

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος»

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ
ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΧΛΩΡΙΩΣΗ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

ΕΛΙΣΑΒΕΤ ΕΜΜ. ΚΟΥΚΟΥΡΑΚΗ

Χημικός

Χανιά, 2002

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Έλεγχος ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος»



ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σχηματισμός και Έλεγχος των Τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση
επεξεργασμένων αστικών λυμάτων



*Η διατριβή υπεβλήθη για τη μερική ικανοποίηση των απαιτήσεων για την απόκτηση
μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης*

ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ: ΕΛΙΣΑΒΕΤ ΕΜΜ. ΚΟΥΚΟΥΡΑΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ

✘ ✘ ✘

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης του Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ωφείλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την ανάθεση της εργασίας αυτής και τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές του κατά την υλοποίησή της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής τον Καθηγητή κ. Νίκο Καλογεράκη και τον Καθηγητή κ. Βασίλη Γκέκα για τις σημαντικές υποδείξεις τους κατά την εξέταση και αξιολόγηση της παρούσας διατριβής.

✘ ✘ ✘

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πειράματα χλωρίωσης έλαβαν χώρα σε επεξεργασμένα αστικά λύματα της πόλης των Χανίων, τα οποία έχουν υποστεί πλήρη και μερική νιτρικοποίηση, και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των τριαλογονομεθανίων καθώς και το δυναμικό σχηματισμού τους. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής του απολυμαντικού με τα λύματα (μέχρι 2 ώρες), της δόσης του χλωρίου (3 επίπεδα), του pH και της θερμοκρασίας στον σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων. Όσον αφορά στον έλεγχο των τριαλογονομεθανίων, έγιναν δοκιμές κροκιδώσης πριν τη χλωρίωση σε δευτεροβάθμια λύματα που είχαν υποστεί πλήρη νιτρικοποίηση, για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των λυμάτων (τριτοβάθμια επεξεργασία). Ως κροκιδωτικό χρησιμοποιήθηκε ένυδρο θειϊκό αργίλιο σε δόσεις που κυμαίνονταν από 0,1mmol Al³⁺/L έως 2,5mmol Al³⁺/L. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τόσο οι συγκεντρώσεις των τριαλογονομεθανίων, όσο και το δυναμικό σχηματισμού τους, ως αποτέλεσμα της χλωρίωσης, είχαν υψηλές τιμές στα δείγματα που είχαν υποστεί νιτρικοποίηση, σε αντιδιαστολή με τις αντίστοιχες των δειγμάτων που είχαν υποστεί μερική νιτρικοποίηση λόγω της αντίδρασης του χλωρίου με την αμμωνία προς σχηματισμό χλωραμινών. Γενικά, οι συγκεντρώσεις των τριαλογονομεθανίων αυξάνονταν, καθώς ο χρόνος επαφής, η δόση χλωρίου και το pH αυξανόταν. Η επίδραση της θερμοκρασίας (από τους 15 στους 25°C) ήταν μικρή. Κατά την εφαρμογή της τεχνικής της κροκιδώσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία, επιτεύχθηκε σημαντική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, μετρούμενο ως DOC και απορρόφηση στα 254nm. Οι συγκεντρώσεις των τριαλογονομεθανίων και τα δυναμικά σχηματισμού τους παρουσίασαν την ίδια τάση: Όσο υψηλότερη ήταν η δόση του κροκιδωτικού, τόσο μικρότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν. Αξιοσημείωτη ήταν η μείωση της συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων (έως 87%) μεταξύ 1,5 και 2mmol Al³⁺/L δόση κροκιδωτικού. Τέλος έγινε προσομοίωση των πειραματικών τιμών του σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων σε όλες τις σειρές πειραμάτων με εμπειρικά εκθετικά μοντέλα. Για την πρόβλεψη της παραγωγής των τριαλογονομεθανίων στα πειράματα απ' ευθείας χλωρίωσης των δευτεροβάθμιων εκροών αναπτύχθηκαν δύο μοντέλα με ανεξάρτητες μεταβλητές το χρόνο επαφής λυμάτων / χλωρίου, τη δόση χλωρίου, το pH, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου. Για το σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση των τριτοβάθμιων εκροών δοκιμάστηκαν μοντέλα με ανεξάρτητη μεταβλητή, εκτός από το χρόνο

επαφής, την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας ή τη συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα ή και συνδυασμό των δύο. Και τα τρία μοντέλα έκαναν σχετικά καλή προσομοίωση των πειραματικών τιμών, εκτός από την περίπτωση των δειγμάτων στα οποία είχαν προστεθεί οι δόσεις 2 και 2,5mM του κροκιδωτικού, όπου η μείωση των τριαλογονομεθανίων ήταν πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της οργανικής ύλης. Μεταξύ των τριών μοντέλων αυτό με ανεξάρτητη μεταβλητή την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας έκανε λίγο καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών τιμών.

THM FORMATION DURING CHLORINATION OF TREATED MUNICIPAL WASTEWATER

Elisavet Koukouraki

Laboratory of Environmental Engineering and Management,

Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece

ABSTRACT

Chlorination batch experiments were conducted in order to estimate the concentration of THMs and their formation potential in nitrified and partially nitrified secondary effluent collected from the Chania Municipal Wastewater Treatment Plant. The role of contact time (up to 2h), chlorine dose (3 levels), pH and temperature on the formation of THMs was evaluated. Secondly, coagulation tests were applied prior to chlorination of the nitrified effluent for removing DOC and thereby controlling the formation of THMs. Alum used as coagulant in doses varied from 0.1mmol Al³⁺/L to 2.5mmol Al³⁺/L. The results showed that THM concentrations measured during chlorination of nitrified effluent, as well as their formation potential, were an order of magnitude higher than the respective concentrations during chlorination of partially nitrified effluent in all chlorine doses, due to the reaction of chlorine with ammonia to form chloramines. In general, THM concentrations increased as contact time, pH and chlorine dose increased. Increase in temperature (from 15 to 25°C) showed a rather limited effect. The removal of organic matter from the nitrified effluent, by coagulation was evaluated by means of DOC measurements, as well as by the absorbance at 254nm. As the coagulant dose was increased, the DOC removal increased and a reduction of the absorbance at 254nm was observed. Both THMs concentrations and THM formation potential showed the same trend: The higher the coagulant dose, the lower the THM formation. Furthermore, a significant difference (up to 87%) in THM concentration was observed between 1.5 and 2 mM coagulant. Modelling of the THM formation during chlorination of secondary and tertiary effluents was made by means of empirical exponential models. For the chlorination of secondary effluents, contact time, chlorine dose, pH, temperature and ammonia nitrogen concentration were the independent variables, while for the chlorination of tertiary effluents the three models tested were based on either DOC concentration or the ultraviolet absorbance, as well as on a combination of both. The five models fit reasonably well all the experimental data, except for the case of tertiary effluent treated with the 2 and 2.5mM coagulant dose, where the

