⁻, (US EPA 625/R-99).

Σχόλιο [g76]: σελ.47

Στις τιμές του πίνακα 21, επιβεβαιώνεται μια μικρή διαφοροποίηση του συνολικού ποσοστού απομάκρυνσης των PO₄³⁻ στην εγκατάσταση FWS λόγω των εποχικών μεταβολών καλοκαιριού-φθινοπώρου, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία (EPA 625/R-99; Verhoeven & Meuleman, 1999).

Σχόλιο [g77]: σελ.47

Αντίθετα οι τιμές των PO₄³⁻ στην έξοδο των σηπτικών δεξαμενών δεν παρουσιάζουν καμία διαφοροποίηση καλοκαιριού έναντι φθινοπώρου, πράγμα που μάλλον οφείλεται τόσο στην έλλειψη του παράγοντα της «πάγιας συγκέντρωσης», όσο και στο τύπο της κατασκευής τους (κλειστές δεξαμενές), ο οποίος παρέχει ικανοποιητική μόνωση έναντι των εξωτερικών κλιματικών παραγόντων.

Για την πρόβλεψη των τιμών των εξερχόμενων PO₄³⁻ από τις εγκαταστάσεις FWS έχουν κατά καιρούς προταθεί διάφορα μοντέλα, πιο αξιόπιστο από τα οποία δείχνει το παρακάτω, (Kadlec et al, 2000).

Σχόλιο [g78]: σελ.71

$$C_{out} = 0,195 * C_{in}^{0,91} * \left(\frac{Q * 100}{A} \right)^{0,53}$$

Σχέση 10: Εκτίμηση της συγκέντρωσης

PO₄³⁻ του εξερχόμενου

όπου: C_{in} = H μέση συγκέντρωση των εισερχομένων PO₄³⁻ στην εγκατάσταση FWS (πίνακας 20)
καλοκαίρι 9,8 ppm, φθινόπωρο 10,1 ppm

C_{out} = H μέση συγκέντρωση των PO₄³⁻ που αναμένεται να εξέρχονται από την εγκατάσταση FWS

- A = Επιφάνεια της εγκατάστασης FWS (m^2), που για την εγκατάσταση της Πόμπιας είναι 5500 m^2 .
- Q = Μέση ημερήσια παροχή: καλοκαίρι $216 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$
φθινόπωρο $144 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$.

Μετά την αντικατάσταση των τιμών και προσθέτοντας την προαναφερθείσα εκτιμώμενη «πάγια συγκέντρωση» $0,5 \text{ ppm PO}_4^{3-}$, (EPA 625/R-99), προκύπτει εκτιμώμενη συγκέντρωση $4,7 \text{ ppm PO}_4^{3-}$ για το εξερχόμενο το καλοκαίρι, που διαφέρει αισθητά από τις συγκεντρώσεις των PO_4^{3-} στην έξοδο της εγκατάστασης της Πόμπιας για το αντίστοιχο διάστημα (Μ.Ο. = $9,0 \text{ ppm}$). Ομοίως και η εκτιμώμενη συγκέντρωση των $4,2 \text{ ppm PO}_4^{3-}$ για το εξερχόμενο το φθινόπωρο διαφέρει αισθητά από τις τιμές PO_4^{3-} που μετρήθηκαν στην έξοδο της εγκατάστασης της Πόμπιας για το αντίστοιχο διάστημα (Μ.Ο. = $9,5 \text{ ppm}$).

Σχόλιο [g79]: σελ.46

Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για τη συνεισφορά κι άλλων παραγόντων, εκτός από την αρχική συγκέντρωση των PO_4^{3-} , στη διαμόρφωση της συγκέντρωσης των PO_4^{3-} του εξερχόμενου κι οι οποίοι δε συμμετέχουν στη σχέση 10.

Σε ότι αφορά την αποτελεσματικότητα των επιμέρους σταδίων της εγκατάστασης επεξεργασίας παρατηρούνται τα εξής:

Οι σηπτικές δεξαμενές επιδεικνύουν μικρά ποσοστά απομάκρυνσης και σημαντική σταθερότητα στην συγκέντρωση των PO_4^{3-} που εξέρχεται, σε αντίθεση με τις τιμές των δειγμάτων Raw που εισέρχεται, όπως φαίνεται κι από τον πίνακα 20.

Λόγω των υψηλών απωλειών σε αιωρούμενα στερεά που αναφέρθηκε παραπάνω, αναμένεται βελτίωση των αποδόσεων τους σε συνθήκες ομαλής συντήρησης και λειτουργίας της εγκατάστασης, ώστε να επιτευχθούν απομακρύνσεις φωσφόρου της τάξης του 10-20% που αναφέρει και η βιβλιογραφία, (Kivaisi, 2001).

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση που αναφέρθηκε τόσο για τα αιωρούμενα στερεά όσο και για το οργανικό φορτίο, αφορά τη θετική συνεισφορά της ύπαρξης των σηπτικών δεξαμενών στο στάδιο της προεπεξεργασίας. Κατά τη δειγματοληψία της 23 Οκτωβρίου, παρατηρήθηκε είσοδος στην εγκατάσταση λυμάτων υψηλής συγκέντρωσης (οσμή, χρώμα, στερεά) πράγμα που στη συνέχεια επιβεβαιώθηκε και με τις σχετικές μετρήσεις (δείγμα 715). Αν και το εν λόγω δείγμα είχε υπερδιπλάσια συγκέντρωση σε σχέση με το Μ.Ο. των τιμών PO_4^{3-} στα υπόλοιπα δείγματα Raw, εν τούτοις τόσο στην έξοδο των σηπτικών δεξαμενών, όσο και στα επόμενα

στάδια της εγκατάστασης δεν παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές των PO_4^{3-} . Αυτό προφανώς οφείλεται στην ομογενοποίηση-εξισορρόπηση των φορτίων που επιφέρει ο όγκος των σηπτικών δεξαμενών, με αποτέλεσμα να εξομαλύνονται οι όποιες διακυμάνσεις στη σύσταση των εισερχόμενων λυμάτων.

Στη συνέχεια κι ενώ τα λύματα εισέρχονται πλέον στην εγκατάσταση FWS, αρχίζει η διαδικασία απομάκρυνσης των PO_4^{3-} , μέσω:

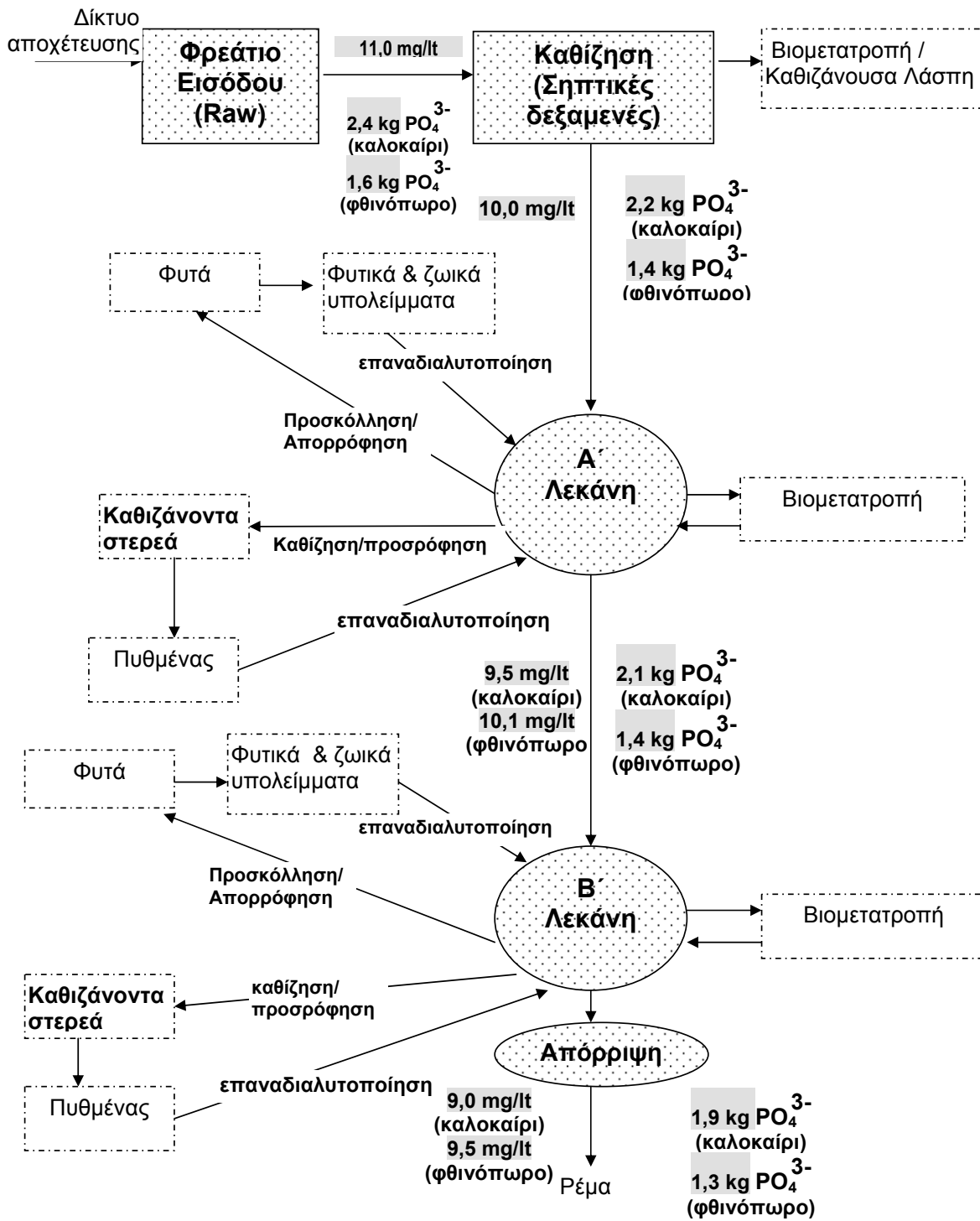
- Απορρόφησης από τα φυτά (plant uptake),
- Καθίζησης με τα αιωρούμενα στερεά στις ζώνες με βλάστηση,
- Προσρόφησης από τα υλικά του πυθμένα, κύρια στις αερόβιες ζώνες χωρίς βλάστηση, (Mandi et al, 1996).

Στη β' λεκάνη συνεχίζεται η μείωση της συγκέντρωσης των PO_4^{3-} , για τους ίδιους λόγους όπως και στην α' λεκάνη. Παρατηρείται ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης των PO_4^{3-} στη β' λεκάνη είναι εμφανώς μεγαλύτερα αυτών της α' λεκάνης, παρόλο που η β' λεκάνη λειτουργεί σε πολύ μεγαλύτερη φόρτιση. Αυτό πιθανά οφείλεται:

- Στην εμφάνιση στην έξοδο της α' λεκάνης επαναδιαλυτοποιημένων PO_4^{3-} που προέρχονται από τις μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων στερεών που έχουν καθίσει στην είσοδο της α' λεκάνης. Οι ανοξικές συνθήκες που επικρατούν στη ζώνη με βλάστηση της α' λεκάνης ευνοούν τη διαδικασία της εκρόφησης των PO_4^{3-} , (US EPA 625/R-99) Ανάλογες ποσότητες στερεών δεν υπάρχουν στην β' λεκάνη, ενώ η εκρόφηση δεν ευνοείται λόγω των αερόβιων συνθηκών που επικρατούν κι έτσι τα ποσοστά απομάκρυνσης των PO_4^{3-} παρουσιάζουν αύξηση σε σχέση με αυτά της α' λεκάνης.
- Στον κορεσμό του πυθμένα της α' λεκάνης λόγω υψηλότερων συγκεντρώσεων εισερχόμενου φωσφόρου σε σχέση με τη β' λεκάνη.

Τα παραπάνω αποτελούν μια περαιτέρω επιβεβαίωση όσων προαναφέρθηκαν για την επίδραση σειράς παραγόντων στη διαμόρφωση της συγκέντρωσης των PO_4^{3-} στο εξερχόμενο.

Το διάγραμμα ροής με τις βασικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στην εγκατάσταση FWS σχετικά με το φωσφόρο, καθώς και το ισοζύγιο μάζας των PO_4^{3-} που μπαίνει – βγαίνει από την εγκατάσταση, περιγράφεται στο σχήμα 30.



Σχήμα 30: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας των PO_4^{3-} στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας.

3.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ LAS

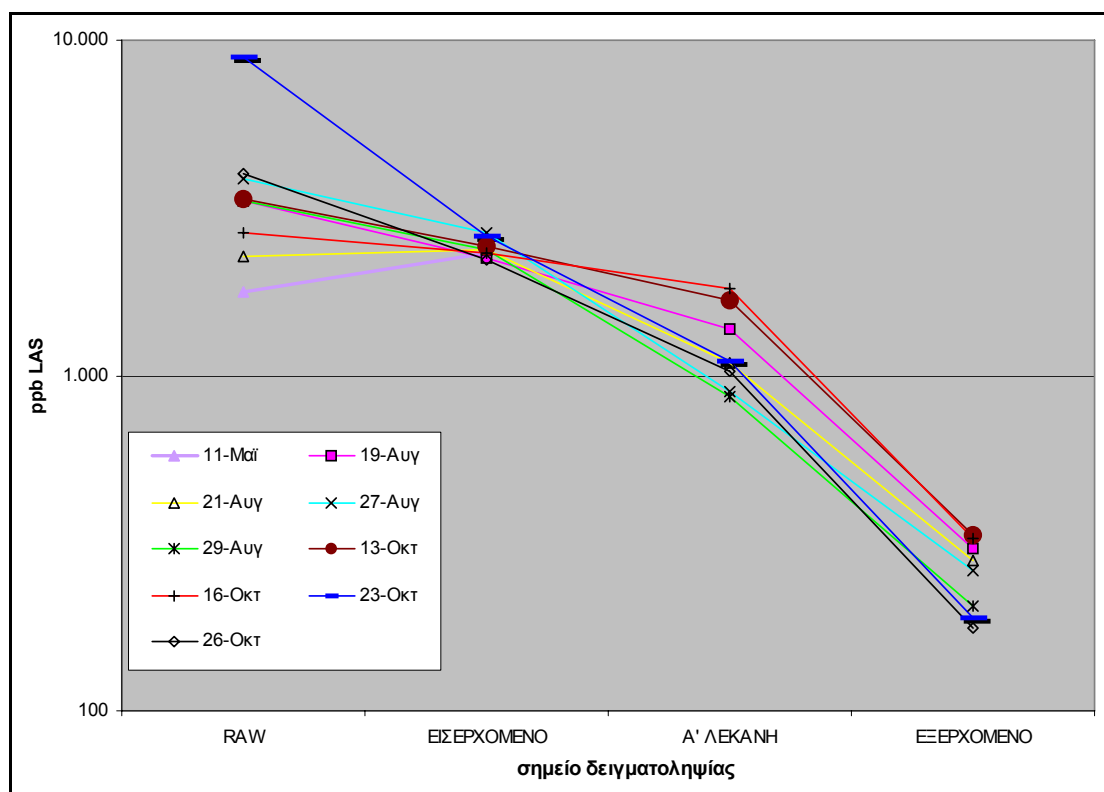
Τα LAS εισέρχονται στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων διαλυμένα στο υγρό αλλά και προσροφημένα στα αιωρούμενα στερεά. Η παρουσία τους σε όλα τα στάδια επεξεργασίας κατανέμεται στις δύο φάσεις, υγρή και στερεή.

Για τις μετρήσεις των LAS χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δείγματα με αυτά των Αιωρούμενων Στερεών του πίνακα 27 με ΑΑ από 1 έως 35. Όπως προέκυψε από τις αναλύσεις των «τυφλών» δειγμάτων (σχετική παράγραφος «αποτελεσματικότητα της αναλυτικής μεθόδου» στο Κεφάλαιο 2), δεν παρέστη ανάγκη για διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές που να οφείλονται στον παράγοντα «αποθήκευση – συντήρηση», εκτός για τα δείγματα «Raw», στα οποία ο παράγοντας «αποθήκευση – συντήρηση» φάνηκε να παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο.

Για να αποφευχθούν ως εκ τούτου οι όποιες διορθώσεις, τα δείγματα αυτά αναλύονταν κατά προτεραιότητα με την άφιξή τους στο εργαστήριο.

Οι σχετικές μετρήσεις παρατίθενται αναλυτικά στον πίνακα 22 ενώ παράλληλα απεικονίζονται στα γραφήματα 29 και 30.