reduction in organic matter was not as high as the equivalent reduction in THM formation. The use of the ultraviolet absorbance alone as an independent variable in the model provided a slightly better simulation of the measured THM concentrations.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	3
2.1 Η χλωρίωση ως τεχνική απολύμανσης	3
2.2 Χημεία χλωρίου	6
2.2.1 Ιδιότητες	6
2.2.2 Αντιδράσεις με το νερό	6
2.2.3 Αντιδράσεις με ανόργανα ιόντα	8
2.2.4 Αντιδράσεις με αμμωνία	8
2.2.5 Αντιδράσεις με αλογόνα	10
2.2.6 Αντιδράσεις με οργανικές ουσίες	11
2.3 Παραπροϊόντα χλωρίωσης	12
2.3.1 Κατηγορίες οργανικών παραπροϊόντων	12
2.3.2 Τριαλογονομεθάνια	14
2.3.2.1 Χλωροφόρμιο	15
2.3.2.2 Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	16
2.3.2.3 Διβρωμοχλωρομεθάνιο	17
2.3.2.4 Βρωμοφόρμιο	18
2.4. Παραγωγή τριαλογονομεθανίων	20
2.4.1 Μηχανισμοί αντίδρασης σχηματισμού τριαλογονομεθανίων	20
2.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων	24
2.4.2.1 Φυσική Οργανική Ύλη	24
2.4.2.2 Δόση χλωρίου και υπολειμματικό χλώριο	25
2.4.2.3 Χρόνος επαφής	25

2.4.2.4	pH	26
2.4.2.5	Θερμοκρασία και εποχή	26
2.4.2.6	Συγκέντρωση βρωμιόντων	27
2.4.2.6	Συγκέντρωση αμμωνίας	27
2.5	Μοντέλα πρόβλεψης σχηματισμού τριαλογονομεθανίων	28
2.6	Όρια συγκεντρώσεων τριαλογονομεθανίων	34
2.7	Έλεγχος τριαλογονομεθανίων	36
2.7.1	Διεργασίες ελέγχου τριαλογονομεθανίων	36
2.7.1.1	Έλεγχος στην πηγή	36
2.7.1.2	Απομάκρυνση φυσικών πρόδρομων ουσιών	36
2.7.1.3	Εναλλακτικοί τρόποι απολύμανσης	37
2.7.1.4	Στρατηγικές θεραπείας	38
2.7.2	Κροκίδωση	38
2.7.2.1	Εισαγωγή	38
2.7.2.2	Κροκίδωση χουμικών ουσιών με alum	39
2.7.2.3	Ενισχυμένη κροκίδωση	43
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	45
3.1	Υλικά	45
3.1.1	Δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής	45
3.1.2	Συνθετικό δείγμα	46
3.1.3	Απολυμαντικό μέσο	46
3.2	Εκτέλεση πειραμάτων	47
3.2.1	Περιγραφή πειραμάτων χλωρίωσης	47
3.2.2	Πειράματα μελέτης της αντίδρασης σχηματισμού τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση επεξεργασμένων λυμάτων	48
3.2.3	Δοκιμές κροκίδωσης	49
3.2.4	Δυναμικό σχηματισμού τριαλογονομεθανίων	50
3.3	Αναλυτικές μέθοδοι	51
3.3.1	Μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου	51

3.3.2 Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου	51
3.3.3 Μέτρηση DOC	51
3.3.4 Μέτρηση απορρόφησης στα 254nm	52
3.3.5 Ανάλυση τριαλογονομεθανίων	52
3.3.6 Ανάλυση ιόντων βρωμίου	55
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	57
4.1 Αποτελέσματα απευθείας χλωρίωσης	57
4.1.1 Επίδραση νιτρικοποίησης και δόσης χλωρίου	57
4.1.2 Επίδραση pH	66
4.1.3 Επίδραση θερμοκρασίας	69
4.1.4 Δυναμικό σχηματισμού τριαλογονομεθανίων	72
4.2 Αποτελέσματα χλωρίωσης μετά από δοκιμές κροκίδωσης	73
4.2.1 Αποτελέσματα DOC και UV απορρόφησης	73
4.2.2 Αποτελέσματα παραγωγής τριαλογονομεθανίων	75
4.3 Άλλα παραπροϊόντα της χλωρίωσης που ανιχνεύτηκαν	83
4.4 Ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης	84
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	93
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	95
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	96
8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	104

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως απολύμανση ορίζεται η διεργασία καταστροφής ή αδρανοποίησης των παθογόνων μικροοργανισμών και δεν πρέπει να συγχέεται με την αποστείρωση, η οποία αναφέρεται στην καταστροφή όλων των ζώντων ειδών σ' ένα μέσο. Η απολύμανση, και συγκεκριμένα η χλωρίωση, εφαρμόστηκε πρώτη φορά στα μέσα του 19^{ου} αιώνα για την προστασία του πόσιμου νερού από ασθένειες, που οφείλονταν στους παθογόνους μικροοργανισμούς και μεταδίδονταν μέσω του νερού (υδατογενείς), οι οποίες για αιώνες πριν αποτελούσαν μάλιστα της ανθρωπότητας.

Αν και η φύση έχει προβλέψει τη μείωση των παθογόνων που περιέχονται στα απόβλητα με την αραιώσή τους με την πάροδο του χρόνου, στις μέρες μας οι τεράστιοι όγκοι αποβλήτων που καθημερινά διατίθενται και ο μεγάλος αριθμός χώρων διάθεσης αποβλήτων καθιστούν τη φυσική μείωση των παθογόνων μη ικανοποιητική για την προστασία της δημόσιας υγείας. Επίσης η επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων, η οποία πλέον επιβάλλεται στην εποχή μας, αφού αποτελεί τη μοναδική αντιμετώπιση της αυξημένης ζήτησης σε νερό, αυξάνει την ανθρώπινη έκθεση στους μικροοργανισμούς των λυμάτων. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί μπορεί να μολύνουν τους υδάτινους αποδέκτες, όταν τα απόβλητα εισέρχονται σ' αυτούς χωρίς να έχουν απολυμανθεί ή η απολύμανσή τους είναι ανεπαρκής, με αποτέλεσμα τη μετάδοση υδατογενών ασθενειών κατά τη δημόσια χρήση των λυμάτων π.χ. για αρδευτικούς σκοπούς, κολύμβηση ή ακόμα και για καλλιέργειες θαλασσινών ή ψάρεμα. Επομένως η ανάγκη για απολύμανση, ως στάδιο της επεξεργασίας των αποβλήτων έχει γίνει πλέον επιτακτική, αφού αποτελεί το τελικό φράγμα για την προστασία των υδάτινων αποδεκτών και κατ' επέκταση της δημόσιας υγείας από τους παθογόνους μικροοργανισμούς.

Παρόλο που πολλά απολυμαντικά μέσα είναι διαθέσιμα, η επιλογή του πλέον κατάλληλου είναι δύσκολη λόγω της διαφορετικής ανθεκτικότητας κάθε μικροοργανισμού στα διάφορα μέσα. Στην απολύμανση του πόσιμου νερού τη μεγαλύτερη εφαρμογή από όλες τις τεχνικές έχουν βρει η χλωρίωση, με χρήση διαφόρων ενώσεων του χλωρίου, όπως αέριο χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου, υποχλωριώδες νάτριο κ.ά. και η χρήση όζοντος. Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί κι άλλα χημικά, όπως το βρώμιο, το ιώδιο, ο χαλκός, ο άργυρος, το υπερμαγγανικό, καθώς και διάφορες φυσικές μέθοδοι απολύμανσης όπως η θέρμανση και η υπεριώδης ακτινοβολία (Λέκκας, 1996). Στην περίπτωση των επεξεργασμένων αποβλήτων η

πιο διαδεδομένη τεχνική απολύμανσης είναι η χλωρίωση, αλλά εκτεταμένη έρευνα γίνεται στις μέρες μας για τις εναλλακτικές τεχνικές της οζόνωσης και της χρήσης υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας. Γενικά, οι διάφορες μορφές του χλωρίου θεωρούνται αποτελεσματικές με ικανοποιητικές ταχύτητες μικροβιακής αδρανοποίησης.

Το βασικό πρόβλημα κατά τη χρήση του χλωρίου ως απολυμαντικό μέσο είναι η παραγωγή «επικίνδυνων» οργανικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης (Πίνακας 1 Παράρτημα Α). Τα παραπροϊόντα αυτά δεν συναντώνται στους υπόγειους υδροφορείς, αλλά σχηματίζονται αποκλειστικά κατά την αντίδραση των φυσικών χουμικών ουσιών που βρίσκονται στα νερά με το προστιθέμενο χλώριο. Η σπουδαιότερη κατηγορία (αποτελεί πάνω από το 25% των ολικών παραπροϊόντων) είναι τα τριαλογονομεθάνια. Εκτός από το διβρωμοχλωρομεθάνιο, τα υπόλοιπα τριαλογονομεθάνια (χλωροφόρμιο, βρωμοδιχλωρομεθάνιο και βρωμοφόρμιο) χαρακτηρίζονται από την Αμερικάνικη Εταιρεία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) καθώς και από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) ως «πιθανά καρκινογόνα για τον άνθρωπο», ενώ και οι τέσσερις ουσίες αντιμετωπίζονται από τη νομοθεσία των παραπάνω, καθώς και άλλων παγκόσμιων οργανισμών, ως καρκινογόνα. Έτσι έχουν τεθεί εδώ και χρόνια ανώτατα επιτρεπτά όρια για το σύνολο των ενώσεων αυτών στο πόσιμο νερό, τα οποία στις μέρες μας δεν ξεπερνούν τα 80μg/L, ενώ προσπάθειες γίνονται για ανάπτυξη τεχνολογιών ελέγχου των τριαλογονομεθανίων, οι οποίες εφαρμόζονται πριν το σχηματισμό τους. (Lam et al., 1994).

Ενώ η έρευνα για το σχηματισμό και έλεγχο των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του πόσιμου νερού έχει ολοκληρωθεί, λίγη δουλειά έχει γίνει πάνω στην ύπαρξή τους κατά τη χλωρίωση των επεξεργασμένων λυμάτων. Στην παρούσα εργασία αρχικά έγινε μελέτη του σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων και των παραμέτρων που τον επηρεάζουν κατά τη χλωρίωση στο εργαστήριο βιολογικά επεξεργασμένων αστικών λυμάτων (δευτεροβάθμια λύματα), ενώ στη συνέχεια δοκιμάστηκε η κροκίδωση (τριτοβάθμια επεξεργασία) ως τεχνική ελέγχου των τριαλογονομεθανίων μειώνοντας μ' αυτό τον τρόπο τις πρόδρομες φυσικές χουμικές ουσίες στα λύματα πριν τη χλωρίωσή τους.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

2.1. Η ΧΛΩΡΙΩΣΗ ΩΣ ΤΕΧΝΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Οι κανονισμοί για την επαναχρησιμοποίηση αποβλήτων καθώς και για την εναπόθεσή τους επιτάσσουν τη χρήση κάποιας τεχνικής απολύμανσης με σκοπό τη δραστική μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών.

Γενικά η βιοκτόνος δράση των απολυμαντικών εκφράζεται από τη σχέση (WEF, 1996)

$$- dN / dt = k N \quad (2.1)$$

όπου

dN / dt η ταχύτητα μείωσης του μικροβιακού πλυθισμού

N ο αριθμός των ζωντανών μικροοργανισμών σε χρόνο t

k σταθερά ταχύτητας καταστροφής των μικροοργανισμών, (χρόνος⁻¹).

και εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του απολυμαντικού, το είδος των μ/ο, το χρόνο επαφής, το pH, τη θερμοκρασία, τη θολότητα και την αρχική απαίτηση οξειδωτικού.

Η λύση της παραπάνω σχέσης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ($N_t = N_0 e^{-kt}$) και είναι γνωστή ως νόμος του Chick.

Οι τεχνικές απολύμανσης διακρίνονται σε φυσικές και χημικές και μπορεί να είναι από απλή εφαρμογή φωτός ή θέρμανσης μέχρι την προσθήκη οξειδωτικών ουσιών ή επιφανειακά ενεργών χημικών.