Γράφημα 29: Τιμές LAS

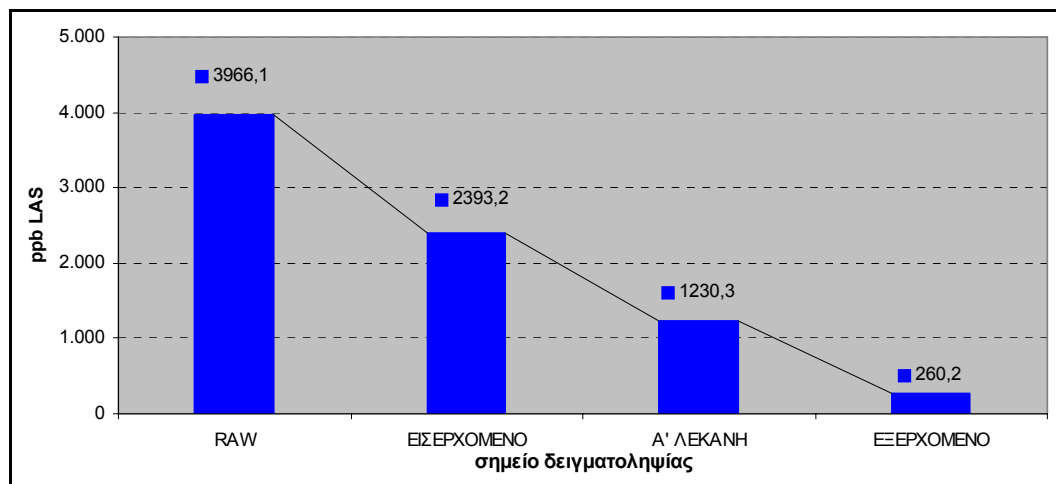


Πίνακας 22: LAS

| Είδος δείγματος | Κωδικός δείγματος | LAS µg/lit | C10 | C11 | C12 | C13 |
|-----------------|-------------------------|---------------|------------|------------|------------|------------|
| Raw | 013 | 1779,4 | 21% | 38% | 26% | 15% |
| Raw | 117 | 3327,5 | 8% | 41% | 33% | 18% |
| Raw | 213 | 2256,3 | 33% | 42% | 19% | 6% |
| Raw | 313 | 3864,4 | 20% | 38% | 27% | 15% |
| Raw | 413 | 3337,5 | 25% | 40% | 23% | 12% |
| Raw | 513 | 3364,1 | 23% | 37% | 27% | 13% |
| Raw | 613 | 2661,2 | 21% | 36% | 25% | 18% |
| Raw | 713 | 8902,2 | 22% | 36% | 25% | 17% |
| Raw | 813 | 4015,5 | 22% | 39% | 26% | 13% |
| | M.O. Raw | 3966,1 | 22% | 38% | 26% | 14% |
| Εισερχόμενο | 009 | 2331,1 | 20% | 40% | 27% | 13% |
| Εισερχόμενο | 113 | 2242,3 | 7% | 26% | 42% | 25% |
| Εισερχόμενο | 209 | 2385,8 | 28% | 44% | 21% | 7% |
| Εισερχόμενο | 309 | 2649,7 | 34% | 43% | 17% | 6% |
| Εισερχόμενο | 409 | 2363,1 | 26% | 42% | 21% | 11% |
| Εισερχόμενο | 509 | 2421,3 | 26% | 43% | 21% | 10% |
| Εισερχόμενο | 609 | 2317,4 | 20% | 41% | 25% | 14% |
| Εισερχόμενο | 709 | 2616,4 | 26% | 41% | 26% | 7% |
| Εισερχόμενο | 809 | 2211,7 | 19% | 43% | 19% | 19% |
| | M.O. Εισερχόμενο | 2393,2 | 23% | 40% | 25% | 12% |
| α' λεκάνη | 109 | 1376,9 | 26% | 43% | 22% | 9% |
| α' λεκάνη | 205 | 1085,2 | 28% | 43% | 21% | 8% |
| α' λεκάνη | 305 | 890,5 | 24% | 43% | 23% | 10% |
| α' λεκάνη | 405 | 861,3 | 26% | 43% | 22% | 9% |
| α' λεκάνη | 505 | 1669,0 | 32% | 41% | 19% | 8% |
| α' λεκάνη | 605 | 1825,5 | 31% | 42% | 19% | 8% |
| α' λεκάνη | 705 | 1109,7 | 30% | 45% | 19% | 7% |
| α' λεκάνη | 805 | 1024,7 | 28% | 44% | 21% | 8% |
| | M.O. α' λεκάνη | 1230,3 | 28% | 43% | 21% | 8% |
| Εξερχόμενο | 101 | 306,1 | 31% | 42% | 19% | 8% |
| Εξερχόμενο | 201 | 280,8 | 39% | 41% | 15% | 5% |
| Εξερχόμενο | 301 | 261,4 | 35% | 45% | 15% | 5% |
| Εξερχόμενο | 401 | 206,3 | 28% | 43% | 20% | 9% |
| Εξερχόμενο | 501 | 334,2 | 33% | 43% | 18% | 7% |
| Εξερχόμενο | 601 | 326,4 | 36% | 42% | 16% | 6% |
| Εξερχόμενο | 701 | 189,5 | 35% | 44% | 16% | 6% |
| Εξερχόμενο | 801 | 177,3 | 33% | 45% | 16% | 6% |
| | M.O. Εξερχόμενο | 260,2 | 34% | 43% | 17% | 6% |

Οι μετρηθείσες τιμές εισερχόμενων LAS στην εγκατάσταση (δείγματα Raw) είναι κοντά σε τιμές άλλων εγκαταστάσεων που επεξεργάζονται αντίστοιχα λύματα αντίστοιχων περιοχών (Brunner et al, 1988; Rapaport & Eckhoff, 1990; Waters & Feijtel, 1995; Matthijs et al, 1997; Holt et al, 1998; de Henau et al, 1986; Feijtel et al, 1995).

Γράφημα 30: Μ.Ο. Τιμών LAS



Το σύστημα αποχέτευσης της Πόμπιας είναι παντοροϊκό κι έτσι τους χειμερινούς μήνες υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης των εισερχόμενων λυμάτων με παράλληλη αύξηση του όγκου τους. Δεδομένου όμως ότι κατά τις δειγματοληψίες του φθινοπώρου δεν είχαν ξεκινήσει ακόμα οι βροχές, δεν παρατηρήθηκε αυτή η αραίωση κι οι τιμές του φθινοπώρου είναι παρεμφερείς με αυτές του καλοκαιριού, όπως και για τους άλλους ρυπαντές που εξετάστηκαν.

Η διεθνής βιβλιογραφία αναφέρει την ανά κάτοικο ημερήσια κατανάλωση των LAS στις χώρες της Ευρώπης και της Βορείου Αμερικής να κυμαίνεται από 2,58gr μέχρι 5,6gr, (Berna et al, 1989; Holt et al, 1998; Holt et al, 1995; Raparort & Eckhoff, 1990). Δεδομένου ότι η Πόμπια είναι μια αγροτική περιοχή της ενδοχώρας του Νομού Ηρακλείου χωρίς εγκαταστάσεις που απορρίπτουν μεγάλες ποσότητες απορρυπαντικών π.χ. ξενοδοχεία, εστιατόρια κλπ, θεωρείται ότι μια ρεαλιστική εκτίμηση της αντίστοιχης κατανάλωσης από τους κατοίκους της Πόμπιας βρίσκεται στην ελάχιστη τιμή της βιβλιογραφίας, δηλαδή στα 2,58 gr / κάτοικο x ημέρα. Ως εκ τούτου η αναμενόμενη συγκέντρωση των αποβλήτων σε LAS εκτιμάται σε:

$$C_{\text{εισερχομένου}} = \frac{\text{Κάτοικοι} * \text{ημερήσια κατανάλωση}}{(Q_{\text{μέσο}})} \quad \text{Σχέση 11: Εκτίμηση συγκέντρωσης}$$

των LAS στα δείγματα «Raw»

όπου: Κάτοικοι = 1000 άτομα (Κεφάλαιο 1)
 ημερήσια κατανάλωση = 2,58 gr / κάτοικο x ημέρα
 $Q_{\text{μέσο}}$ = Μέση ημερήσια παροχή : καλοκαίρι 216 m³/ημέρα
 Φθινόπωρο 144 m³/ημέρα.

Αντικαθιστώντας τις τιμές προκύπτει ότι η συγκέντρωση των δειγμάτων «Raw» θα έπρεπε να είναι 11.944,4μg/lit. Το Μ.Ο. των συγκεντρώσεων των δειγμάτων «Raw» (3.966,1 μg/lit), από τον πίνακα 22, υπολείπεται της εκτιμώμενης τιμής κατά 67% περίπου. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται κύρια στη βιοαποικοδόμηση μέσα στο δίκτυο αποχέτευσης και μειώνει την αρχική συγκέντρωση των LAS κατά 12 - 60% (Moreno et al, 1990; Holt et al, 1998; Berna et al, 1989; Feijtel et al, 1995; Mathijs et al, 1997). Για την περίπτωση της Πόμπιας, οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν εκεί κατά τους καλοκαιρινούς μήνες εξηγούν το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης, δεδομένου ότι ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης αυξάνεται με την θερμοκρασία, (Inaba, 1992; Perales et al, 1999a; Huang et al, 2004).

Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των λυμάτων που εισέρχονται στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της πόλης του Ηρακλείου όπως παρατίθενται στην εργασία του Ζέρβα, 2004, δίνουν Μ.Ο. των LAS= 10.004 μg/lit. Στην ΕΕΛ του Ηρακλείου εισέρχονται ημερησίως με το αποχετευτικό δίκτυο περίπου 22.500 m³ λυμάτων. Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για ημερήσια παροχή 30.500 m³ λυμάτων, ή 164.000 ισοδύναμους κατοίκους (Ζέρβας, 2004), άρα η εγκατάσταση εξυπηρετεί περίπου 22.500 / 30.500 x 164.000 ≈ 121.000 κατοίκους. Χρησιμοποιώντας τη μέση τιμή της βιβλιογραφίας ≈ 4 gr / κάτοικο x ημέρα LAS, που αποτελεί τη μέση κατανάλωση LAS στην Ευρώπη, (Holt et al, 1995) και αντιστοιχεί στη μέση κατανάλωση LAS σε μεσογειακές πόλεις και αντικαθιστώντας στη Σχέση 11,

όπου: Κάτοικοι = 121.000 άτομα

ημερήσια κατανάλωση = 4 gr / κάτοικο x ημέρα

$Q_{\text{μέσο}}$ = Μέση ημερήσια παροχή 22.500 m³/ημέρα,

προκύπτει ότι η αναμενόμενη συγκέντρωση των LAS στην είσοδο της ΕΕΛ του Ηρακλείου θα έπρεπε να είναι 21.511,1μg/lit. Η μέση συγκέντρωση των δειγμάτων εισόδου (10.004 μg/lit) υπολείπεται της εκτιμώμενης συγκέντρωσης κατά 54% περίπου, τιμή εντός του εύρους τιμών της βιβλιογραφίας που προαναφέρθηκε, για βιοαποικοδόμηση μέσα στο αποχετευτικό δίκτυο.

Στον πίνακα 22 παρατίθεται επίσης η % συμμετοχή (κατανομή) του κάθε ομολόγου C₁₀, C₁₁, C₁₂ και C₁₃, στη συνολική τιμή των LAS για κάθε σημείο δειγματοληψίας. Οι μετρήσεις αυτές απεικονίζονται στο σχετικό γράφημα 31.

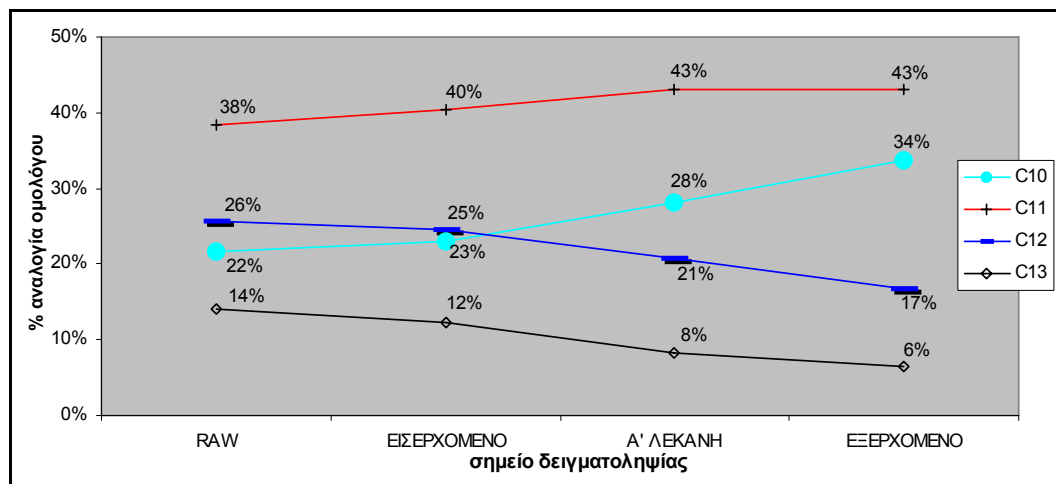
Για τα λύματα που εισέρχονται στην εγκατάσταση (δείγματα «Raw») ισχύει C₁₁ > C₁₂ > C₁₀ > C₁₃, σε συνάφεια με τις μετρήσεις για την εγκατάσταση της πόλης του Ηρακλείου, (Ζέρβας, 2004,) που παρατηρείται η ίδια κατανομή, πράγμα λογικό καθώς στις δυο περιοχές χρησιμοποιούνται ίδια απορρυπαντικά.

Σχόλιο [u80]: Σελ. 78

Σχόλιο [u81]: σελ. 26

Σχόλιο [u82]: σελ. 85-86

Γράφημα 31: % συνεισφορά του κάθε ομολόγου για κάθε σημείο δειγματοληψίας.



Αντίστοιχες είναι και οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στον ποταμό Γιόφυρο που παραλαμβάνει μη επεξεργασμένα λύματα από τους οικισμούς της ενδοχώρας του Νομού Ηρακλείου, για τις οποίες ομοίως ισχύει $C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$, (Μαρκουλάκης, 2004).

Σχόλιο [u83]: , σελ. 140

Η κατανομή $C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$ δεν αλλάζει ούτε μέσα στις σηπτικές δεξαμενές (δείγματα «εισερχόμενο»). Παρατηρείται όμως μια αυξητική τάση για τα ελαφρύτερα ομόλογα C_{10} και C_{11} και αντίστοιχη τάση μείωσης για τα ομόλογα C_{12} και C_{13} , προφανώς λόγω της αυξημένης προσροφητικότητας στα αιωρούμενα στερεά των ομολόγων με την πιο μακριά αλκυλομάδα (μακρύτερα ομόλογα), (Verge et al, 2001) και την με αυτόν τον τρόπο απομάκρυνσή τους από το υδατικό ρεύμα. Αποτελέσματα δειγμάτων εξόδου από σηπτικές δεξαμενές, που δίνει η βιβλιογραφία, παρουσιάζουν αντίστοιχη κατανομή, (Holt et al, 1998).

Στα επόμενα δυο στάδια η κατανομή τροποποιείται και διαμορφώνεται μέχρι και την έξοδο της εγκατάστασης σε, $C_{11} > C_{10} > C_{12} > C_{13}$, ομοίως σε συνάφεια με τις μετρήσεις της ΕΕΛ του Ηρακλείου και τη βιβλιογραφία (Schöberl et al, 1994). Είναι προφανές ότι αυτή η διαφοροποίηση των σχετικών αναλογιών των ομολόγων οφείλεται στην αυξημένη τάση βιοαποικοδόμησης των «μακρύτερων» ομολόγων, καθώς και στην αυξημένη τάση προσρόφησής τους στα στερεά που καθιζάνουν ή στα συστατικά του πυθμένα, με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους από το υδατικό ρεύμα, (Perales et al, 1999a; Prats et al, 1993; Cavalli et al, 1993, Marcomini & Giger 1988; Verge et al, 2001). Η αιτία για την αύξηση της προσροφητικότητας με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας και την μετατόπιση της φαινυλομάδας προς τα άκρα, βρίσκεται στην αύξηση της λιποφιλίας του μορίου του LAS, λόγω της απομάκρυνσης της αρνητικά φορτισμένης σουλφονικής ομάδας, με αποτέλεσμα το μόριο να

προσκολλάται πιο εύκολα στους οργανικούς προσροφητές, (Jensen, 1999; de Wolf & Feijtel, 1998; Hand & Williams, 1987).

Όπως προαναφέρθηκε, τα LAS εισέρχονται στην εγκατάσταση τόσο στη διαλυμένη, όσο και στην προσροφημένη τους μορφή. Στον πίνακα 23 παρατίθεται η % αναλογία τους στη διαλυμένη και στην προσροφημένη μορφή καθώς και η % αναλογία τους επί της συνολικής συγκέντρωσης των LAS για το κάθε σημείο δειγματοληψίας. Τα αποτελέσματα αυτά απεικονίζονται στο γράφημα 32, στο οποίο φαίνεται η εξέλιξη της σχέσης προσροφημένων – διαλυμένων LAS, καθώς προχωράει η επεξεργασία.

Μια πρώτη παρατήρηση που προκύπτει από τα στοιχεία του πίνακα 23 είναι ότι τα LAS εισέρχονται στην εγκατάσταση σχεδόν αποκλειστικά (96%), προσροφημένα πάνω στα αιωρούμενα στερεά. Αντίστοιχα αποτελέσματα από άλλες εγκαταστάσεις (Marcomini & Giger 1988; de Wolf & Feijtel, 1998) καθώς κι από την ΕΕΛ του Ηρακλείου δεν παρουσιάζουν τόσο υψηλό ποσοστό προσρόφησης. Η εξήγηση του φαινομένου μάλλον βρίσκεται στο μεγάλο χρόνο παραμονής των λυμάτων μέσα στο αποχετευτικό δίκτυο που δίνει τη δυνατότητα στα βακτήρια να αποικοδομήσουν τη διαλυτή μορφή των LAS, οπότε παραμένουν και φτάνουν στην εγκατάσταση τα προσροφημένα LAS. Η παραπάνω αιτιολόγηση επιβεβαιώνεται και από το υψηλό ποσοστό βιοδιάσπασης μέσα στο αποχετευτικό δίκτυο που υπολογίστηκε παραπάνω.

Καθώς τα λύματα οδεύουν προς τα επόμενα στάδια της επεξεργασίας, αυξάνεται το ποσοστό των διαλυμένων LAS, ενώ μειώνεται αντίστοιχα το ποσοστό των προσροφημένων, (γράφημα 32), ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας που υφίστανται τα λύματα, αν και όπως προαναφέρθηκε, τα διαλυτά LAS είναι αυτά που βιοαποικοδομούνται γρηγορότερα. Η εξέλιξη αυτή οφείλεται:

- Στην απομάκρυνση ενός μεγάλου μέρους των προσροφημένων LAS μέσω της καθίζησης των αιωρούμενων στερεών.
- Στην ιδιαιτερότητα των εγκαταστάσεων FWS να παράγουν αιωρούμενα στερεά, πάνω στα οποία αφ' ενός δεν έχουν προλάβει να προσροφηθούν LAS αφ' ετέρου το περιβάλλον υδατικό ρεύμα έχει μειωμένη συγκέντρωση σε LAS, κι έτσι μειώνεται αντίστοιχα η προσρόφηση.