Η πιο απλή σε εφαρμογή τεχνική απολύμανσης είναι η θέρμανση, αφού οι ανθεκτικοί στο βράσιμο μικροοργανισμοί δεν προκαλούν υδατογενείς ασθένειες. Αν και για το πόσιμο νερό η θέρμανση αποτελεί μία ασφαλή και αποτελεσματική τεχνική, στην απολύμανση αποβλήτων το κόστος είναι τεράστιο και δεν μπορεί να εφαρμοσθεί με ευκολία. Το φως του ήλιου είναι επίσης φυσικό απολυμαντικό και η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας έχει εφαρμοσθεί στην απολύμανση αποβλήτων. Συγκεκριμένα, ο κύριος μηχανισμός αδρανοποίησης μικροοργανισμών κατά τη χρήση UV ακτινοβολίας είναι η άμεση καταστροφή των

νουκλειϊκών οξέων στα κύτταρα, καθώς η ακτινοβολία προσροφάται από το γενετικό υλικό τους. Οι οξειδωτικές ουσίες που συνήθως χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν τα αλογόνα (χλώριο, βρώμιο και ιώδιο), το όζον, το υπερμαγγανικό κάλιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, τα υποχλωριώδη άλατα του νατρίου και ασβεστίου και το διοξείδιο του χλωρίου. Οι ενώσεις αυτές είναι αποτελεσματικά απολυμαντικά μέσα εφόσον προστίθενται στην κατάλληλη δόση και για τον κατάλληλο χρόνο επαφής με το νερό ή τα απόβλητα. Από τα παραπάνω το πιο διαδεδομένο μέσο είναι το χλώριο, στην αέρια μορφή του ή ως υποχλωριώδες νάτριο, αν και τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει στραφεί στη χρήση του όζοντος, ιδιαίτερα για το πόσιμο νερό. Το όζον είναι άμεσα αποτελεσματικό καταστρέφοντας το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών, αλλά δεν αποτελεί το ιδανικό απολυμαντικό μέσο καθώς αυτοδιασπάται γρήγορα μη παρέχοντας απολυμαντική προστασία μέσα στο δίκτυο. Το χλώριο δρα στην κυτταρική λειτουργία καταστρέφοντας τα νουκλειϊκά οξέα προκαλώντας μέχρι και μεταλλάξεις (WPCF, 1984).

Οι διάφορες μορφές του χλωρίου (υποχλωριώδη ιόντα, υποχλωριώδες οξύ και χλωραμίνες) δεν έχουν όλες την ίδια απολυμαντική αξία. Πιο δραστική μορφή θεωρείται το υποχλωριώδες οξύ, ενώ η απολυμαντική αξία των χλωραμινών, ιδιαίτερα των οργανικών, είναι πιο περιορισμένη. Γενικά έχει αποδειχθεί ότι το κάθε είδος χλωρίου μπορεί να είναι αποτελεσματικό σε διαφορετικά παθογόνα. Για παράδειγμα, ενώ το χλώριο όταν προστεθεί σε νερά/λύματα σε επαρκή ποσότητα μπορεί να είναι αποτελεσματικό ως προς το πρωτόζωο *Giardia*, δεν ισχύει το ίδιο για την παρασιτική κύστη *Cryptosporidium*, όπου ακόμα και σε συγκέντρωση 80ppm ο απαιτούμενος χρόνος επαφής για αδρανοποίηση 90% *Cryptosporidium* ήταν 90 λεπτά. Αντίθετα η ίδια αδρανοποίηση μπορούσε να επιτευχθεί σε μία ώρα χρόνο επαφής με μόλις 1,3ppm δόση διοξειδίου του χλωρίου (Korich et al., 1990).

Όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα της χλωρίωσης, οι λειτουργικές παράμετροι που ενδιαφέρουν είναι ο χρόνος επαφής και η δόση. Αν και ο χρόνος επαφής του απολυμαντικού μέσου με τα νερά/λύματα προσδιορίζεται εύκολα, ο υπολογισμός της δόσης πρέπει να γίνεται με προσοχή, ώστε να μη συγχέεται με το «υπόλειμμα», ιδιαίτερα κατά την απολύμανση των αποβλήτων. Από την προστιθέμενη δόση χλωρίου ένα μέρος καταναλώνεται άμεσα σε αντιδράσεις με αναγωγικά μέσα που υπάρχουν στα απόβλητα (η ποσότητα αυτή ορίζεται ως *απαίτηση σε χλώριο*) και το υπόλοιπο είναι διαθέσιμο για απολυμαντικούς σκοπούς, γνωστό ως *υπολειμματικό χλώριο*. Η απαίτηση σε χλώριο εξαρτάται από τη φύση των αποβλήτων, τη δόση χλωρίου, το pH, το χρόνο επαφής των λυμάτων με το χλώριο και τη θερμοκρασία. Έτσι για την απολυμαντική δράση, εκτός από τη σχέση (2.1), έχουν αναπτυχθεί κινητικές εκφράσεις

που βασίζονται στην ποσότητα του απολυμαντικού και συγκεκριμένα στο υπόλειμμα και όχι στην προστιθέμενη δόση χλωρίου, όπως:

$$\text{Θάνατος M/O} \sim C^n \times t \quad (n>0) \quad (2.2)$$

Όπου C : η συγκέντρωση του απολυμαντικού (υπόλειμμα)

t : ο χρόνος επαφής

n : η τάξη της αντίδρασης

Όπως φαίνεται για μεγάλους χρόνους επαφής μία μικρή συγκέντρωση απολυμαντικού είναι επαρκής, ενώ μικροί χρόνοι επαφής απαιτούν υψηλές συγκεντρώσεις ώστε οι θάνατοι των μικροοργανισμών να είναι ισοδύναμοι (Sawyer at al., 1994).

Στην πράξη υπολογίζεται η προστιθέμενη δόση χλωρίου που θα ικανοποιήσει την απαίτηση σε χλώριο των λυμάτων, προσδιορίζοντας το υπολειμματικό χλώριο μετά από τον επιθυμητό χρόνο επαφής των λυμάτων με το χλώριο και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην τοξική δράση των χλωριωμένων εκροών. Το υπολειμματικό χλώριο θεωρείται τοξικό για τα ψάρια και άλλους υδάτινους οργανισμούς σε συγκεντρώσεις ακόμα και κάτω από 0,02mg/L. Για το λόγο αυτό μετά τη χλωρίωση για την ασφαλή διάθεση των αποβλήτων απαιτείται κάποια τεχνική απομάκρυνσης του υπολειμματικού χλωρίου, γνωστή ως *αποχλωρίωση*. Η αποχλωρίωση επιτυγχάνεται με την προσθήκη θειωδών αλάτων ή διοξειδίου του θείου, με προσθήκη κοκκώδους ή σε σκόνη ενεργού άνθρακα ή ακόμα και με απλή αποθήκευση των χλωριωμένων εκροών πριν την τελική τους εναπόθεση (WEF, 1996).

2.2. ΧΗΜΕΙΑ ΧΛΩΡΙΟΥ

2.2.1 Ιδιότητες

Το χλώριο κατά την απολύμανση των αποβλήτων χρησιμοποιείται ως μοριακό χλώριο σε αέρια μορφή (Cl_2) ή ως υποχλωριώδες ανιόν είτε σε υγρή μορφή το άλας του με νάτριο (NaOCl) είτε σε στερεή το άλας του με ασβέστιο (Ca(OCl)_2).

Το αέριο χλώριο έχει ανοιχτό πράσινο χρώμα, έντονη οσμή και χαρακτηρίζεται ως τοξικό. Επιφέρει υψηλού βαθμού ερεθισμούς στο δέρμα, στις μυϊκές μεμβράνες και στο αναπνευστικό σύστημα και καθίσταται επικίνδυνο για την υγεία σε συγκεντρώσεις 30ppm. Τα υποχλωριώδη άλατα είναι πτητικά και ασταθή, αλλά η δράση τους στο δέρμα, μάτια και άλλους ιστούς είναι αναστρέψιμη (WEF, 1996).

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση του υποχλωριώδους νατρίου, το οποίο είναι το πιο διαδεδομένο κατά την απολύμανση αστικών λυμάτων όπου απαιτούνται μεγάλες ποσότητες απολυμαντικού (Sawyer at al., 1994). Όλα τα διαλύματά του είναι ισχυρά οξειδωτικά, αλλά ασταθή, διασπώνται με το χρόνο και παρουσία φωτός. Οι συνήθεις διαθέσιμες στο εμπόριο συγκεντρώσεις του υποχλωριώδους νατρίου κυμαίνονται μεταξύ 5 και 15%, έχει χρώμα υποκίτρινο, χαρακτηριστική οσμή και είναι ισχυρά αλκαλικό και διαβρωτικό.

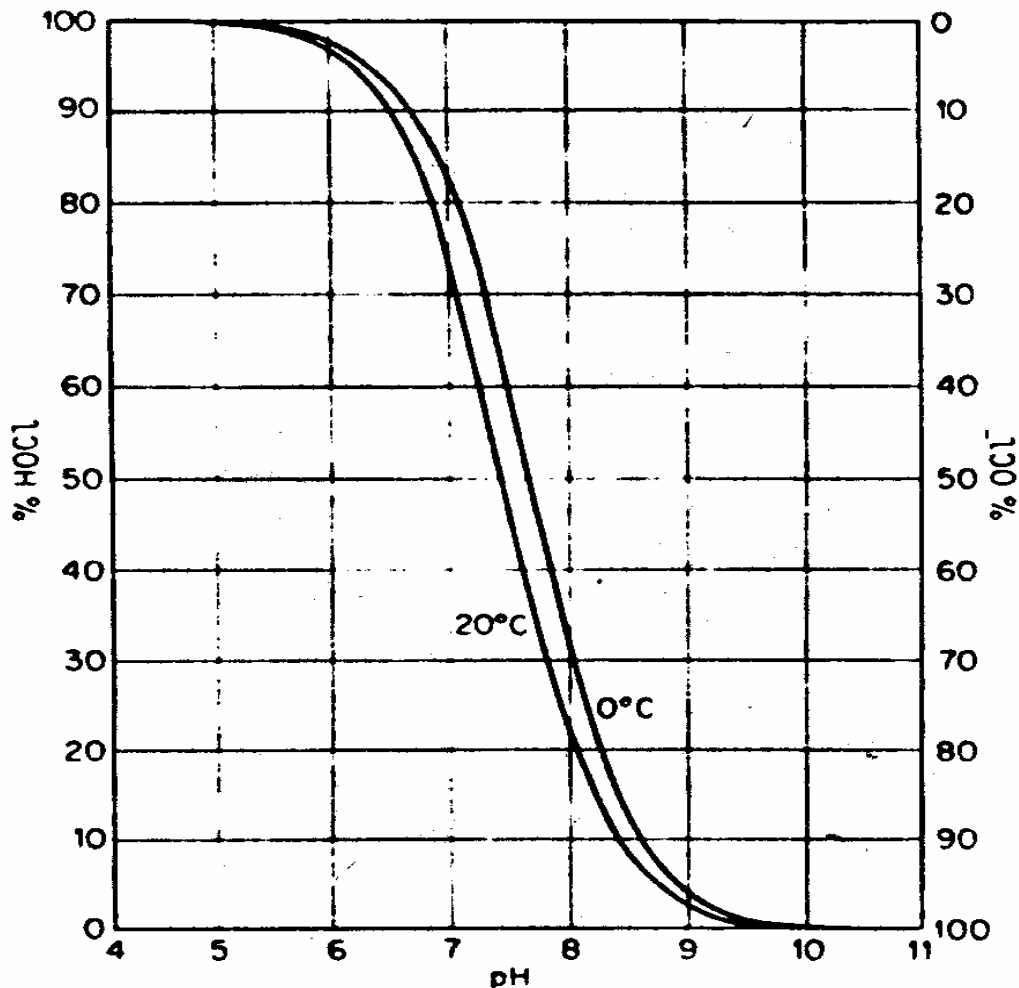
2.2.2 Αντιδράσεις με το νερό

Η προσθήκη του χλωρίου στο νερό/λύματα ακολουθείται από υδρόλυση (εξίσωση 2.3) όταν πρόκειται για το μοριακό, ενώ στην περίπτωση των αλάτων του από διάσταση (εξισώσεις 2.4 και 2.5) και στη συνέχεια το ασθενές υποχλωριώδες οξύ (HOCl) βρίσκεται σε χημική ισορροπία (εξίσωση 2.6) με το υποχλωριώδες ανιόν (OCl^-) (WEF, 1996):