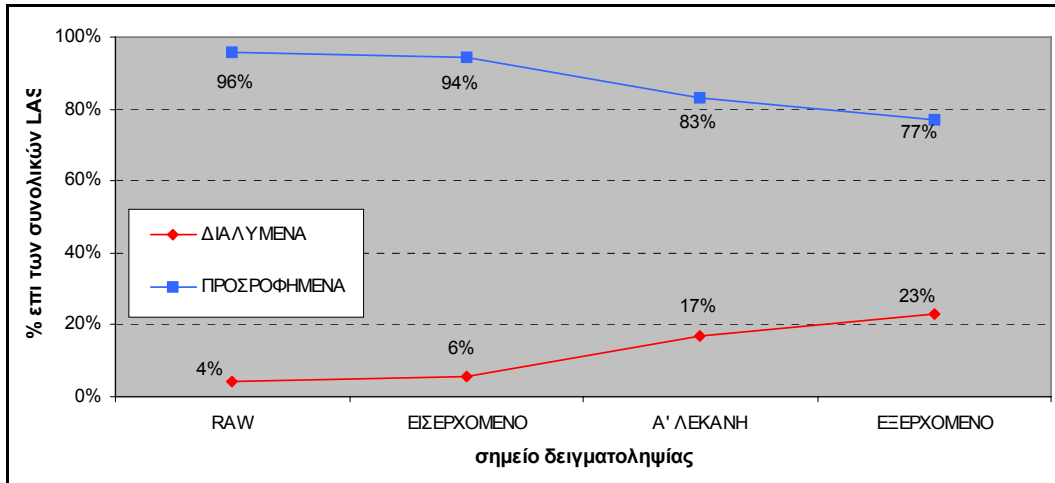
Στον πίνακα 23 παρατίθεται επίσης, για το κάθε σημείο δειγματοληψίας, το μέσο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των συνολικών, των διαλυμένων και των προσροφημένων LAS, που προκύπτει από τη σχετική συνεισφορά του κάθε ομολόγου. Η μεταβολή του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας καθώς προχωράει η επεξεργασία, απεικονίζεται στο γράφημα 33.

Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των συνολικών LAS των δειγμάτων «Raw», όπως παρατίθεται στον πίνακα 23 έχει υπολογιστεί σε 11,34 άτομα άνθρακα. Αντίστοιχες μετρήσεις από άλλες εγκαταστάσεις, αναφέρουν μήκος ανθρακικής αλυσίδας στα μη επεξεργασμένα λύματα από 11,6 έως και 12,0 (de Wolf & Feijtel, 1998, Marcomini & Giger, 1988; Raparport &

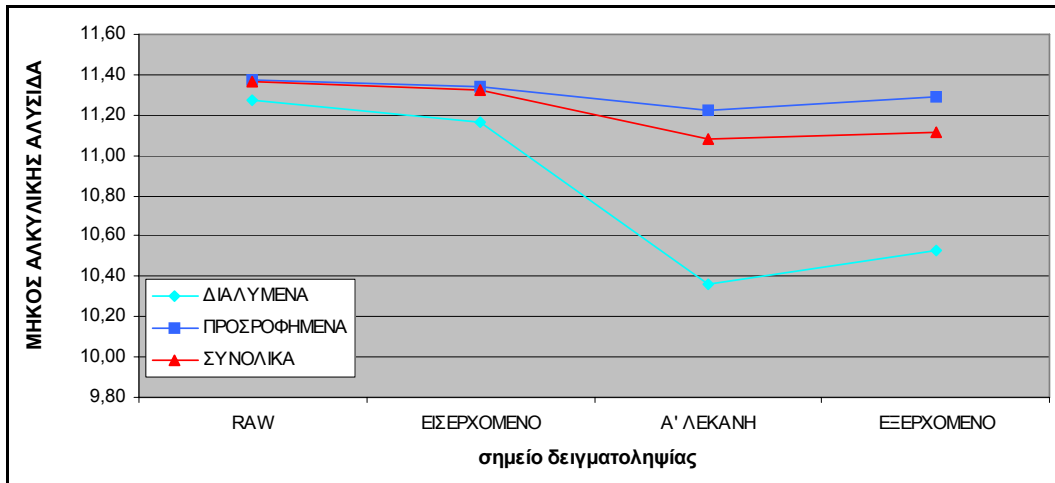
Eckhoff, 1990). Προφανώς το μειωμένο μήκος σε σχέση με τις άλλες εργασίες, οφείλεται όπως εξηγεί η βιβλιογραφία, (Thomas et al, 2003) στην εκτεταμένη βιοαποικοδόμηση που όπως προαναφέρθηκε έχει λάβει χώρα μέσα στο αποχετευτικό δίκτυο.

Παρατηρείται ότι το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των συνολικών LAS, μειώνεται συνολικά κατά 0,35 μονάδες περίπου, ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας των λυμάτων στην εγκατάσταση, σε συνάφεια και με αντίστοιχες εργασίες (Thomas et al, 2003, Prats et al, 1993; Raraport & Eckhoff, 1990).

Γράφημα 32: Εξέλιξη της % αναλογίας των διαλυμένων και των προσροφημένων επί της συνολικής συγκέντρωσης των LAS



Γράφημα 33: Εξέλιξη μήκους αλκυλικής αλυσίδας στο υδατικό ρεύμα



Πίνακας 23: Μετρήσεις LAS

| | RAW | | | | | ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΟ | | | | | Α' ΛΕΚΑΝΗ | | | | | ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΟ | | | | | ΧΩΜΑ | | | | | ΣΤΕΡΕΑ | | | | | ΡΙΖΕΣ | | | | | ΒΛΑΣΤΟΙ - ΦΥΛΛΑ | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------|-------|-------|-----|-------|------|-----|-----|-----|-------|--------|-----|-----|-----|-------|-------|-----|-----|-----|-------|-----------------|-----|-----|-----|-------|--|--|--|--|--|
| | C10 | C11 | C12 | C13 | Σ | C10 | C11 | C12 | C13 | Σ | C10 | C11 | C12 | C13 | Σ | C10 | C11 | C12 | C13 | Σ | C10 | C11 | C12 | C13 | Σ | C10 | C11 | C12 | C13 | Σ | C10 | C11 | C12 | C13 | Σ | C10 | C11 | C12 | C13 | Σ | | | | | |
| ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ (συγκέντρωση μg/l) | 42 | 58 | 44 | 22 | 167 | 47 | 42 | 32 | 19 | 140 | 159 | 28 | 11 | 8 | 206 | 38 | 7 | 5 | 3 | 54 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ (ποσοστό επί των διαλυμένων LAS) | 25% | 35% | 26% | 13% | | 34% | 30% | 23% | 13% | | 77% | 14% | 5% | 4% | | 70% | 14% | 10% | 6% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ (ποσοστό επί των συνολικών LAS) | 5% | 4% | 4% | 4% | 4% | 8% | 4% | 5% | 7% | 6% | 45% | 5% | 4% | 8% | 17% | 49% | 8% | 13% | 21% | 23% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Μήκος ανθρακικής αλυσίδας διαλυμένων | | | | | 11,27 | | | | | 11,17 | | | | | 10,36 | | | | | 10,53 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ (συγκέντρωση μg/gr) | 1.892 | 3.767 | 2.594 | 1.465 | 9.718 | 1.874 | 3.495 | 2.498 | 1.217 | 9.084 | 2.367 | 6.134 | 2.960 | 1.119 | 12.581 | 1.025 | 2.093 | 1.117 | 663 | 4.898 | 10 | 160 | 412 | 520 | 1.102 | 156 | 288 | 174 | 91 | 708 | 9 | 49 | 78 | 82 | 218 | 4 | 3 | 2 | 2 | 11 | | | | | |
| ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ (ποσοστό επί των προσροφημένων LAS) | 19% | 39% | 27% | 15% | | 21% | 38% | 28% | 13% | | 19% | 49% | 24% | 9% | | 21% | 43% | 23% | 14% | | 1% | 15% | 37% | 47% | | 22% | 41% | 25% | 13% | | 4% | 22% | 36% | 37% | | 39% | 26% | 22% | 14% | | | | | | |
| ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ (ποσοστό επί των συνολικών LAS) | 95% | 96% | 96% | 96% | 96% | 92% | 96% | 95% | 93% | 94% | 55% | 95% | 96% | 92% | 83% | 51% | 92% | 87% | 79% | 77% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Μήκος ανθρακικής αλυσίδας προσροφημένων | | | | | 11,37 | | | | | 11,34 | | | | | 11,23 | | | | | 11,29 | | | | | 12,31 | | | | | 11,28 | | | | | 12,07 | | | | | 11,10 | | | | | |
| Συνολικά ποσοστό | 22% | 38% | 26% | 14% | | 23% | 40% | 25% | 12% | | 28% | 43% | 21% | 8% | | 34% | 43% | 17% | 6% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Μήκος ανθρακικής αλυσίδας συνολικά | | | | | 11,37 | | | | | 11,33 | | | | | 11,08 | | | | | 11,11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Σε ότι αφορά τις κατανομές των ομολόγων στη διαλυτή και στην προσροφημένη φάση, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 23, παρατηρείται ότι η αρχική κατανομή των διαλυτών LAS

$C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$, καταλήγει σε $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13}$, που οφείλεται στο ότι:

- Τα μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας ομόλογα είναι περισσότερο διαλυτά και σταθερά.
- Η βιοαποικοδόμηση αυξάνει, όσο αυξάνει και η ανθρακική αλυσίδα, που σε συνδυασμό με την αυξημένη βιοαποικοδομησιμότητα των «εξωτερικών» ομολόγων αποκτά μεγάλη οικολογική σημασία, αφού έχει σαν αποτέλεσμα την απόρριψη στο περιβάλλον λυμάτων χαμηλότερης τοξικότητας (Prats et al, 1993; Verge et al, 2001; Marcomini & Giger, 1988; Cavalli et al, 1993; Terzic et al, 1992).

Αντίστοιχα, η αρχική κατανομή των προσροφημένων στα αιωρούμενα στερεά LAS,

$C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$, παραμένει ίδια και στο εξερχόμενο, σε συμφωνία και με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την ΕΕΛ του Ηρακλείου (Ζέρβας, 2004).

Σχόλιο [u84]: , σελ. 85-86

Οι συγκεντρώσεις των LAS στα διάφορα δομικά στοιχεία της εγκατάστασης (χώμα, φυτά), παρατίθενται επίσης στον πίνακα 23.

Παρατηρείται κατ' αρχήν ότι υφίσταται απορρόφηση των LAS μέσω των φυτών, όπως προκύπτει κι από άλλες σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές, (de Wolf & Feijtel, 1998). Η συσσώρευση στο υπόγειο τμήμα του φυτού υπερέχει σαφώς αυτής του υπέργειου τμήματος, προφανώς λόγω της συνεχούς επαφής του υπογείου τμήματος με τα LAS, αλλά και της καλύτερης οξυγόνωσης άρα και υψηλότερων ρυθμών βιοδιάσπασης στο υπέργειο τμήμα, που αποτρέπει τη βιοσυσσώρευση. Οι εφαρμοζόμενες στην εγκατάσταση συγκεντρώσεις των LAS στο υδατικό ρεύμα είναι κάτω από το όριο «αρνητικών επιπτώσεων» των 50.000 μg/lit, (de Henau et al, 1986), πράγμα εμφανές και από την εικόνα των φυτών της εγκατάστασης.

Η ύπαρξη σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων LAS στο χώμα δείχνει ότι οι εγκαταστάσεις FWS δρουν κατά κάποιο τρόπο και ως δεξαμενές συσσώρευσης (accumulation) των LAS, μέσα στις οποίες τα LAS συνεχίζουν να βιοδιασπώνται.

Στο δείγμα «στερεά» συλλέγονταν συνεχώς καθιζάνοντα στερεά της α' λεκάνης, για διάστημα περίπου 4 μηνών (119 ημέρες). Θεωρώντας:

- Μέσο χρόνο παραμονής τις 60 ημέρες για όλο το δείγμα, κατά τη διάρκεια των οποίων η συγκέντρωση τους μειώθηκε από τα 12.581 μg/gr των προσροφημένων στα αιωρούμενα στερεά LAS, σε 708 μg/gr, (Πίνακας 23)
- Ότι κατά τη διάρκεια της παραμονής των στερεών μέσα στα ποτήρια ζέσεως δεν προσροφήθηκε στα στερεά περαιτέρω ποσότητα LAS από το υδατικό ρεύμα προκύπτει χρόνος υποδιπλασιασμού ($t_{1/2}$) για τα προσροφημένα στα στερεά LAS, της τάξης των 15 ημερών περίπου, σε συνάφεια με αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές, (Cavalli et al, 1999; Berna et al, 1989).

Η υψηλότερη συγκέντρωση των LAS στο δείγμα «χώμα», έναντι του δείγματος «στερεά», θα μπορούσε να αποδοθεί κύρια στην ισχυρή προσροφητική δράση των συστατικών του πυθμένα. Όπως περιγράφηκε όμως στο Κεφάλαιο 2 τα καθιζάνοντα στερεά συλλέχθηκαν από ένα μόνο σημείο στο κατάντη άκρο της α' λεκάνης, ενώ αντίθετα η δειγματοληψία του χώματος του πυθμένα, κάλυψε μια ευρύτερη περιοχή (Σχήμα 16), στην οποία πιθανά να υπήρχαν σημεία πιο "εμπλουτισμένα" σε LAS. Για να γίνουν ως εκ τούτου ασφαλείς συγκρίσεις, θα πρέπει τα δείγματα «στερεά» και «χώμα» να έχουν συλλεχθεί από τα ίδια ακριβώς σημεία.

Οι ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές που διερευνούν την επεξεργασία των LAS στις εγκαταστάσεις των τεχνητών υγροτόπων δεν δίνουν τη δυνατότητα να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την πιθανότητα κορεσμού της προσροφητικής ικανότητας του πυθμένα ή των φυτών ύστερα από κάποια χρόνια λειτουργίας, όπως για άλλους ρυπαντές που εξετάστηκαν προηγούμενα, (άζωτο, φωσφόρος). Εκτιμάται πάντως ότι η προσροφητική ικανότητα του πυθμένα της α' λεκάνης (δείγμα «χώμα»), σε σχέση με τον πυθμένα της β' λεκάνης, που δε διενεργήθηκε δειγματοληψία, είναι υψηλότερη λόγω συσσώρευσης οργανικού φορτίου, από τα καθιζάνοντα στερεά. Ο οργανικός αυτός "εμπλουτισμός", δρα ως "διαλύτης", μέσα στον οποίο διευκολύνεται να προσροφηθεί η αλκυλομάδα των LAS, (McAvoy et al, 1994; Küchler & Schnaak, 1997). Αντίστοιχα, η προσροφητική ικανότητα των ζωνών με βλάστηση θα είναι μεγαλύτερη αυτής των ζωνών χωρίς βλάστηση, λόγω της μεγαλύτερης συσσώρευσης οργανικού φορτίου από φυτικά υπολείμματα.

Η συμμετοχή των ομολόγων έχει εντελώς διαφορετική κατανομή στο υπέργειο και στο υπόγειο τμήμα των φυτών, με κατανομές $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13}$ και $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$ αντίστοιχα (Πίνακας 23), που εξηγείται από τη φύση της μεταφοράς των LAS στο κάθε τμήμα. Συγκεκριμένα, στο υπέργειο τμήμα τα LAS μεταφέρονται κύρια μέσω της αναρρόφησης υγρού, άρα μπορούν να προσληφθούν μόνο τα διαλυτά LAS, για τα οποία στην α' λεκάνη από όπου ελήφθησαν τα φυτά ισχύει $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13}$, (Πίνακας 23). Στο υπόγειο τμήμα αντίθετα η πρόσληψη γίνεται κύρια μέσω της προσρόφησης, οπότε ευνοούνται τα μακρύτερα ομόλογα. Στο δείγμα «χώμα», η κατανομή των LAS είναι εμφανέστατα προσανατολισμένη προς τα μακρύτερα ομόλογα, καθώς:

- Προσροφώνται πιο εύκολα στα συστατικά του πυθμένα κι απομακρύνονται από το υδατικό ρεύμα, όπως προαναφέρθηκε
- Η διαλυτότητα των ομολόγων των LAS, αλλά και των μορίων τύπου $Ca(LAS)_2$, που σχηματίζονται από την αντίδραση με συστατικά του χώματος, μειώνεται με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας, πράγμα που συνεισφέρει περαιτέρω στην υπεροχή των μακρύτερων ομολόγων, (Prats et al, 1993; Cavalli et al, 1993; Verge et al, 2001).

Η κατανομή των ομολόγων του δείγματος «χώμα», είναι ίδια με την κατανομή των ομολόγων των LAS σε εδάφη στα οποία έχει αποτεθεί ιλύς από ΕΕΛ ενεργού ιλύος, ενώ παράλληλα έχει ίδιο μήκος αλκυλικής αλυσίδας με τα εδάφη αυτά, (Prats et al, 1993).