με $\text{pK}_a = 7.537$ στους 25°C

Όπως φαίνεται παραπάνω σε υδατικά διαλύματα τελικά επικρατεί η ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση 2.6 ανεξάρτητα από ποια μορφή χλωρίου χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό. Σημαντική επίδραση στη χημική ισορροπία και τελικά στο ποιο είδος επικρατεί (ιόν ή αδιάστατη μορφή) έχει το pH του διαλύματος. Η κατανομή του υποχλωριώδους οξέος / υποχλωριώδες ανιόν σε σχέση με το pH φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Αναλυτικότερα, η ισορροπία μετατοπίζεται σχεδόν 100% προς το υποχλωριώδες ανιόν σε $\text{pH} > 8,5$ και 100% προς το υποχλωριώδες οξύ σε $\text{pH} < 6$, ενώ σε $\text{pH} = 7,5$ υπάρχει 50% από το κάθε είδος. Γενικά πάνω από $\text{pH} = 7,8$ επικρατεί το υποχλωριώδες ιόν, ενώ κάτω από $\text{pH} = 7$ το υποχλωριώδες οξύ (Stevens et al., 1984). Οι δύο αυτές μορφές χλωρίου, υποχλωριώδες οξύ και υποχλωριώδες ανιόν, αποτελούν το ελεύθερο διαθέσιμο ή ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο, με το υποχλωριώδες οξύ να θεωρείται 150-300 φορές πιο αποτελεσματικό απολυμαντικό από το υποχλωριώδες ανιόν.



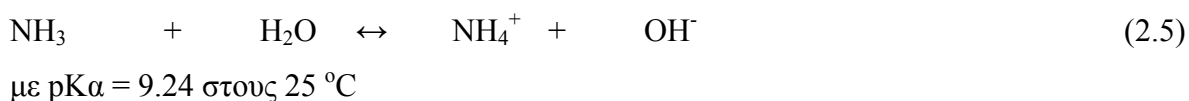
Σχήμα 2.1: Επίδραση του pH στην κατανομή του υποχλωριώδους οξέος και του υποχλωριώδους ανιόντος στο νερό. (Πηγή: Sawyer et al., 1994).

2.2.3 Αντιδράσεις με ανόργανα ιόντα

Τα λύματα περιέχουν ανόργανα ιόντα και ενώσεις όπως Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , H_2S , SO_3^{2-} , τα οποία αντιδρούν άμεσα με μία ποσότητα υποχλωριώδους οξέος και υποχλωριώδους ανιόντος, γνωστή ως απαίτησή τους σε χλώριο. Οι ανόργανες αυτές ουσίες είναι αναγωγικά μέσα και κατά την αντίδρασή τους με το ελεύθερο χλώριο οξειδώνονται σε Fe^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- , S , SO_4^{2-} αντίστοιχα, ενώ τα υποχλωριώδη μετατρέπονται σε ιόντα χλωρίου, Cl^- , προϊόν σταθερό χωρίς καμμία απολυμαντική αξία.

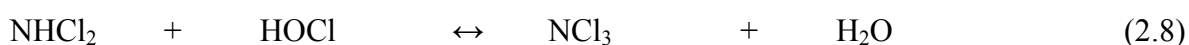
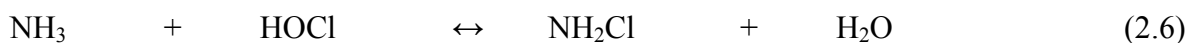
2.2.4 Αντιδράσεις με αμμωνία

Η αμμωνία στα νερά/λύματα βρίσκεται σε ισορροπία με το αμμωνιακό ιόν, σύμφωνα με τη σχέση:

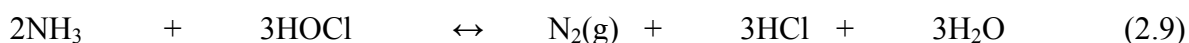


Κύρια πηγή του NH_4^+ στα αστικά λύματα είναι η ουρία (NH_2CONH_2). Μικρότερες ποσότητες μπορούν να προέλθουν από απόβλητα βιομηχανικών μονάδων που καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας ή από λιπάσματα.

Προϊόντα της αντίδρασης της αμμωνίας με το χλώριο είναι τρεις χλωραμίνες – η μονοχλωραμίνη (NH_2Cl), η διχλωραμίνη (NHCl_2) και η τριχλωραμίνη ή τριχλωριούχο άζωτο (NCl_3) - οι οποίες έχουν μικρότερη απολυμαντική δράση από το ελεύθερο χλώριο. Αυτές οι μορφές του χλωρίου είναι γνωστές ως *δεσμευμένο διαθέσιμο ή δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο*. Οι διαδοχικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα φαίνονται παρακάτω (Morris, 1986, Sawyer et al., 1994, WEF, 1996):



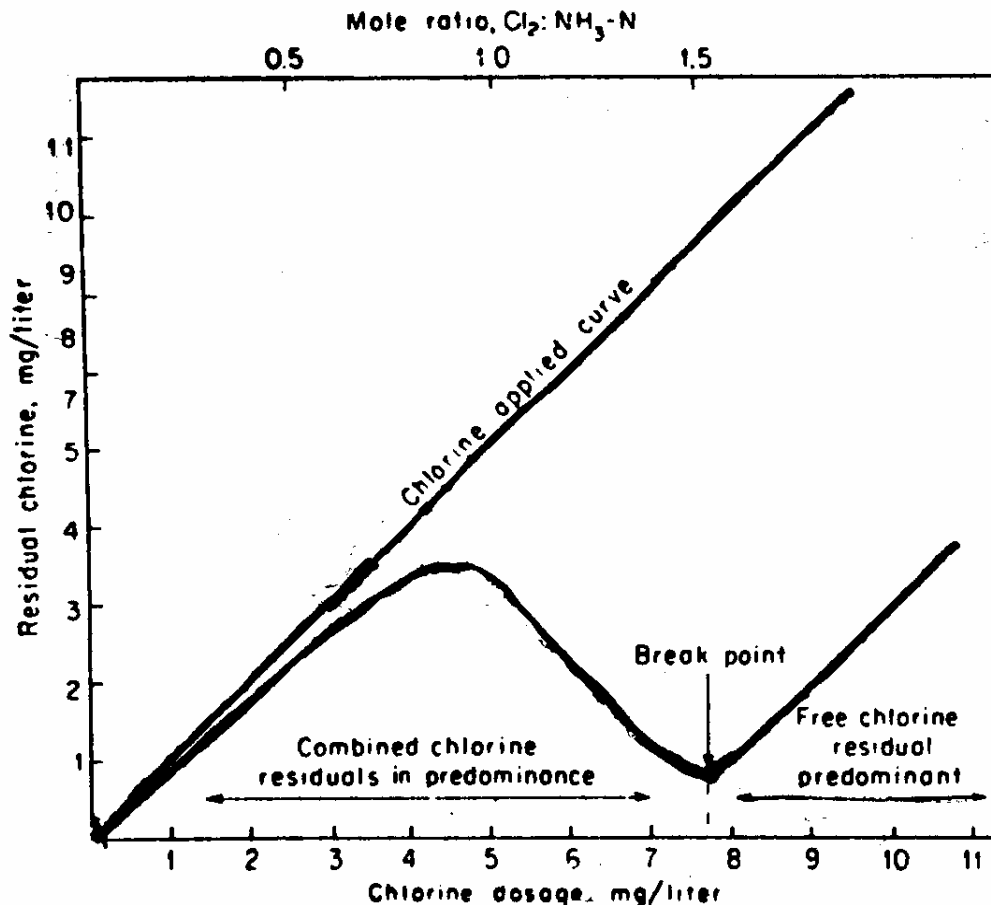
Το υποχλωριώδες οξύ μπορεί επίσης να αντιδράσει με περίσσεια αμμωνίας :