Στο δείγμα «στερεά», η κατανομή είναι ίδια με αυτή των προσροφημένων LAS στα αιωρούμενα στερεά του υδατικού ρεύματος της α' λεκάνης (Πίνακας 23), από τα οποία προέρχονται, όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2. Δεδομένου ότι η βιοαποικοδομησιμότητα των προσροφημένων ομολόγων είναι περίπου ίδια, (Holt & Bernstein, 1992), δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με την κατανομή των προσροφημένων ομολόγων στα αιωρούμενα στερεά της α' λεκάνης. Είναι εμφανής βέβαια η αυξητική τάση της κατανομής προς τα μακρύτερα ομόλογα, συγκρινόμενη με την κατανομή στα αιωρούμενα στερεά, προφανώς για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω για τα δείγματα «χώμα».

Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των δειγμάτων «χώμα», «φυτά», «στερεά», παρατίθεται επίσης στον πίνακα 23, όπου είναι εμφανής η τάση προσρόφησης και συσσώρευσης των μακρύτερων LAS στον πυθμένα της εγκατάστασης FWS, (δείγμα «χώμα»), καθώς και η προσρόφησή τους από το ριζικό σύστημα των φυτών με το οποίο είναι σε άμεση επαφή. Στο υπέργειο τμήμα των φυτών αντίστοιχα, υπερέχουν τα ελαφρύτερα LAS, ενώ το μήκος της αλκυλικής ομάδας του δείγματος «στερεά», έχει ίδιο μήκος με αυτό των προσροφημένων LAS στα αιωρούμενα στερεά της α' λεκάνης (Πίνακας 23).

Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμη η σύγκριση των αποτελεσμάτων των δειγμάτων ιλύος από τη δευτεροβάθμια καθίζηση (B' ΔΚ) της ΕΕΛ του Ηρακλείου (Ζέρβας, 2004), που αποτελεί ένα ενδιάμεσο προϊόν της βιοαποικοδομητικής δραστηριότητας της εγκατάστασης με το δείγμα «στερεά» της ΕΕΛ της Πόμπιας, που μπορεί ομοίως να θεωρηθεί ως ένα ενδιάμεσο προϊόν της βιοαποικοδομητικής δραστηριότητας. Στην ΕΕΛ του Ηρακλείου όμως, η κατανομή των ομολόγων της δευτεροβάθμιας ιλύος $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$, αλλά και το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας των LAS (11,94), διαφέρει αισθητά των αντίστοιχων τιμών του δείγματος «στερεά» της ΕΕΛ της Πόμπιας. Αυτό μάλλον οφείλεται στη διαφορετική "λειτουργία" που επιτελούν τα στερεά στις δυο εγκαταστάσεις. Στην εγκατάσταση ενεργού ιλύος τα στερεά ανακυκλοφορούνται για διάστημα κάποιων εβδομάδων (χρόνος ηλικίας της λάσπης), μέσα στο οποίο "δουλεύουν" συνεχώς, προσροφώντας νέες ποσότητες από περιβάλλον με υψηλές συγκεντρώσεις LAS. Στην ΕΕΛ της Πόμπιας αντίθετα, τα αιωρούμενα στερεά προσροφούν αρχικά κάποια ποσότητα και ύστερα καθιζάνουν στον πυθμένα σε περιβάλλον με σαφώς μικρότερη συγκέντρωση LAS (έξοδος α' λεκάνης) και κατανομή προς τα ελαφρύτερα ομόλογα, (Πίνακας 23).

Σχόλιο [u85]: , σελ. 86

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκε στη συνέχεια ο πίνακας 24 στον οποίο παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις των LAS, συνολικά για όλη την εγκατάσταση καθώς και χωριστά για τα επιμέρους στάδια.

Στον ίδιο πίνακα παρατίθεται κι ο παράγοντας της επιφανειακής φόρτισης του υγρότοπου, που όπως προαναφέρθηκε εκφράζει την ημερήσια επιβάρυνση που δέχεται ο υγρότοπος. Για τον υπολογισμό της επιφανειακής φόρτισης χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των LAS καθώς και η μέση ημερήσια παροχή στην εγκατάσταση, όπως δίνεται στην εργασία των Dialynas et al, 2002. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 24, η απομάκρυνση των LAS συνολικά για όλη την εγκατάσταση FWS θεωρείται ικανοποιητική, υπερβαίνοντας το 90%, χωρίς να φτάνει τις αποδόσεις που επιτυγχάνονται στις εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος, αλλά πλησιάζοντας πιο πολύ τις αποδόσεις των εγκαταστάσεων «trickling filters», σε συνάφεια με σχετικές εργασίες, (Holt et al, 1998; Raparort & Eckhoff, 1990). Η απομάκρυνση των LAS υπερβαίνει την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, πράγμα σύνηθες για τις ευρωπαϊκές ΕΕΛ, (Matthijs et al, 1997).

Πίνακας 24: Απομακρύνσεις LAS

| Ημερομηνία δειγμ/ψίας | Συνολική απομ/νση εγκατ/σης | Απομ/νση σηπτικών δεξαμενών | Απομ/νση Υγρότοπου συνολικά | Απομ/νση α' λεκάνης | Απομ/νση β' λεκάνης | Φόρτιση Υγρότοπου συνολικά (mg LAS/ m ² xd) | Φόρτιση α' λεκάνης (mg LAS / m ² xd) | Φόρτιση β' λεκάνης (mg LAS / m ² xd) |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|--|---|---|
| 19-Αύγ. | 90,80% | 32,61% | 86,35% | 38,59% | 77,77% | 88,06 | 112,63 | 247,84 |
| 21-Αύγ. | 87,55% | -5,74% | 88,23% | 54,52% | 74,12% | 93,70 | 119,85 | 195,33 |
| 27-Αύγ. | 93,24% | 31,43% | 90,13% | 66,39% | 70,64% | 104,06 | 133,10 | 160,29 |
| 29-Αύγ. | 93,82% | 29,19% | 91,27% | 63,55% | 76,05% | 92,81 | 118,71 | 155,03 |
| Μ.Ο. καλοκαίρι | 91,35% | | 89,00% | 55,76% | 74,65% | | | |
| 13-Οκτ. | 90,06% | 28,03% | 86,20% | 31,07% | 79,97% | 63,39 | 81,09 | 200,28 |
| 16-Οκτ. | 87,73% | 12,92% | 85,91% | 21,23% | 82,12% | 60,67 | 77,61 | 219,05 |
| 23-Οκτ. | 97,87% | 70,61% | 92,76% | 57,59% | 82,93% | 68,50 | 87,62 | 133,16 |
| 26-Οκτ. | 95,59% | 44,92% | 91,99% | 53,67% | 82,70% | 57,91 | 74,07 | 122,97 |
| Μ.Ο. φθινόπωρο | 92,81% | | 89,21% | 40,89% | 81,93% | | | |
| Μ.Ο. | 92,08% | 39,66% | 89,10% | 48,33% | 78,29% | 78,64 | 100,58 | 179,24 |

Κ
α
λ
ο
κ.

Φ
θ
ι
ν
ω

Στον πίνακα 24, έχει γίνει διαχωρισμός των μετρήσεων που ελήφθησαν το καλοκαίρι και το φθινόπωρο, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του κλιματικού παράγοντα στις διεργασίες απομάκρυνσης των LAS που από ότι φαίνεται δεν είναι σημαντική, αν και υπάρχουν σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές από εγκαταστάσεις τεχνητών υγροτόπων, (Huang et al, 2004; Thomas et al, 2003). Προφανώς η επίδραση του κλιματικού παράγοντα στον ετήσιο κύκλο των φυτών δε φαίνεται να έχει τη σημασία που παρατηρήθηκε για τους άλλους ρυπαντές, π.χ. στο άζωτο ή στο φωσφόρο, λόγω του γεγονότος ότι η βιοσυσσώρευση των LAS στα φυτά δεν είναι

τέτοια που να επιφέρει αλλαγές στη συγκέντρωση του υδατικού ρεύματος ο ετήσιος κύκλος των φυτών (ανάπτυξη – φυλλόπτωση).

Αντίστοιχα, η επίδραση του κλιματικού παράγοντα στη θερμοκρασιακή διαφορά καλοκαιριού – φθινοπώρου (25°C έναντι 18°C αντίστοιχα), δεν παρουσίασε τέτοια μεταβολή που να επηρεάσει τα αποτελέσματα η μείωση της βιοαποικοδομητικής δραστηριότητας των βακτηρίων που έχει αναφερθεί σε άλλες εργασίες, (Inaba, 1992; Perales et al, 1999a).

Από τις τιμές των πινάκων 22 και 24 φαίνεται ότι οι τιμές των εξερχόμενων LAS παραμένουν σταθερές ανεξάρτητα της φόρτισης, πιθανά λόγω του εκτεταμένου χρόνου παραμονής, που είναι αρκετός για να επιτευχθεί η ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση LAS στα εξερχόμενα λύματα, σε αυτή την περιοχή φορτίσεων.

Συγκεκριμένα, με βάση τις εργασίες των Rraparort & Eckhoff, 1990 και de Henau et al, 1986, που αναφέρουν 1.5 ημέρα χρόνο υποδιπλασιασμού των LAS σε υδατικό περιβάλλον και ποσοστό βιοαποικοδομούμενων LAS 70% (τα υπόλοιπα LAS απομακρύνονται με την προσρόφηση-καθίζηση), συμπεραίνουμε ότι χρειάζεται λιγότερο από 3 ημέρες για να μειωθεί η αρχική μέση συγκέντρωση των LAS στην είσοδο του υγρότοπου στη μέση συγκέντρωση των LAS στην έξοδο του (πίνακας 22). Ως εκ τούτου οι χρόνοι των 5,7 και 8,6 ημερών για καλοκαίρι και φθινόπωρο είναι διπλάσιοι και τριπλάσιοι αντίστοιχα του χρόνου που απαιτείται για τη βιοαποικοδόμηση των LAS.

Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται στη σχέση ποσοστού απομάκρυνσης LAS –επιφανειακής φόρτισης ως προς τα LAS, όπως προκύπτει από τον πίνακα 24, επιδεικνύοντας ποσοστό απομάκρυνσης των LAS περίπου σταθερό (>90%) για αυτή την περιοχή φορτίσεων.

Αντίστοιχα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία εγκαταστάσεων τεχνητών υγροτόπων υποεπιφανειακής ροής (SSF), (Billore et al, 2002; Thomas et al, 2003), αναφέρουν αισθητά χαμηλότερες απομακρύνσεις (55 μέχρι 65%), ενώ στη μοναδική αναφορά για επεξεργασία σε εγκατάσταση τεχνητού υγρότοπου επιφανειακής ροής (FWS), (Inaba, 1992), αναφέρεται απομάκρυνση κατά τους καλοκαιρινούς μήνες περίπου 90%, που το χειμώνα πέφτει στο 40%, καθώς και η θερμοκρασία του νερού μειώνεται στους 13°C. Τα παραπάνω αποτελέσματα των εγκαταστάσεων υποεπιφανειακής ροής (SSF), μάλλον οφείλονται στο ανοξικό περιβάλλον που επικρατεί στην κλίση αυτών των εγκαταστάσεων, που δεν ευνοεί την πρόοδο της ισχυρά αερόβιας διεργασίας της βιοαποικοδόμησης των LAS, που όπως προαναφέρθηκε ευθύνεται για το μεγαλύτερο μέρος της απομάκρυνσης, (Rraparort & Eckhoff, 1990). Οι εγκαταστάσεις αυτού του τύπου πιθανά να είναι πιο αποτελεσματικές αφ' ενός για την προσρόφηση των LAS στα συστατικά του πυθμένα και αφ' ετέρου για την κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών, πάνω στα οποία έχουν προσροφηθεί τα LAS.

Κατ' αναλογία, στις ζώνες με βλάστηση της εγκατάστασης της Πόμπιας, αναμένεται να απομακρύνονται τα LAS κύρια μέσω προσρόφησης και καθίζησης με τα αιωρούμενα στερεά, ενώ λόγω της μη επικράτησης αερόβιων συνθηκών η βιοαποικοδόμηση θα είναι περιορισμένη (McEvoy & Giger, 1985) κύρια κατά το στάδιο της ω- οξειδωσης που για το λόγο αυτό καθίσταται το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο, (Larson et al, 1993). Στις ζώνες χωρίς βλάστηση αντίθετα, στις οποίες επικρατούν αερόβιες συνθήκες, αναμένεται να υπερισχύει η βιοαποικοδόμηση των LAS, (Barber et al, 2001).

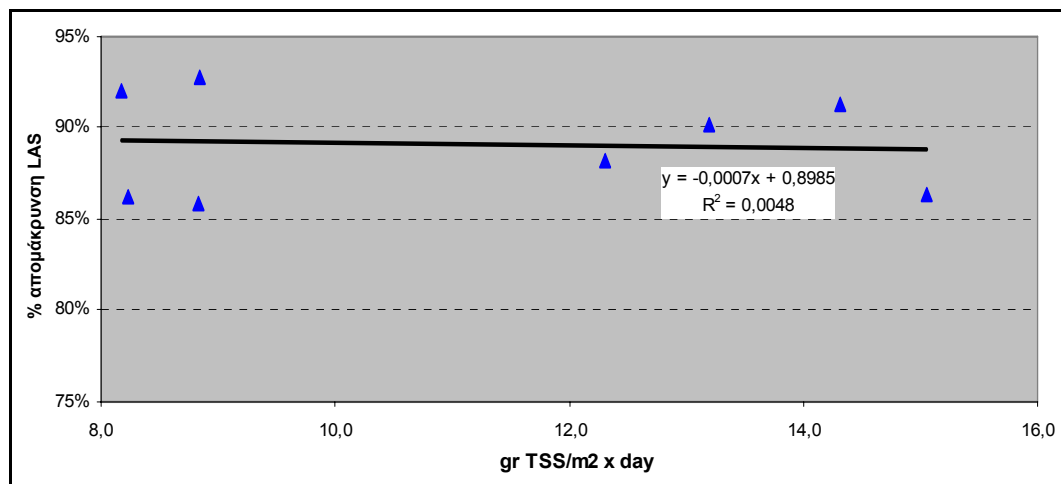
Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου - με προτεραιότητα στις μη αρωματικές ενώσεις και τις ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους- έχει απομακρυνθεί στην α' λεκάνη, έτσι στη β' λεκάνη επικρατούν αερόβιες συνθήκες. Η ύπαρξη ικανοποιητικών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου ευνοεί πλέον την βιοαποικοδόμηση και των αρωματικών, μεγάλου μοριακού βάρους μορίων, όπως τα LAS, δίνοντας την εξήγηση για το σχεδόν διπλάσιο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται στη β' λεκάνη σε σχέση με την α' λεκάνη (πίνακας 24), παρ' όλο που η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών στη β' λεκάνη αντιστοιχεί μόνο στο 30% της απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών της α' λεκάνης.

Τα παραπάνω εξηγούν και τις τιμές των συγκεντρώσεων τόσο των διαλυτών (μg/l) όσο και των προσροφημένων (μg/gr ξηρής ουσίας) LAS στον πίνακα 23, που παρουσιάζουν αύξηση στην α' λεκάνη, ενώ μειώνονται δραστικά στη β' λεκάνη.

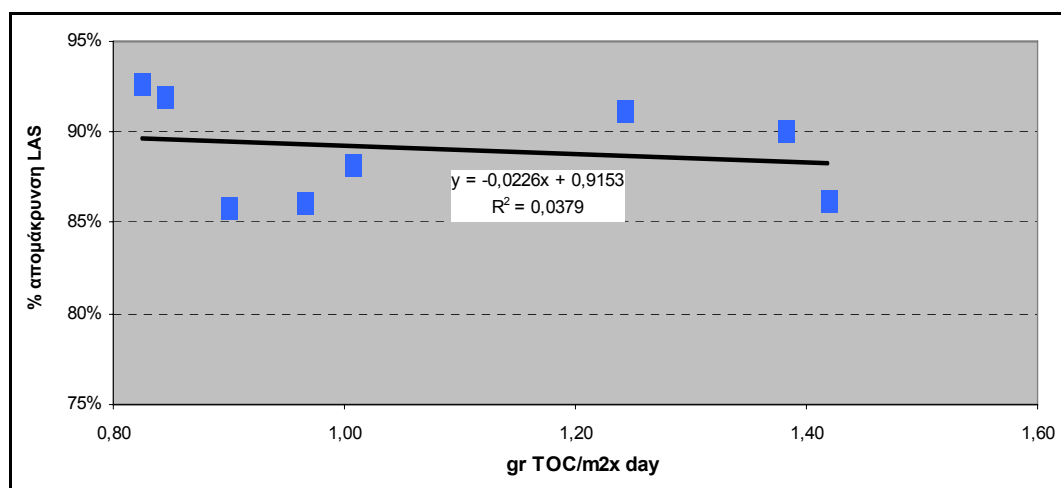
Δεδομένου ότι τα LAS απομακρύνονται μέσω της απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών αλλά και του οργανικού φορτίου, στα γραφήματα 34 και 35 απεικονίζονται αντίστοιχα, η επίδραση της επιφανειακής φόρτισης της εγκατάστασης σε αιωρούμενα στερεά (TSS) (από τον πίνακα 11) και σε οργανικό φορτίο (TOC) (από τον πίνακα 14), προκειμένου να συσχετιστούν με τις διεργασίες απομάκρυνσης των LAS.

Όπως φαίνεται και στα δύο αυτά γραφήματα όμως, η συσχέτιση των μετρήσεων παραμένει εξαιρετικά χαμηλή, καθιστώντας αβέβαιη την εξαγωγή συμπερασμάτων. Όπως προκύπτει πάντως από τις αντίστοιχες εξισώσεις της βέλτιστης ευθείας προσαρμογής, αύξηση της φόρτισης των στερεών ή του οργανικού φορτίου μειώνει την απόδοση απομάκρυνσης των LAS, με το οργανικό φορτίο να ασκεί τη μεγαλύτερη επίδραση στην απομάκρυνση των LAS, όπως φαίνεται από τη εξίσωση της ευθείας προσαρμογής του γραφήματος 35, (φόρτιση οργανικού φορτίου).