Οι παραπάνω αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα ταυτόχρονα και ανταγωνιστικά. Η συγκέντρωση κάθε προϊόντος εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία, το χρόνο επαφής αμμωνίας και υποχλωριώδους οξέος και τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Γενικά σε τιμές του pH πάνω από 8,5 επικρατεί η μονοχλωραμίνη, μεταξύ 8,5 και 5,5 ανιχνεύονται ταυτόχρονα η μονο- και δι- χλωραμίνη, μεταξύ 5,5 και 4,5 η διχλωραμίνη, ενώ κάτω από 4,4 παράγεται η τριχλωραμίνη (Jafvert and Valentine, 1992). Σημαντικό ρόλο σε νερά/λύματα που περιέχουν αμμωνία παίζει και η αναλογία χλώριο/αμμωνία. Συγκεκριμένα, όταν η τιμή της αναλογίας είναι μέχρι 1, σχηματίζεται η μονο- και δι- χλωραμίνη με τις σχετικές τους συγκεντρώσεις να είναι συνάρτηση του pH. Παραπέρα αύξηση του λόγου χλώριο/αμμωνία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό τριχλωραμίνης (εξίσωση 2.8) ή ακόμα και οξείδωση της αμμωνίας σε άζωτο (εξίσωση 2.9).

Εκτός από τις παραπάνω χλωραμίνες, κατά τη χλωρίωση αποβλήτων ενδέχεται να σχηματισθούν οργανικές χλωραμίνες οι οποίες αποτελούν μέρος του δεσμευμένου υπολειμματικού χλωρίου και δεν έχουν καμμία απολυμαντική αξία. Οι ενώσεις αυτές παράγονται κατά την αντίδραση του υποχλωριώδους οξέος με οργανικές ενώσεις που φέρουν άζωτο (οργανικό άζωτο), όπως αμινοξέα και πρωτεϊνική ύλη (Morris, 1986, WEF, 1996).

Στην πράξη κατά τη χλωρίωση νερών ή λυμάτων με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση αμμωνίας χρησιμοποιείται η καμπύλη υπολειμματικού χλωρίου (Σχήμα 2.2) για να εκτιμηθεί η ποσότητα του προστιθέμενου χλωρίου που απαιτείται, έτσι ώστε να υπάρχει ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο παρουσία αμμωνιακού αζώτου. Κατά τη χλωρίωση νερών/λυμάτων σε pH 6 με 8 οι αντιδράσεις 2.6 – 2.9 ολοκληρώνονται όταν προστίθεται 1,5 γραμμομόριο χλωρίου ανά γραμμομόριο αμμωνιακού αζώτου. Το δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο αρχικά αυξάνεται και εμφανίζει μέγιστη τιμή όταν ο λόγος χλωρίου/αμμωνιακό άζωτο είναι 1:1 (παραγωγή μονο- και δι- χλωραμίνης). Στη συνέχεια, παράγεται τριχλωραμίνη, αλλά λαμβάνει χώρα και η οξείδωση της αμμωνίας σε άζωτο οπότε η τιμή του υπολειμματικού χλωρίου μειώνεται μέχρι ο λόγος χλώριο/αμμωνιακό άζωτο, να γίνει 1,5:1, όπου εκεί αντιστοιχεί η ελάχιστη τιμή υπολειμματικού χλωρίου λόγω της πλήρους οξείδωσης της αμμωνίας σε άζωτο (εξίσωση 2.9). Το τελευταίο σημείο ονομάζεται *σημείο πλήρους οξείδωσης (break point)* και η παραπέρα προσθήκη χλωρίου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ελεύθερου υπολειμματικού χλωρίου. Το σημείο πλήρους οξείδωσης απαιτεί μικρότερη τιμή χλωρίου/αμμωνίας σε χαμηλότερα pH, ενώ σε υψηλότερα pH μεγαλύτερη. Μία άλλη εφαρμογή του έχει αναφερθεί στην απομάκρυνση της αμμωνίας κατά την επεξεργασία αποβλήτων (WEF, 1996).



Σχήμα 2.2: Καμπύλη υπολειμματικού χλωρίου κατά τη χλωρίωση νερών/λυμάτων (Πηγή: Sawyer et al., 1994).

Η παρουσία οργανικού αζώτου επηρεάζει ελάχιστα το σχήμα της παραπάνω καμπύλης εμφανίζοντας μία μικρή ποσότητα δεσμευμένου υπολειμματικού χλωρίου μετά το σημείο πλήρους οξειδωσης που οφείλεται στις οργανικές χλωραμίνες (WEF, 1996).

2.2.5 Αντιδράσεις με αλογόνα

Το υποχλωριώδες οξύ αντιδρά με τα αλογόνα στο νερό. Για παράδειγμα μπορεί να οξειδώσει τα ιόντα βρωμίου σχηματίζοντας υποβρωμιώδες οξύ, το οποίο είναι επίσης ισχυρό απολυμαντικό (Morris, 1986):



Το υποβρωμιώδες οξύ στη συνέχεια αντιδρά με τις οργανικές ουσίες, ακριβώς όπως και το υποχλωριώδες, σχηματίζοντας βρωμοπαράγωγα (Singer, 1994).