Γράφημα 34: Απομάκρυνση LAS / Φόρτιση ως προς TSS Υγρότοπου FWS

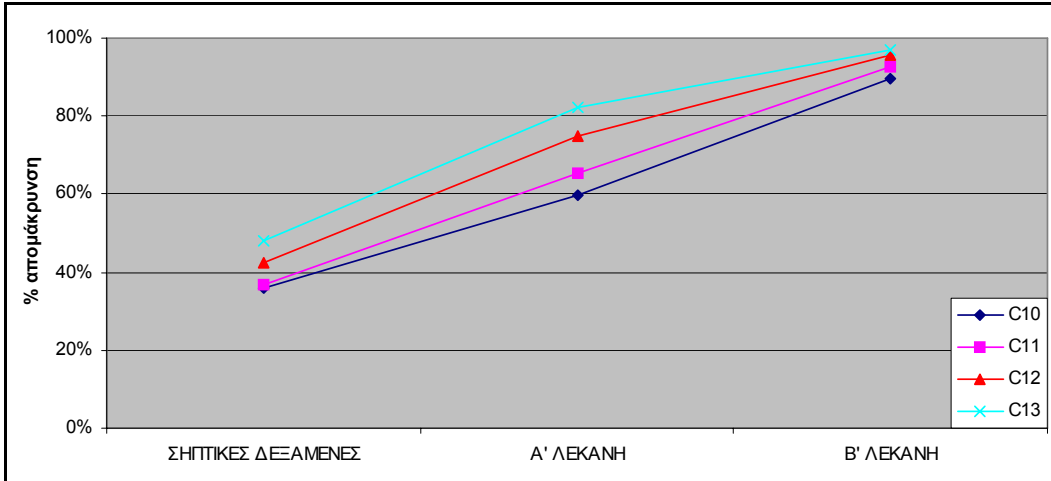


Γράφημα 35: Απομάκρυνση LAS / Φόρτιση ως προς TOC Υγρότοπου FWS



Στον πίνακα 25, παρουσιάζονται σωρευτικά οι % απομακρύνσεις των ομολόγων στα διάφορα στάδια της εγκατάστασης. Όπως προκύπτει από τις τιμές του πίνακα που απεικονίζονται στο γράφημα 36, τα μακρύτερα ομόλογα είναι αυτά που παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης όπως αναφέρεται σχετικά και στη βιβλιογραφία (Thomas et al, 2003; Billore et al, 2002; Huang et al, 2004; Schöberl et al, 1994), προφανώς λόγω της μεγαλύτερης βιοαποικοδομησιμότητά τους και της μεγαλύτερης προσροφητικότητάς τους σε στερεά.

Γράφημα 36: % απομακρύνσεις των ομολόγων των συνολικών LAS στα διάφορα στάδια της εγκατάστασης (σωρευτική απεικόνιση).



| | ΣΗΠΤΙΚΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ | | | | | Α' ΛΕΚΑΝΗ | | | | | Β' ΛΕΚΑΝΗ | | | | | ΥΓΡΟΤΟΠΟΣ (Α' + Β' ΛΕΚΑΝΗ) | | | | |
|--|--------------------|-----|-----|-----|--------|-----------|------|------|-----|--------|-----------|-----|-----|-----|--------|----------------------------|-----|-----|-----|--------|
| | C10 | C11 | C12 | C13 | Σύνολο | C10 | C11 | C12 | C13 | Σύνολο | C10 | C11 | C12 | C13 | Σύνολο | C10 | C11 | C12 | C13 | Σύνολο |
| ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ LAS απομάκρυνση σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο | | | | | | -239% | 32% | 65% | 59% | -48% | 76% | 74% | 51% | 56% | 74% | 19% | 82% | 83% | 82% | 61% |
| ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ LAS απομάκρυνση σε σχέση με τα δείγματα Raw | -11% | 29% | 26% | 14% | 16% | -275% | 52% | 75% | 64% | -24% | 10% | 87% | 88% | 84% | 67% | | | | | |
| ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ LAS απομάκρυνση σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο | | | | | | -26% | -76% | -18% | 8% | -38% | 57% | 66% | 62% | 41% | 61% | 45% | 40% | 55% | 46% | 46% |
| ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ LAS απομάκρυνση σε σχέση με τα δείγματα Raw | 2% | 7% | 4% | 17% | 7% | -24% | -64% | -14% | 24% | -29% | 46% | 44% | 57% | 55% | 50% | | | | | |
| ΣΥΝΟΛΙΚΑ LAS απομάκρυνση σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο | | | | | | 37% | 45% | 57% | 66% | 49% | 75% | 79% | 83% | 83% | 79% | 84% | 88% | 93% | 94% | 89% |
| ΣΥΝΟΛΙΚΑ LAS απομάκρυνση σε σχέση με τα δείγματα Raw | 36% | 37% | 43% | 48% | 40% | 60% | 65% | 75% | 82% | 69% | 90% | 93% | 96% | 97% | 93% | | | | | |

Πίνακας 25: % απομακρύνσεις των ομολόγων στα διάφορα στάδια της επεξεργασίας

Για την πρόβλεψη των τιμών των εξερχόμενων LAS από την εγκατάσταση της Πόμπιας, γίνεται χρήση του αλγορίθμου που χρησιμοποιεί το μοντέλο WWTTREAT που σύμφωνα με την εργασία των Ζέρβα, 2004 και Feijtel et al, 1996, έδωσε τις πιο αξιόπιστες προβλέψεις.

Σχόλιο [u86]: σελ. 117

Για να υπολογισθεί η συγκέντρωση των LAS στην έξοδο των σηπτικών δεξαμενών χρησιμοποιείται η Σχέση 12.

$$C_{out} = C_{in} - (F_p * C_p) \quad \text{Σχέση 12 : Εκτίμηση της συγκέντρωσης των LAS}$$

όπου: C_{in} = Η μέση συγκέντρωση των εισερχομένων LAS στην εγκατάσταση FWS (δείγματα «Raw», του Πίνακα 22) = 3.966,1 μg/lit

C_{out} = Η μέση συγκέντρωση των LAS που αναμένεται να εξέρχεται από τις σηπτικές δεξαμενές.

C_p = Η μέση συγκέντρωση των προσροφημένων στα δείγματα «Raw» LAS, σε μg/lit.

F_p = Το κλάσμα των αιωρούμενων στερεών που απομακρύνθηκε στις σηπτικές

δεξαμενές και ισούται με $(1 - \frac{337,4}{410,1})$ όπως προκύπτει από τον Πίνακα 10.

Αντικαθιστώντας τις τιμές βρίσκεται ότι η αναμενόμενη συγκέντρωση των LAS στην έξοδο των σηπτικών δεξαμενών (C_{out}) θα έπρεπε να είναι 3.291,1 μg/lit, τιμή αρκετά μεγαλύτερη της πραγματικής (δείγματα «εισερχόμενο», του Πίνακα 22), προφανώς λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής.

Χρησιμοποιώντας τη ίδια Σχέση 12 για την εκτίμηση της συγκέντρωσης των LAS στην έξοδο του υγρότοπου, προκύπτει αντίστοιχα ότι η αναμενόμενη συγκέντρωση των LAS (C_{out}) θα έπρεπε να είναι 574,3 μg/lit, τιμή επίσης μεγαλύτερη της πραγματικής, προφανώς για τους ίδιους λόγους.

Μια άλλη εκτίμηση της συγκέντρωσης των LAS στην έξοδο του υγρότοπου θα γίνει με το εξειδικευμένο μοντέλο για τις εγκαταστάσεις FWS που προτάθηκε από τους Reed et al, 1995 (σχέση 5) και χρησιμοποιήθηκε προηγούμενα στους υπολογισμούς του οργανικού φορτίου. Συνδυάζοντας τη σχέση 4 που υπολογίζει τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, τη σχέση 5 και λύνοντας ως προς $C_{εξόδου}$ προκύπτει η σχέση 13:

$$C_{εξόδου} = \frac{C_{εισόδου}}{e^{t * K_T}} \quad \text{Σχέση 13: FWS εκτίμηση της συγκέντρωσης των LAS στην έξοδο του υγρότοπου}$$

όπου: $C_{\text{εισόδου}}$ = Μέση Συγκέντρωση των εισερχομένων LAS στην α' λεκάνη του υγρότοπου, (δείγματα «εισερχόμενο» του πίνακα 22).

$C_{\text{εξόδου}}$ = Η μέση συγκέντρωση των LAS που αναμένεται στην έξοδο του υγρότοπου.

K_T = Κινητικός συντελεστής διάσπασης του οργανικού φορτίου (d^{-1}), εξαρτώμενος από τη θερμοκρασία, που τον θεωρούμε ίδιο όπως υπολογίστηκε στην παράγραφο του οργανικού φορτίου με τη σχέση 8, και είναι: :

$K_T = 0,450 d^{-1}$ (καλοκαίρι).

$K_T = 0,298 d^{-1}$ (φθινόπωρο).

t = ο πραγματικός χρόνος παραμονής των λυμάτων μέσα στην εγκατάσταση FWS (υδραυλικός χρόνος παραμονής), που όπως υπολογίστηκε παραπάνω στην παράγραφο του οργανικού φορτίου με τη σχέση 4, το καλοκαίρι είναι **5,7** ημέρες και το φθινόπωρο **8,6** ημέρες.

Αντικαθιστώντας όλες τις παραπάνω τιμές στη σχέση 13, προκύπτει:

$C_{\text{εξόδου}}$ (καλοκαίρι) = 184,1 $\mu\text{g/l}$

$C_{\text{εξόδου}}$ (φθινόπωρο) = 184,4 $\mu\text{g/l}$

Οι τιμές αυτές αν και δε βρίσκονται μακριά από αυτές που μετρήθηκαν, υποδεικνύουν την ανάγκη εξειδίκευσης του κινητικού συντελεστή διάσπασης (K_T) ειδικά για τα LAS, κάνοντας χρήση των συγκεντρώσεων των LAS που μετρήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι όμοια αυτής που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του κινητικού συντελεστή διάσπασης του οργανικού φορτίου κι έτσι αρχικά χρησιμοποιείται η σχέση 8, στην απλοποιημένη της μορφή που υποθέτει μηδενική πάγια συγκέντρωση, C^0 και μετατρέπεται στη σχέση 14.

$$K_{20} = \frac{\ln(C_{\text{εισόδου}}) - \ln(C_{\text{εξόδου}})}{t * \left((1,06)^{(T-20)} \right)}$$

Σχέση 14: Υπολογισμός του Κινητικού συντελεστή

διάσπασης του οργανικού φορτίου στους 20°C.

όπου: $C_{\text{εισόδου}}$ = Συγκέντρωση των LAS στο εισερχόμενο ρεύμα της εγκατάστασης FWS (ppb).

Στην περίπτωση μας αντιπροσωπεύει το MO των δειγμάτων «εισερχόμενο» του πίνακα 22.

$C_{\text{εξόδου}}$ = Συγκέντρωση εξερχόμενου οργανικού φορτίου στην εγκατάσταση FWS (ppb).

Στην περίπτωση μας αντιπροσωπεύει το MO των δειγμάτων «εξερχόμενο» του πίνακα 22.

t = ο πραγματικός χρόνος παραμονής των λυμάτων μέσα στην εγκατάσταση FWS (υδραυλικός χρόνος παραμονής), που όπως υπολογίστηκε παραπάνω στην παράγραφο του οργανικού φορτίου με τη σχέση 4, το καλοκαίρι είναι **5,7** ημέρες και το φθινόπωρο **8,6** ημέρες.

T = η θερμοκρασία των λυμάτων που το καλοκαίρι εκτιμάται σε 25 °C και το φθινόπωρο σε 18 °C.

Με αντικατάσταση των τιμών στη σχέση 14 προκύπτει: $K_{20} = 0,291 \text{ d}^{-1}$ (καλοκαίρι) και $0,290 \text{ d}^{-1}$ (φθινόπωρο).

Αντικαθιστώντας στη σχέση 7, $K_T = K_{20} * \left((1,06)^{(T-20)} \right)$ προκύπτει:

$K_T = 0,389 \text{ d}^{-1}$ (καλοκαίρι).

$K_T = 0,258 \text{ d}^{-1}$ (φθινόπωρο).

Μέσω των παραπάνω τιμών του κινητικού συντελεστή διάσπασης, μπορεί να εκτιμηθεί η αναμενόμενη συγκέντρωση των LAS στα λύματα που εξέρχονται από την εγκατάσταση FWS.

Σε ότι αφορά την αποτελεσματικότητα των επιμέρους σταδίων της εγκατάστασης επεξεργασίας παρατηρούνται τα εξής:

Οι σηπτικές δεξαμενές επιδεικνύουν ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης και σημαντική σταθερότητα στην συγκέντρωση των LAS που εξέρχονται, σε αντίθεση με τις συγκεντρώσεις των LAS των δειγμάτων «Raw» που εισέρχεται, όπως φαίνεται από τον πίνακα 22. Έτσι οι απομακρύνσεις ~40% που επιτυγχάνονται είναι αντίστοιχες με τις βιβλιογραφικές αναφορές 14-50% (Prats et al, 1993; Rapaport & Eckhoff, 1990; Waters & Feijtel, 1995; Berna et al, 1989; Holt et al, 1998; Schröder et al, 1999; Feijtel et al, 1995) Στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης της ΕΕΛ του Ηρακλείου επιτυγχάνονται επίσης ικανοποιητικές απομακρύνσεις της τάξης του 40-60%, (Ζέρβας, 2004).

Σχόλιο [u87]: σελ. 72 και 79

Οι αποδόσεις αυτές εκτιμάται ότι είναι αποτέλεσμα αποκλειστικά της διεργασίας της προσρόφησης των LAS σε καθιζάνοντα στερεά, που ευνοείται από τους μεγάλους χρόνους παραμονής των λυμάτων στις σηπτικές δεξαμενές (1,5 έως 2 ημέρες) και τις σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου. Η συνεισφορά της βιοαποικοδόμησης στην απομάκρυνση των LAS, εκτιμάται ότι είναι ασήμαντη λόγω των ανοξικών – αναερόβιων συνθηκών που επικρατούν. Λόγω της χαμηλής απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών που προαναφέρθηκε, αναμένεται βελτίωση της απόδοσης σε συνθήκες ομαλής συντήρησης και λειτουργίας της εγκατάστασης.

Το επεισόδιο αυξημένων συγκεντρώσεων ρυπαντών κατά τη δειγματοληψία της 23 Οκτωβρίου που αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, παρατηρήθηκε και στις συγκεντρώσεις των LAS, πράγμα που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις εκείνης της συγκεκριμένης ημέρας ήταν αποτέλεσμα καθαρισμού κάποιας από τις παραγωγικές δραστηριότητες του χωριού. Αν και το εν λόγω δείγμα (δείγμα 713) είχε υπερδιπλάσια συγκέντρωση σε σχέση με το Μ.Ο. των συγκεντρώσεων των LAS στα υπόλοιπα δείγματα «Raw», εν τούτοις τόσο στην έξοδο των σηπτικών δεξαμενών, όσο και στα επόμενα στάδια της

εγκατάστασης δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη αύξηση στις συγκεντρώσεις των LAS. Αυτό προφανώς οφείλεται στη θετική συνεισφορά της ύπαρξης των σηπτικών δεξαμενών στο στάδιο της προεπεξεργασίας, λόγω της ομογενοποίησης-εξισορρόπησης των φορτίων που επιφέρει ο όγκος τους, με αποτέλεσμα να εξομαλύνονται οι όποιες διακυμάνσεις στη σύσταση των εισερχόμενων λυμάτων.

Η βιβλιογραφία πάντως αναφέρει πως δεν υφίσταται άμεση συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των LAS που εισέρχονται στην εγκατάσταση και της συγκέντρωσης των LAS που εξέρχονται, (Marcomini & Giger, 1988).

Το διάγραμμα ροής με τις βασικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στην εγκατάσταση FWS σχετικά με τα LAS, καθώς και το ισοζύγιο μάζας των LAS, περιγράφεται στο σχήμα 31. Στο σχήμα έχει περιληφθεί και η διαφυγή των LAS από το υδατικό ρεύμα στην ατμόσφαιρα, όπως συμπεραίνει η εργασία του Μαρκουλάκη, 2004. Το σχήμα 32, απεικονίζει το μέσο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των LAS όπως υπολογίστηκε για τα διαφορετικά σημεία της εγκατάστασης (πίνακας 23).

Σχόλιο [u88]: σελ. 195-197

Τα αποτελέσματα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) της πόλης του Ηρακλείου σε ότι αφορά την απομάκρυνση των LAS όπως προκύπτει από την εργασία του Ζέρβα, 2004, παρατίθενται στον πίνακα 26 κι απεικονίζονται στο γράφημα 37, μαζί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύνολο της εγκατάστασης της Πόμπιας (σηπτικές δεξαμενές και εγκατάσταση FWS).

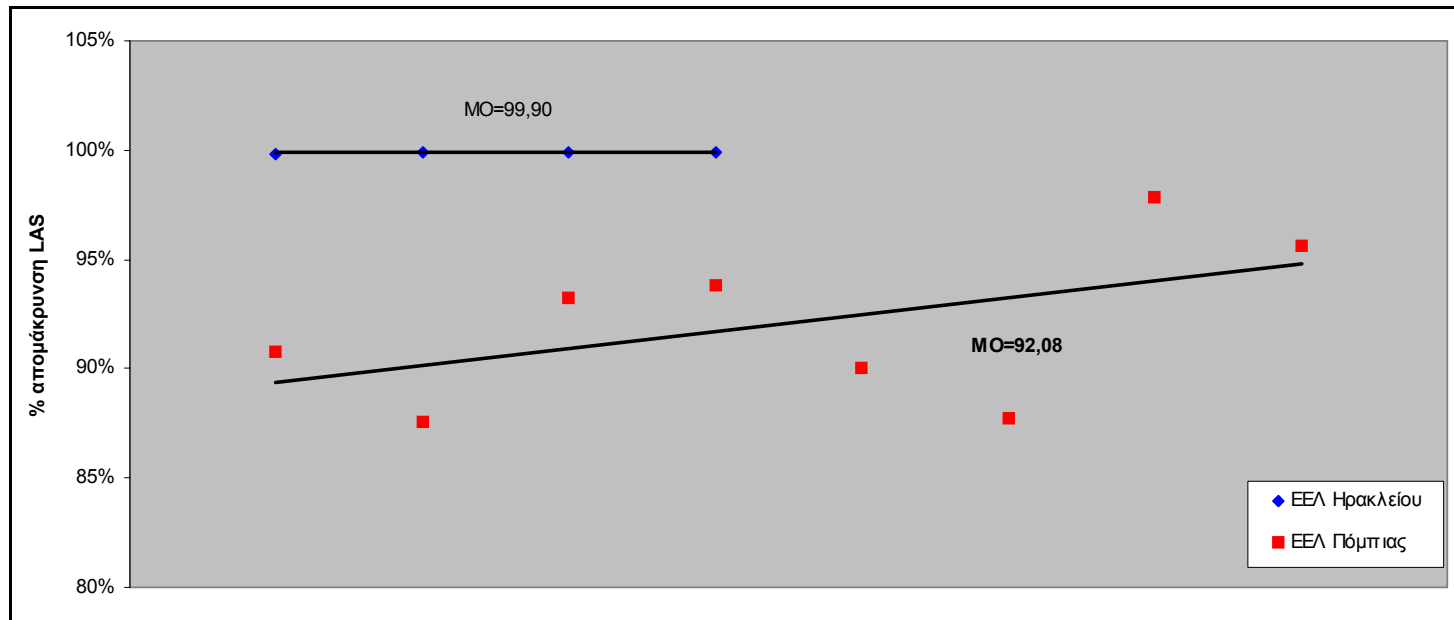
Σχόλιο [u89]: σελ. 72 και 78-79

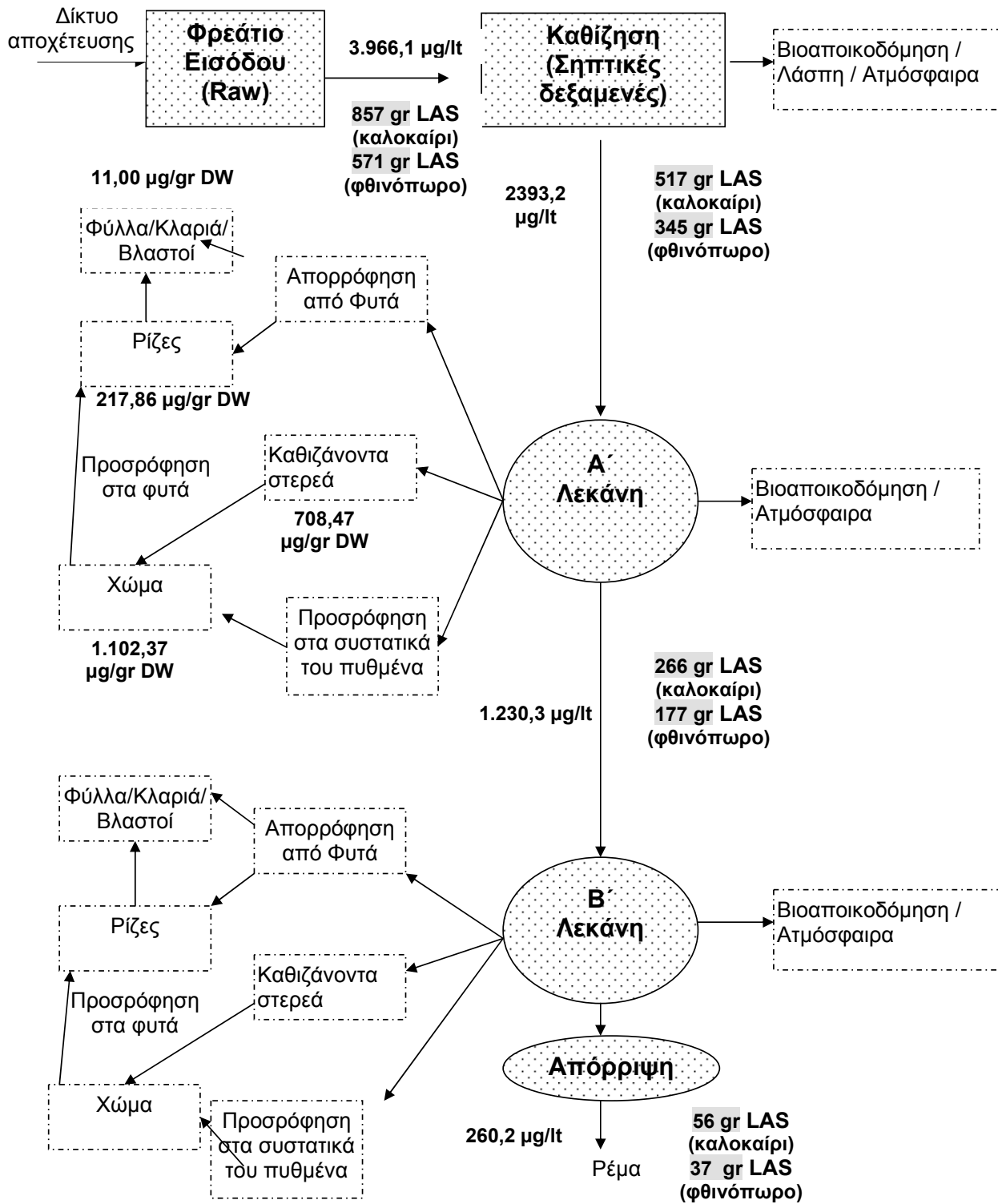
Όπως και για τα αιωρούμενα στερεά και το οργανικό φορτίο, η ΕΕΛ ενεργού ιλύος της πόλης του Ηρακλείου σαφώς υπερέρχει, συγκρινόμενη με την ΕΕΛ της Πόμπιας, ως προς την αποτελεσματικότητα (% απομάκρυνση), πράγμα αναμενόμενο όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία για τις εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος, (Holt et al, 1995; Berna et al, 1989; Feijtel et al, 1995; Raparort & Eckhoff, 1990; de Henau et al, 1986). Αναμένεται ότι σε συνθήκες άρτιας λειτουργίας και συντήρησης της εγκατάστασης της Πόμπιας η διαφορά αυτή θα μειωθεί.

Πίνακας 26: LAS ΕΕΛ Ηρακλείου

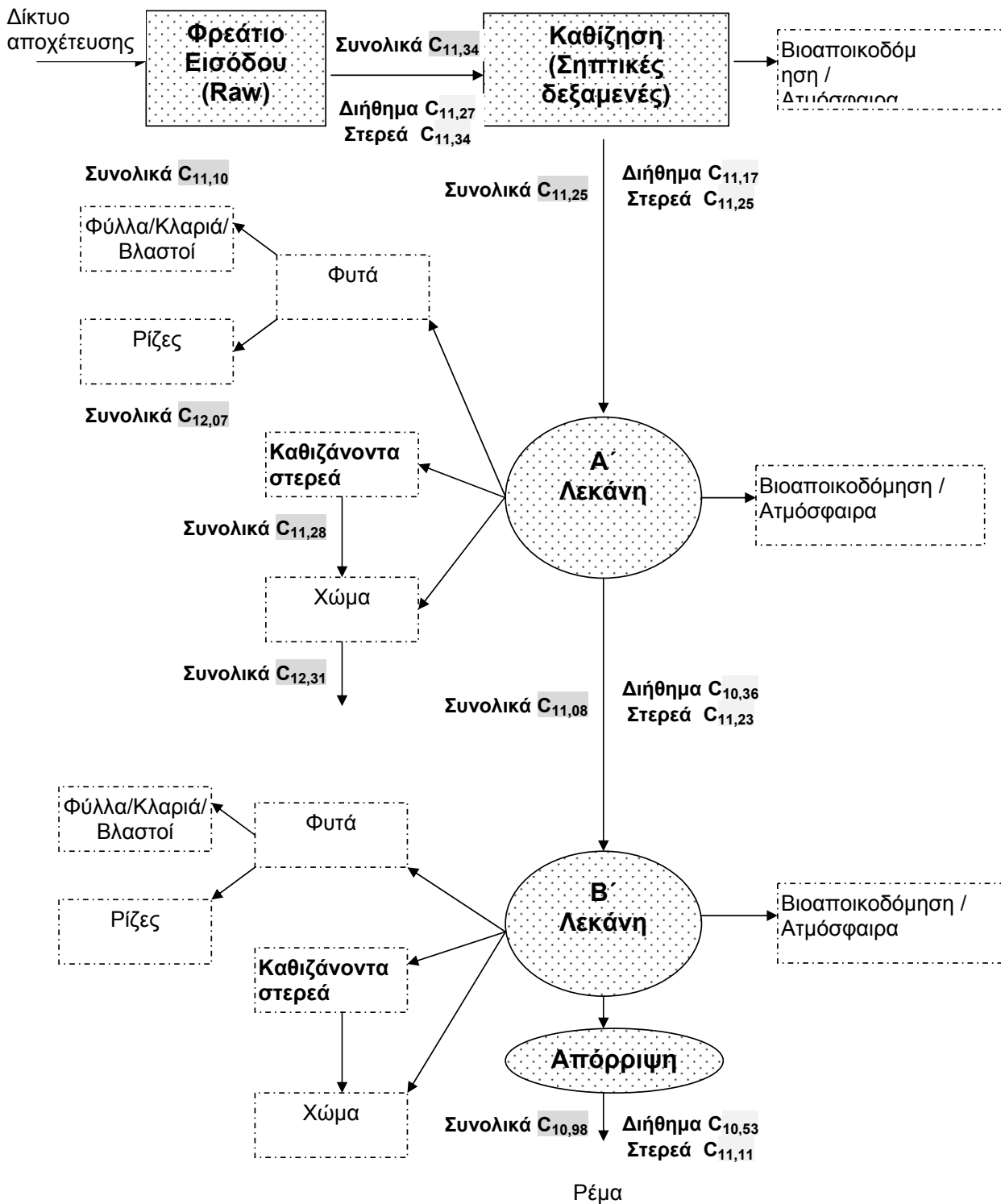
| | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|----------------|
| LAS εισροής μg/lit (*) | 10.623 | 8.340 | 8.688 | 13.364 | M.O. 10.254 |
| LAS εκροής μg/lit | 16 | 7 | 9 | 9 | M.O. 10 |
| % Απομάκρυνση SS | 99,85% | 99,92% | 99,90% | 99,93% | M.O. 99,90% |

Γράφημα 37: % Απομάκρυνση LAS από τις εγκαταστάσεις Ηρακλείου και Πόμπιας





Σχήμα 31: Διάγραμμα ροής και ημερήσιου ισοζυγίου μάζας των LAS στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων στην Πόμπια, του Δήμου Μοιρών.



Σχήμα 32: Εξέλιξη του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας των LAS στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων στην Πόμπια, του Δήμου Μοιρών.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων των δειγμάτων που λήφθηκαν από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας και όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια συνοψίζονται στα εξής συμπεράσματα.

- Η γενική εικόνα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Πόμπιας σε ότι αφορά την απομάκρυνση των διάφορων ρυπαντών είναι αρκετά ικανοποιητική, λειτουργώντας εντός των ορίων που έχουν τεθεί, σε συνθήκες πολύ χαμηλού λειτουργικού κόστους και κόστους συντήρησης. Η αποτελεσματικότητα της εγκατάστασης ποικίλλει ανάλογα με το ρυπαντή, με τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις να επιτυγχάνονται για τα LAS και το οργανικό φορτίο, μικρότερες για το άζωτο και χαμηλές για το φωσφόρο.
- Παρατηρείται επίδραση του κλιματικού παράγοντα στην απομάκρυνση συγκεκριμένων ρυπαντών από την εγκατάσταση, κύρια του αζώτου και του φωσφόρου, ενώ δεν παρατηρείται επίδραση στην απομάκρυνση των στερεών.
- Η εγκατάσταση εκτιμάται ότι είναι υπερδιαστασιοποιημένη σε ότι αφορά το οργανικό φορτίο και τα στερεά. Αν και επιτυγχάνονται ικανοποιητικοί χρόνοι παραμονής για τα άζωτο και φωσφόρο, δε μεταφράζονται σε αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης.
- Η χρήση διάφορων γενικών μοντέλων που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία για την εκτίμηση των αποδόσεων ή των συγκεντρώσεων εξερχόμενου σε εγκαταστάσεις FWS, δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα και πρέπει αφ' ενός να εξειδικευτεί για τη συγκεκριμένη εγκατάσταση αφ' ετέρου να εμπλουτιστεί με την εισαγωγή κι άλλων παραμέτρων, που επηρεάζουν την απόδοση της εγκατάστασης.
- Το μεγαλύτερο μέρος των εισερχομένων LAS βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή, ως αποτέλεσμα των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα μέσα στο αποχετευτικό δίκτυο κι εκτιμάται ότι απομακρύνεται σημαντικό ποσοστό των LAS που απορρίπτονται σε αυτό. Στα εξερχόμενα LAS το ποσοστό που βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή είναι μειωμένο ως αποτέλεσμα των διεργασιών απομάκρυνσης των LAS. Αντίστοιχα το μέσο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των συνολικών LAS (σωματιδιακών και διαλυμένων), μειώνεται ως αποτέλεσμα των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα μέσα στην εγκατάσταση, με τη μεγαλύτερη μείωση να επιτυγχάνεται στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των διαλυμένων LAS.
- Λόγω της μεγαλύτερης προσροφητικής τάσης πάνω σε στερεές επιφάνειες των ομολόγων των LAS με τη μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα (C_{12} και C_{13}) («μακρύτερα» ομόλογα), η κατανομή στα συστατικά του πυθμένα και στα αιωρούμενα στερεά είναι υπέρ τους, σε αντίθεση με την κατανομή της διαλυτής φάσης που κυριαρχούν τα «ελαφρύτερα».

- Σε ότι αφορά τη βιοαποικοδόμηση, τα «ελαφρύτερα» ομόλογα των LAS (C_{10} και C_{11}) βιοαποδομούνται σε πιο αργό ρυθμό από τα «μακρύτερα» και επιπλέον η βιοδιάσπαση ξεκινά νωρίτερα για τα τελευταία.
- Ανιχνεύθηκε η παρουσία LAS σε δομικά στοιχεία της εγκατάστασης FWS, (χώμα, φυτά), υποδεικνύοντας ότι εκτός από τη βιοαποικοδόμηση, σημαντικό ποσοστό των LAS κατακρατείται μέσω προσρόφησης στις εγκαταστάσεις FWS, που με τον τρόπο αυτό καθίστανται δεξαμενές συσσώρευσης. Στα υπέργεια τμήματα των φυτών της εγκατάστασης που τροφοδοτούνται από διαλυτά LAS υπερτερούν τα «ελαφρύτερα» ομόλογα (C_{10} και C_{11}), ενώ στα υπόγεια προσροφώνται LAS από το περιβάλλον έδαφος και υπερτερούν τα «μακρύτερα», όπως προέκυψε από τη σύγκριση του μήκους των ανθρακικών αλυσίδων. Στα συστατικά του πυθμένα αντίστοιχα, η κατανομή υποδηλώνει τη συσσώρευση των μακρύτερων LAS πάνω στα συστατικά του χώματος.
- Η σύγκριση των αποδόσεων της ΕΕΛ του Ηρακλείου και της Πόμπιας, αποβαίνει πάντα υπέρ της πρώτης για όλους τους εξεταζόμενους ρυπαντές, επιβεβαιώνοντας ότι η εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος υπερτερούν των εγκαταστάσεων FWS, των οποίων τα αποτελέσματα προσομοιάζουν αυτών των βιολογικών φίλτρων (trickling filters). Οι διαφορές αναμένεται να μειωθούν, χωρίς να εξαλειφθούν, σε συνθήκες άρτιας λειτουργίας και συντήρησης της εγκατάστασης της Πόμπιας.
- Οι απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται στις σηπτικές δεξαμενές στην είσοδο της εγκατάστασης μπορούν να βελτιωθούν σε συνθήκες άρτιας λειτουργίας και συντήρησης.
- Στις περισσότερες περιπτώσεις επιβεβαιώθηκε η επίδραση της φόρτισης της εγκατάστασης ως προς τους διάφορους ρυπαντές, έναντι της απομάκρυνσής τους. Για όποιους ρυπαντές αυτό δεν κατέστη δυνατό, αποδόθηκε στην ύπαρξη και άλλων παραγόντων που επηρεάζουν τις απομακρύνσεις τους.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Allah-Abd A.M.A. & Srorr T., *Biodegradation of anionic surfactants in the presence of organic contaminants*, Water resources 32, 1998, 944-947
2. Ansola G., González J. M.I., Cortijo R. b, de Luis E., *Experimental and full-scale pilot plant constructed wetlands for municipal wastewaters treatment*, Ecological Engineering 21, 2003, 43–52
3. APHA, AWWA and WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, 1998.
4. Armstrong, J., Armstrong, W. and Beckett, P.M., *Phragmites australis: Venturi- and humidity-induced pressure flows enhance rhizome aeration and rhizosphere oxidation*, New Phytol., 120, 1992, 197-207.
5. Bachand P. A.M. & Horne A. J., *Denitrification in constructed free-water surface wetlands: II. Effects of vegetation and temperature*, Ecological Engineering 14, 2000, 17–32.
6. Barber L.B., Leenheer J.A., Noyes T.I., Stiles E.A., *Nature and Transformation of Dissolved Organic Matter in Treatment Wetlands*, Environmental Science & Technology 35, 2001,4805-4816
7. Bayley, R.W., Thomas E.V., Cooper P.F., *Some problems associated with the treatment of sewerage by non-biological processes*, In: Applications of new concepts in physical-chemical wastewater treatment, W.W. Eckenfelder and L.K. Cecil (eds.), Oxford, UK, Pergamon Press, 1973, pp. 119–132.
8. Berna J.L. & Cavalli L., LAS, *Linear Alkylbenzene Sulphonate: Facts & Figures. ECOSOL (European Center of Studies on LAB-LAS, a CECIF sector group). LAS Risk Assessment for sludge amended soils*, SPT Workshop in coordination with the DEPA, Copenhagen, Denmark, 1999
9. Berna J.L., Ferrer J., Moreno A., Prats D., Ruiz F., *The fate of LAS in the environment*, Tenside Surfactants detergents, 26, 1989, 101-107.
10. Billore S.K., Ram H., Singh N., Thomas R., Nelson R.M., Pare B., *Treatment performance evaluation of surfactant removal from domestic wastewater in a tropical horizontal subsurface constructed wetland*, IWA Specialist Group on the Use of macrophytes in water pollution control, Newsletter No. 25, 2002.
11. Bonaiti G. & Borin M., *Agronomic observations of Phragmites Australis and Typha Latifolia: Biomass and Nitrogen seasonal dynamics*, IWA Specialist Group on the Use of macrophytes in water pollution control, Newsletter No. 22, 2000, 20-23.

12. Braskerud B. C., *Factors affecting nitrogen retention in small constructed wetlands treating agricultural non-point source pollution*, Ecological Engineering 18, 2002a, 351–370.
13. Braskerud B. C., *Factors affecting phosphorus retention in small constructed wetlands treating agricultural non-point source pollution*, Ecological Engineering 19, 2002b, 41–61.
14. Braskerud B. C., *The Influence of Vegetation on Sedimentation and Resuspension of Soil Particles in Small Constructed Wetlands*, Journal of Environmental Quality 30, 2001, 1447–1457.
15. Brix H., *Do Macrophytes Play a Role in Constructed Treatment Wetlands?* Water Science and Technology, Vol 35, No 5, 1997, 11-17
16. Brix H., Sorrell B.K., Schierup H., *Gas fluxes achieved by in situ convective flow in Phragmites australis*, Aquatic Botany 54, 1996, 151-163.
17. Brunner P., Capri S., Marcomini A., Giger W., Occurrence and behaviour of Linear Alkylbenzene Sulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment, Water research Vol. 22, 1988, 1465 –1472.
18. Castillo M., Riu J., Ventura F., Boleda R., Scheduling R., Schroeder H. Fr., Nistor C., Emneus J., Eichorn P., Knepper Th. P., Jonkers C.C.A., de Voogt P., Gonzalez-Mazo E., Leon V.M., Barcelo D., *Inter-Laboratory comparison of liquid chromatographic techniques and enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of surfactants in wastewater*, Journal of Chromatography A, Vol. 889, 2000, 195-209
19. Cavalli L., Gellera A., Landone A., *LAS Removal and Biodegradation in a wastewater treatment plant*, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 12, 1993, 1777-1788.
20. Coleman J., Hench K., Garbutt K., Sextstone A., Bissonette G., Skousen J., *Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands*, Water, Air, and Soil Pollution, 128, 2001, 283-295.
21. De Henau H., Mathijs E., Hopping W.D., *Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS) in sewage sludge: Analytical determination and environmental safety considerations*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 26, 1986, 279-293.
22. De Wolf W. & Feijtel T.C.J., *Terrestrial risk assessment for LAS in sludge amended soils*, Chemosphere, Vol. 36, No 6, 1998, 1319-1343.
23. De Busk W.F., *Phosphorus cycling in wetlands*, University of Florida, Institute of Food and Agricultural Sciences, fact sheet SL 170, 1999
24. Dialynas G., Kefalakis N., Dialynas E., Angelakis A., *Performance of the first Free Water Surface constructed wetland in Crete, Greece*, Water Science & Technology, IWA Publishing 2002, Vol 46, No 4-5, 355–360

25. Feijtel T.C.J., Matthijs E., Rottiers A., Rijs G.B.J., Kiewiet A., de Nijs A., *AIS/CESIO Environmental surfactant monitoring programme. Part 1: LAS Monitoring study in "de Meern" sewage treatment plant and receiving river "Leidsche Rijn"*, Chemosphere, Vol. 30, No 6, 1995, 1053-1066.
26. Feijtel T.C.J., Vits H., Murray-Smith R., van Wijk R., Koch V., Birch R., Ten Berge W., *Fate of LAS in Activated Sludge Wastewater treatment plants: A Model Verification study*, Chemosphere, Vol. 32, No 7, 1996, 1413-1426.
27. Fujita I., Ozasa Y., Tobino T. and Sugimura T., *Determination of Sodium Linear Alkylbenzene Sulfonate in river waters by High Performance Liquid Chromatography and concentration by Octadecylsilica Minicolumn*, Chem. Pharm. Bulletin, vol 38, no 5, 1990, 1425-1428
28. Garcia M.T., Campos E., Dalmau M., Ribosa I., Sanchez-Leal, *Structure-activity relationships for association of Linear Alkylbenzene Sulphonates with activated sludge*, Chemosphere 49, 2002, 279-286
29. Gearheart R.A., Klopp F., Allen G., *Constructed free surface wetlands to treat and receive wastewater: pilot project to full scale*. In: D.A. Hammer (ed) *Constructed wetlands for wastewater treatment, municipal, industrial, and agricultural*. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1989, 121-137.
30. Gearheart, R.A., Finney B. A., Lang M., Anderson J., *A Comparison of System Planning, Design and Sizing Methodologies for Free Water Surface Constructed Wetlands*", 6th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, 1998.
31. Greenway M., *Mosquito management: Maximise macrophytes and macro invertebrates to minimise mosquitoes*, IWA Specialist Group on the use of macrophytes in water pollution control, Newsletter No. 26, 2003.
32. Greenway M. & Woolley A., *Constructed wetlands in Queensland: Performance efficiency and nutrient bioaccumulation*, Ecological Engineering 12, 1999, 39-55
33. Hach company, *The Science of chemical oxygen demand*, Technical information series, Booklet No 9, Wayne Boyles, 1997.
34. Hand V.C. & Williams G.K., *Structure – activity relationships for Sorption of Linear Alkylbenzenesulphonates*, Environmental Science & Technology, Vol. 21, 1987, 370-373.
35. Havens K.J., Priest W.I., Berquist H., *Investigation and long – term monitoring of Phragmites Australis within Virginia's constructed wetland sites*, Environmental Management Vol. 21, 1997, 599-605.
36. Healy M. and Cawley A.M., *Nutrient Processing Capacity of a Constructed Wetland in Western Ireland*, Journal of Environmental Quality 31, 2002, 1739-1747.

37. Hench K.R., Bissonnette G.K., Sexstone A.J., Coleman J.G., Garbutt K., Skousen J.G., *Fate of physical, chemical, and microbial contaminants in domestic wastewater following treatment by small constructed wetlands*, Water Research 37, 2003, 921–927
38. Hill D.T. & Rogers J., *Common Reed, Top aquatic plant in waste management wetlands*, Agricultural Research Vol. 43, 1996, 4-15.
39. Holt M.S, Fox K.K., Burford M., Daniel M., Buckland H., *UK Monitoring study of Linear Alkylbenzene Sulphonate in trickling filter type sewage treatment plants. Contribution to GREAT – ER project #2*, The science of the Total Environment, 210/211, 1998, 255-269.
40. Holt M.S. & Bernstein S.L., *Linear Alkylbenzenes in sewage sludge and sludge amended soils*, Water research Vol. 26, Issue 5, 1992, 613– 624.
41. Holt M.S., Waters J., Comber M.H.I., Armitage R., Morris G., Newbery C., *AIS/CESIO Environmental surfactant monitoring programme. SDIA sewage treatment pilot study on Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS)*, Water research, Vol. 29, 1995, 2063 –2070.
42. Huang J., Reneau R. B., Hagedorn JR C., *Nitrogen removal in constructed wetlands employed to treat domestic wastewater*, Water research Vol. 34, No. 9, 2000, 2582 – 2588.
43. Huang Y., Latorre A., Barcelo D., Garcia J., Aguirre P., Mujeriego R., Bayona J., *Factors affecting Linear Alkylbenzene Sulphonates Removal in Subsurface Flow Constructed Wetlands*, Environmental Science & Technology, Vol. 38, 2004, 2657-2663.
44. Inaba K., *Quantitative assessment of natural purification in wetland for Linear Alkylbenzenesulphonates*, Water research Vol. 26, Issue 7, 1992, 893– 898.
45. Jensen J., *Review paper: Fate and effects of Linear Alkylbenzene Sulphonates in the terrestrial environment*, The Science of the Total environment, 226, 1999, 93-111.
46. Jing S.-R. and Lin Y.-F., *Seasonal effect on ammonia nitrogen removal by constructed wetlands treating polluted river water in southern Taiwan*, Environmental Pollution 127, 2004a, 291–301
47. Jing S.-R. and Lin Y.-F., *The application of constructed wetlands in Chinese Taiwan*, IWA Specialist Group on the use of macrophytes in water pollution control, Newsletter No. 28, 2004b, 7-9.
48. Kadlec R., Knight R., Vymazal J., Brix H., Cooper P., Haberl R., *Constructed Wetlands for Pollution Control Processes, Performance, Design and Operation*, IWA Specialist Group on the use of macrophytes in water pollution control, Scientific and Technical Report No.8, 2000
49. Kadlec, R.H. and Knight R.L., *Constructed wetlands*, Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1996

-
50. Kantawanichkul S., Aekasin U., Shutes R.B.E., *The comparison of *Scriptus* and *Typha* in a combined constructed wetland system*, IWA Specialist Group on the use of macrophytes in water pollution control, Newsletter No. 26, 2003.
 51. Karathanasis A.D., Potter C.L., Coyne M.S., *Vegetation effects on fecal bacteria, BOD, and suspended solid removal in constructed wetlands treating domestic wastewater*, Ecological Engineering 20, 2003, 157-169
 52. Kivaisi A. K., *The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review*, Ecological Engineering 16, 2001, 545–560
 53. Knight R.L., Kadlec R.H., Ohlendorf H.M., *The use of Treatment Wetlands for Petroleum Industry Effluents*, Environmental Science & Technology Vol.33, No 7, 1999, 973-980
 54. K uchler T. & Schnaak W., *Behavior of Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS) in sandy soils with low amounts of organic matter*, Chemosphere, Vol. 35, Nos 1/2, 1997, 153-167.
 55. Larson R.J., Rothgeb T.M., Shimb R.J., Ward T.E., Ventllo R.M., Journal of American Oil Chemical Society, Vol. 70, 1993, 645-657.
 56. Lim P.E., Wong T.F., Lim D.V., *Oxygen demand, nitrogen and copper removal by free-water-surface and subsurface-flow constructed wetlands under tropical conditions*, Environment International 26, 2001, 425-431
 57. Luederitz V., Eckert E., Lange-Weber M., Lange A., Gersberg R. M., *Nutrient removal efficiency and resource economics of vertical flow and horizontal flow constructed wetlands*, Ecological Engineering 18, 2001, 157–171
 58. Mandi L., Houhoum B., Asmama S., Schwartzbrod J., *Wastewater treatment by reed beds an experimental approach*, Water research Vol. 30, No. 9, 1996, 2005 -2016.
 59. Marcomini A., and Giger W., *Behaviour of LAS in sewage treatment*, Tenside Surfactants detergents 25, 1988, 226-229
 60. Marcomini A., Capri S., Giger W., *Determination of linear alkylbenzene sulfonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in wastewater by high performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsila*, Chromatography 403, 1987, 243-252
 61. Martin C.V. and B.F. Eldridge, *California's experience with mosquitoes in aquatic wastewater treatment systems*. In: D.A. Hammer (ed) *Constructed wetlands for wastewater treatment, municipal, industrial, and agricultural*. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1989, 393-398
 62. Martin J.F. & Reddy K.R., *Interaction and spatial distribution of wetland nitrogen processes*, Ecological Modeling 105, 1997, 1–21
 63. Matthijs E., Holt M.S., Kiewiet A., Rijs G.B.J., *Fate of surfactants in activated sludge waste water treatment plants: Outcome of field studies*, Tenside Surfactants detergents, 34, 1997, 238-241.

64. McAvoy D.C., White C.E., Moore B.L., Rapaport R.A., *Chemical fate and transport in a domestic septic system: sorption and transport of anionic and cationic surfactants*, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 13, No 2, 1994, 213-221.
65. McEvoy J. and Giger W., *Accumulation of Linear Alkylbenzenesulphonates in Sewage Sludge*, Naturwissenschaften 72, 1985, 429-431.
66. McLatchey G.P. & Reddy K.R., *Regulation of organic matter decomposition and nutrient release in a wetland soil*, Journal of Environmental Quality 27, 1998, 1268–1274.
67. Meuleman A.F.M., van Logtestijn R., Rijs G. B.J., Verhoeven J.T.A., *Water and mass budgets of a vertical-flow constructed wetland used for wastewater treatment*, Ecological Engineering 20, 2003, 31-44
68. Mitsch, W.J. and Gosselink J.G., *Wetlands*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1993
69. Moreno A., Ferrer J., Berna J.L., *Biodegradability of LAS in a Sewer System*, Tenside Surfactants detergents, 27, 1990, 312-315.
70. OI Analytical, *Model 700 TOC Analyzer, Operator's Manual*, 1989
71. Perales G.A., Manzano M.A., Sales D., Quiroga J.A., *Biodegradation kinetics of LAS in river water*, International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 43, 1999a, 155-160.
72. Perales G.A., Manzano M.A., Sales D., Quiroga J.A., *Linear Alkylbenzene Sulphonates: Biodegradability and Isomeric composition*, Bulletin Environmental Contam. Toxicol., Vol. 63, 1999b, 94-100
73. Pinney M. L., Westerhoff P.K., Bakerm L., *Transformations in dissolved organic carbon through constructed wetlands*, Water research Vol. 34, No. 6, 2000, 1897 –1911.
74. Prats D., Ruiz F., Vazquez B., Zarzo D., Berna J.L., Moreno A., *LAS Homologue distribution shift during wastewater treatment and composting: Ecological implications*, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 12, 1993, 1599-1608.
75. Rapaport R.A. & Eckhoff W.S., *Monitoring Linear Alkylbenzene Sulphonate in the environment*, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 9, 1990, 1245-1257.
76. Reddy K.R., Khaleel R., Overcash M.R., Westerman P.W., *A non point source model for land areas receiving animal wastes. Mineralization of organic nitrogen*, Trans. ASAE, 1979, 863-876
77. Reddy, K.R., Rao, P.S.C., Jessup, R.E., *Transformation and transport of ammonium nitrogen in a flooded organic soil*. Ecological Modeling 51, 1990, 205_/216.
78. Reed S.C., Crites R.W., Middlebrooks E.J., *Natural systems for waste management and treatment*, 2nd edition, McGraw Hill, New York, 1995.
79. Reiser R., Toljande H.O., Giger W., *Determination of Alkylbenzene Sulphonates in recent sediments by Gas Chromatography – Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry, Vol. 54, 171-177.

-
80. Russell R.C., *Constructed wetlands and mosquitoes: health hazards and management options- An Australian perspective*, Ecological Engineering 12, 1999, 107–124.
 81. Schöberl P., Bock K.J., Huber L., *Ökologisch relevante Daten von Tensiden in Wasch und Reinigungsmitteln*, Tenside Surfactants detergents, 25, 1988, 86-98.
 82. Schöberl P., Klotz H., Spilker R., Nitschke L., *LAS Monitoring*, Tenside Surfactants detergents, 31, 1994, 243-252.
 83. Schröder F.R., Schmitt M., Reichensperger U., *Effect of wastewater treatment technology on the elimination of anionic surfactants*, Waste Management, Vol. 19, 1999, 125-131.
 84. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley and sons, 1993.
 85. Scott M.J. and Jones M.N., *The biodegradation of surfactants in the environment*, Biochimica and Biophysica Acta 1508, 2000, 235-251
 86. Scullion S.D., Clench M.R., Cooke M., Ashcroft A.E., *Determination of surfactants in surface water by solid phase extraction, liquid chromatography and liquid chromatography – mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, Vol. 733, 1996, 207-216
 87. Tanner C.C., Clayton J.S., Upsdell M.P., *Effect of loading rate and planting on treatment of dairy farm wastewaters in constructed wetlands--II. Removal of nitrogen and phosphorus*, Water research Vol. 29, No. 1, 1995, 27 –34.
 88. Tanner C.C., *Plants for constructed wetland treatment systems – A comparison of the growth and nutrient uptake of eight emergent species*, Ecological Engineering 7, 1996, 59–83.
 89. Terzic S., Hrsak D., Ahel M., *Primary biodegradation kinetics of Linear Alkylbenzene Sulphonates*, Water Research 26, 1992, 585-591.
 90. Thomas R., Freeman C., Rehman N., Fox K., *Removal of Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS) in Constructed Wetlands*, In: J. Vymazal (ed) Wetlands-nutrients, metals and mass cycling, Leiden - Netherlands, Bachhuys Publishers, 2003, 35-37.
 91. Toet S., Verhoeven J.T.A., Whigham D.F., *A treatment wetland used for polishing tertiary effluent from a sewage treatment plant: performance and processes*, IWA Specialist Group on the use of macrophytes in water pollution control, Newsletter No. 28, 2004, 11-15
 92. Tolls J., Haller m., Seinen W., Sijm D.T.H.M., *LAS Bioconcentration: Tissue distribution and effect of hardness-Implications for processes*, Environmental Science & Technology, Vol. 34, 2000, 304-310.
 93. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), *Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewater*, EPA /625/R-99-010, Cincinnati, Ohio, USA, 1999.

-
94. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), *Environmental planning for small communities; A guide for local decision makers*. EPA 625/R-94/009, September 1994, Table 5-3
 95. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), *Free water surface wetlands for wastewater treatment: A technology assessment*, EPA 832/R-99-002, Office of Water, Washington DC, USA, 1999,
 96. Verge C., Moreno A., Bravo J., Berna J.L., *Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS)*, Chemosphere, Vol. 44, 2001, 1749-1757.
 97. Verhoeven J.T.A. & Meuleman A.F.M., *Wetlands for wastewater treatment: Opportunities and limitations*, Ecological Engineering 12, 1999, 5–12
 98. Vymazal J., *The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic: 10 years experience*, Ecological Engineering 18, 2002, 633–646
 99. Vymazal, J., *Nitrogen removal in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow can we determine the key process?* In: Vymazal, J. (Ed.), *Nutrient Cycling and Retention in Natural and Constructed Wetlands*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 1999, 1–17.
 100. Water Pollution Control Federation (WPCF), *Natural Systems for Wastewater Treatment manual of Practice FD-16*, Alexandria VA, 1990
 101. Waters J. & Feijtel T.C.J., *AIS/CESIO Environmental surfactant monitoring programme: Outcome of five national pilot studies on Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS)*, Chemosphere, Vol. 30, No 10, 1995, 1939-1956.
 102. Weber W.J., McGinley P.M., Katz L.E., *Review paper: Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport*, Water resources 25, 1991, 499-528
 103. Weier, K.L., Doran, J.W., Power, J.F., Walters, D.T., *Denitrification and the dinitrogen: nitrous oxide ratio as affected by soil water, available carbon, and nitrate*, Soil Sci. Soc. Am. Journal 57, 1993, 66–72.
 104. Westall J., Chen H., Zhang W., Brownawell B., *Sorption of Linear Alkylbenzene Sulphonates on sediment materials*, Environmental Science and Technology 33, 1999, 3110-3118
 105. Αγγελάκης Α. & Τχοβανόγλου Γ., *Υγρά Απόβλητα, Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και Ανάκτηση, Επαναχρησιμοποίηση και διάθεση Εκροών*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1995
 106. Διεθνής Υπηρεσία υδάτων, *Οδηγός εκτατικών διαδικασιών καθαρισμού ακαθάρτων υδάτων*, Υπηρεσία εκδόσεων της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, Luxembourg, 2001

-
107. Ζάρμπας Π., *Μελέτη της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης οργανικού αζώτου στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου*, Διατριβή Διπλώματος Ειδίκευσης, Χημικό Τμήμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2003, 31-32.
108. Ζέρβας Δ., *Μελέτη του γίνεσθαι των Γραμμικών Αλκυλοβενζοσουλφονικών Αλάτων (LAS), σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων μέσω μετρήσεων πεδίου και μαθηματικών προσομοιώσεων*, Διατριβή Διπλώματος Ειδίκευσης, Χημικό Τμήμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2004.
109. Καμπιώτη Α., *Μελέτη της επίδρασης των οργανικών προπομπών στο σχηματισμό των παραπροϊόντων απολύμανσης των υδάτων*, Διδακτορική Διατριβή. Χημικό Τμήμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2000.
110. Κουτσάκη Ο., *Καταγραφή και μελέτη μεταβολής φυσικοχημικών παραγόντων και μακροσπόνδυλων σε σχέση με το χρόνο και το χώρο στη Φραγμολίμνη Μπραμιανών Λασιθίου*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χημικό Τμήμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2001, 30-31.
111. Λυμπεράτος Γ., *Μηχανική Υγρών Αποβλήτων*, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1998:
112. Μαρκαντωνάτος Γρ., *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων*, Αθήνα, 1990
113. Μαρκουλάκης Ν., *Μελέτη των εκπομπών και των παραγόντων που καθορίζουν την παρουσία των γραμμικών Αλκυλοβενζοσουλφονικών επιφανειοδραστικών στην ατμόσφαιρα παράκτιων περιοχών*, Διατριβή Διπλώματος Ειδίκευσης, Χημικό Τμήμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2004.
114. Ο.ΑΝ.Α.Κ (Οργανισμός Ανάπτυξης Ανατολικής Κρήτης). *Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων στην Πόμπια*, Ηράκλειο, 1997.
115. Πάντελη Π., *Μελέτη του γίνεσθαι των ανιονικών επιφανειοδραστικών (γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων), στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και στο θαλάσσιο περιβάλλον*, Διατριβή Διπλώματος Ειδίκευσης, Χημικό Τμήμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2003.
116. Παπαιωάννου Δημήτρης, *Εισαγωγή στην επιστήμη του Περιβάλλοντος*, Αθήνα, 1991
117. Χατζηγιωάννου Π.Θ. – Κούπαρη, *Ενόργανη Ανάλυση*, Αθήνα 1997, 393-397

6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**6.1 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι - ΠΙΝΑΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ**

Πίνακας 27: Δειγματοληψίες για LAS

| A/A δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------|---|
| 1 | 001 | 11 Μαΐου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 2 | 009 | 11 Μαΐου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 3 | 013 | 11 Μαΐου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 4 | 101 | 19 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 5 | 109 | 19 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 6 | 113 | 19 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 7 | 117 | 19 Αυγούστου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 8 | 201 | 21 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 9 | 205 | 21 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 10 | 209 | 21 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 11 | 213 | 21 Αυγούστου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 12 | 301 | 27 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 13 | 305 | 27 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |

| Πίνακας 27(συνέχεια): Δειγματοληψίες για LAS | | | | |
|---|--------------------------|----------------------------------|------------------------|---|
| A/A δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
| 14 | 309 | 27 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 15 | 313 | 27 Αυγούστου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 16 | 401 | 29 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 17 | 405 | 29 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 18 | 409 | 29 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 19 | 413 | 29 Αυγούστου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 20 | 501 | 13 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 21 | 505 | 13 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 22 | 509 | 13 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 23 | 513 | 13 Οκτωβρίου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 24 | 601 | 16 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 25 | 605 | 16 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 26 | 609 | 16 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 27 | 613 | 16 Οκτωβρίου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |

| Πίνακας 27(συνέχεια): Δειγματοληψίες για LAS | | | | |
|---|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|
| A/A δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
| 28 | 701 | 23 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 29 | 705 | 23 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 30 | 709 | 23 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 31 | 713 | 23 Οκτωβρίου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 32 | 801 | 26 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 33 | 805 | 26 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 1000 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 34 | 809 | 26 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 35 | 813 | 26 Οκτωβρίου 03 | Raw | 250 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 36 | Στερεά | 16 Δεκεμβρίου 03 | Καθιζάνοντα στερεά | Περίπου 500 ml δείγματος 119 ημερών |
| 37 | Χώμα | 16 Δεκεμβρίου 03 | Χώμα α' λεκάνης | Σύνθετο δείγμα όγκου περίπου 500 ml |
| 38 | Ρίζες | 16 Δεκεμβρίου 03 | Ρίζες φυτών α' λεκάνης | Σύνθετο δείγμα από 15 φυτά |
| 39 | βλαστοί - φύλλα | 16 Δεκεμβρίου 03 | Βλαστοί – φύλλα φυτών α' λεκάνης | Σύνθετο δείγμα από 15 φυτά |

Πίνακας 28: Δειγματοληψίες για TOC και COD

| A/A δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
|---------------|-------------------|---------------------------|-----------------|--|
| 40 | 102 | 19 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 41 | 110 | 19 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 42 | 114 | 19 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 43 | 118 | 19 Αυγούστου 03 | Raw | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 44 | 202 | 21 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 45 | 206 | 21 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 46 | 210 | 21 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 47 | 214 | 21 Αυγούστου 03 | Raw | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 48 | 302 | 27 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 49 | 306 | 27 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 50 | 310 | 27 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 51 | 314 | 27 Αυγούστου 03 | Raw | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 52 | 402 | 29 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 53 | 406 | 29 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |

| Πίνακας 28(συνέχεια): Δειγματοληψίες για TOC και COD | | | | |
|---|--------------------------|----------------------------------|------------------------|--|
| A/A δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
| 54 | 410 | 29 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 55 | 414 | 29 Αυγούστου 03 | Raw | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 56 | 502 | 13 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 57 | 506 | 13 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 58 | 510 | 13 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 59 | 514 | 13 Οκτωβρίου 03 | Raw | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 60 | 602 | 16 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 61 | 606 | 16 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 62 | 610 | 16 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 63 | 614 | 16 Οκτωβρίου 03 | Raw | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 64 | 702 | 23 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 65 | 706 | 23 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 66 | 710 | 23 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 67 | 714 | 23 Οκτωβρίου 03 | Raw | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |

| Πίνακας 28(συνέχεια): Δειγματοληψίες για TOC και COD | | | | |
|---|--------------------------|----------------------------------|------------------------|--|
| A/A δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
| 68 | 802 | 26 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 69 | 806 | 26 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 70 | 810 | 26 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 71 | 814 | 26 Οκτωβρίου 03 | Raw | 100 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 72 | Blank 1 | 29 Αυγούστου 03 | Νερό Nanopure | 100 ml, νερό Nanopure |
| 73 | Blank 2 | 29 Αυγούστου 03 | Νερό Nanopure | 100 ml, νερό Nanopure |

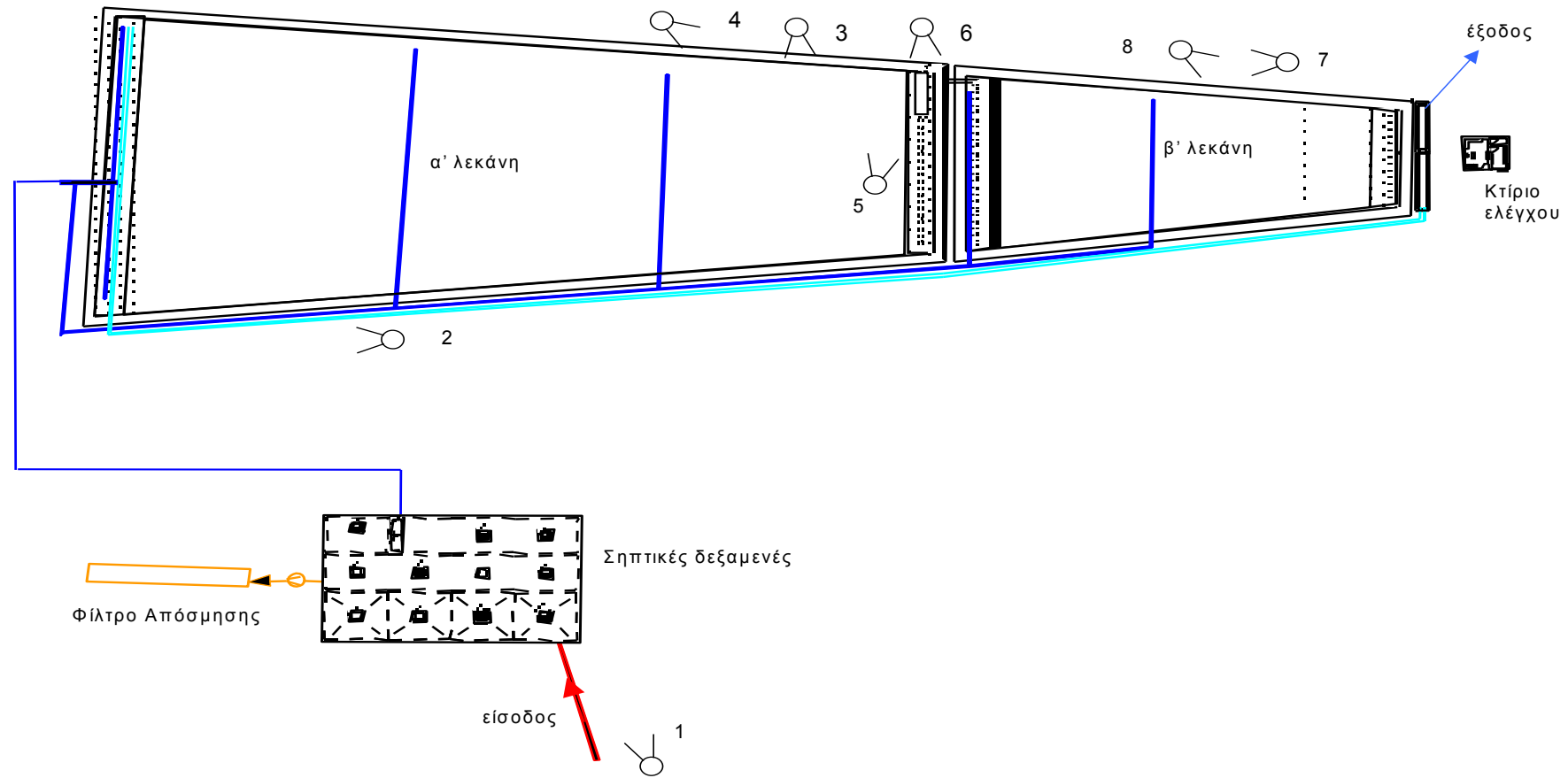
Πίνακας 29 Δειγματοληψίες για ιόντα

| Α/Α δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
|---------------|-------------------|---------------------------|-----------------|---|
| 74 | 103 | 19 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 75 | 111 | 19 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 76 | 115 | 19 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 77 | 119 | 19 Αυγούστου 03 | Raw | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 78 | 203 | 21 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 79 | 207 | 21 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 80 | 211 | 21 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 81 | 215 | 21 Αυγούστου 03 | Raw | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 82 | 303 | 27 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 83 | 307 | 27 Αυγούστου 03 | α' λεκάνη | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 84 | 311 | 27 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 85 | 315 | 27 Αυγούστου 03 | Raw | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 86 | 403 | 29 Αυγούστου 03 | Εξερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 88 | 411 | 29 Αυγούστου 03 | Εισερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |

| Πίνακας 29(συνέχεια): Δειγματοληψίες για ιόντα | | | | |
|---|--------------------------|----------------------------------|------------------------|---|
| A/A δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
| 89 | 415 | 29 Αυγούστου 03 | Raw | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 90 | 503 | 13 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 91 | 507 | 13 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 92 | 511 | 13 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 93 | 515 | 13 Οκτωβρίου 03 | Raw | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 94 | 603 | 16 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 95 | 607 | 16 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 96 | 611 | 16 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 97 | 615 | 16 Οκτωβρίου 03 | Raw | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 98 | 703 | 23 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 99 | 707 | 23 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 100 | 711 | 23 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 101 | 715 | 23 Οκτωβρίου 03 | Raw | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 102 | 803 | 26 Οκτωβρίου 03 | Εξερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |

| Πίνακας 29(συνέχεια): Δειγματοληψίες για ιόντα | | | | |
|---|--------------------------|----------------------------------|------------------------|---|
| A/A δείγματος | Κωδικός δείγματος | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Είδος δείγματος | Συνθήκες δειγματοληψίας |
| 103 | 807 | 26 Οκτωβρίου 03 | α' λεκάνη | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 104 | 811 | 26 Οκτωβρίου 03 | Εισερχόμενο | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 105 | 815 | 26 Οκτωβρίου 03 | Raw | 40 ml, 4ωρου, σύνθετου δείγματος, συνολικού όγκου 5lt |
| 106 | Blank 3 | 29 Αυγούστου 03 | Ιόντα | 20 ml, τεχνητό δείγμα |
| 107 | Blank 4 | 29 Αυγούστου 03 | Ιόντα | 20 ml, τεχνητό δείγμα |

6.2 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ - ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ



Σχήμα 33: Σκαρίφημα θέσεων λήψης φωτογραφιών.



Φωτογραφία 1: Οι σηπτικές δεξαμενές στην είσοδο της εγκατάστασης. Σε πρώτο πλάνο το φρεάτιο άφιξης των λυμάτων (δειγματοληψία δειγμάτων «Raw»). Στο βάθος το ανάντη άκρο του υγρότοπου.



Φωτογραφία 2: Παρεία α΄ λεκάνης. Διακρίνονται οι συστάδες των καλαμιών.



Φωτογραφία 3: Κατάντη άκρο α΄ λεκάνης, ζώνη χωρίς βλάστηση.



Φωτογραφία 4: Κατάντη άκρο α΄ λεκάνης, ζώνη χωρίς βλάστηση. Στο βάθος διακρίνεται το φρεάτιο εξόδου της λεκάνης και το ανάχωμα διαχωρισμού της α΄ από τη β΄ λεκάνη.



Φωτογραφία 5: Κατάντη άκρο α΄ λεκάνης - Ανάντη άκρο β΄ λεκάνης. Διακρίνονται τα σκύρα (χοντρά χαλίκια) και στο βάθος το φρεάτιο εξόδου της α΄ λεκάνης.



Φωτογραφία 6: Φρεάτιο εξόδου της α΄ λεκάνης, σωλήνα ρύθμισης βάθους



Φωτογραφία 7: Παρειά β΄ λεκάνης. Διακρίνονται οι συστάδες των καλαμιών και ο περιμετρικός δρόμος.



Φωτογραφία 8: Κατάντη άκρο β΄ λεκάνης, ζώνη χωρίς βλάστηση. Στο βάθος διακρίνεται ο οικίσκος ελέγχου και τα σκύρα του κατάντη αναχώματος της λεκάνης.