2.2.6 Αντιδράσεις με οργανικές ουσίες

Εκτός από τις αντιδράσεις με το οργανικό άζωτο, το υποχλωριώδες οξύ μπορεί να αντιδράσει με πλήθος οργανικών ουσιών που περιέχονται σε νερά/λύματα. Ένα παράδειγμα είναι οι αντιδράσεις του με τις φαινόλες προς σχηματισμό μονο-, δι-, και τρι- χλωροφαινολών, οι οποίες προσδίδουν γεύση και οσμή στα νερά (Sawyer at al., 1994).

Γενικά οι αντιδράσεις του υποχλωριώδους οξέος με τη φυσική οργανική ύλη στα νερά/λύματα δίνουν ποικίλα ανεπιθύμητα οργανικά παραπροϊόντα. Λόγω της ποικίλης σύστασης και ποσότητας της οργανικής ύλης που υπάρχει στα νερά/λύματα, οι μηχανισμοί όλων των αντιδράσεων δεν έχουν προσδιορισθεί πλήρως, ενώ έχουν προταθεί κάποιοι με βάση πειραματικά αποτελέσματα. Η κατηγορία που έχει μελετηθεί περισσότερο είναι τα τριαλογονομεθάνια, τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση τόσο του υποχλωριώδους, όσο και του υποβρωμιώδους οξέος κυρίως με χουμικές ουσίες. Κάποιοι από τους μηχανισμούς τέτοιων αντιδράσεων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία παρουσιάζονται αναλυτικότερα παρακάτω (παράγραφος 2.4.1).

2.3. ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ

2.3.1 Κατηγορίες οργανικών παραπροϊόντων

Η αντίδραση του υπολειμματικού χλωρίου με την περιεχόμενη στα νερά/λύματα οργανική ύλη είναι άμεση και δίνει οργανικά αλογονο-παράγωγα, γνωστά ως παραπροϊόντα της χλωρίωσης. Μέχρι σήμερα έχει ταυτοποιηθεί μόλις το 50% της αλογονωμένης οργανικής ύλης, στα πλαίσια συστηματικών ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί διεθνώς με σκοπό τον προσδιορισμό αυτών των ουσιών κυρίως στο πόσιμο νερό και τη μελέτη της παραγωγής τους (Rook, 1976, Oliver and Lawrence, 1979, Aggazzotti and Predieri, 1986, Krasner et al., 1989, Reckhow and Singer, 1990, Singer, 1994). Αντίθετα για τα αστικά λύματα η έρευνα γι' αυτές τις ενώσεις είναι περιορισμένη (Winstrom et al., 1996).

Τα οργανοαλογονωμένα παράγωγα (ΟΑΠ) της χλωρίωσης γενικά χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα πτητικά και τα μη πτητικά. Τα τριαλογονομεθάνια (ΤΑΜ) αποτελούν την πρώτη κατηγορία των ΟΑΠ που προσδιορίστηκαν αρχικά στο πόσιμο νερό (Rook, 1974, Rook, 1976) και αργότερα στα λύματα και την επικρατέστερη. Γενικότερα υπάγονται στην κατηγορία των πτητικών αλογονωμένων υδρογονανθράκων. Άλλα πτητικά παράγωγα θεωρούνται οι αλογονωμένες αρωματικές ενώσεις, όπως τα χλωροβενζόλια. Στην κατηγορία των μη πτητικών παραγώγων υπάγονται τα αλογονωμένα παράγωγα του οξικού οξέος, τα οποία αποτελούν τη δεύτερη κυρίαρχη ομάδα παραπροϊόντων μετά τα ΤΑΜ. Άλλα μη πτητικά παράγωγα, τα οποία έχουν ανιχνευτεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό, είναι οι αλογονωμένες ενώσεις των φαινολών, κετονών, αλδευδών, του ακετονιτριλίου, καθώς και ενώσεις όπως το χλωροκυάνιο, το βρωμοκυάνιο, η χλωροπικρίνη και η βρωμοπικρίνη.

Μία ταξινόμηση των κυριοτέρων αλογονωμένων ενώσεων που έχει βρεθεί ότι σχηματίζονται κατά τη χλωρίωση (Singer, 1994) φαίνεται παρακάτω:

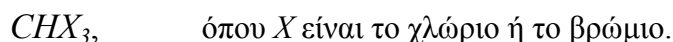
- *Τριαλογονομεθάνια*
 Χλωροφόρμιο
 Βρωμοδιχλωρομεθάνιο
 Διβρωμοχλωρομεθάνιο
 Βρωμοφόρμιο
- *Αλογονωμένα οξικά οξέα*
 Χλωροοξικό οξύ
 Διχλωροοξικό οξύ
 Τριχλωροοξικό οξύ
 Βρωμοοξικό οξύ
 Διβρωμοοξικό οξύ
 Τριβρωμοοξικό οξύ
 Βρωμοχλωροοξικό οξύ
 Βρωμοδιχλωροοξικό οξύ
 Διβρωμοχλωροοξικό οξύ
- *Αλογονωμένα ακετονιτρίλια*
 Διχλωροακετονιτρίλιο
 Τριχλωροακετονιτρίλιο
 Τριβρωμοακετονιτρίλιο
 Βρωμοχλωροακετονιτρίλιο
- *Αλογονωμένες αλδεΐδες*
 Χλωροακεταλδεΐδη
 Διχλωροακεταλδεΐδη
 Τριχλωροακεταλδεΐδη
 Βρωμοακεταλδεΐδη
 Διβρωμοακεταλδεΐδη
 Τριβρωμοακεταλδεΐδη
- *Αλογονωμένες κετόνες*
 1,1 Διχλωροπροπανάνη
 1,3 Διχλωροπροπανάνη
 1,1,1 Τριχλωροπροπανάνη

- *Αλογονωμένες φαινόλες*
2 Χλωροφαινόλη
2,4 Διχλωροφαινόλη
2,4,6 Τριχλωροφαινόλη
- *Αλογονοκυάνια*
Χλωροκυάνιο
Βρωμοκυάνιο
- Χλωροπικρίνη
Βρωμοπικρίνη
- 3-χλωρο-4-(διχλωρομέθυλ)-5-υδροξύ-2(5H)-φουρανόνη

2.3.2 Τριαλογονομεθάνια

Τα τριαλογονομεθάνια ή αλογονωμένα παράγωγα του μεθανίου (TAM) συναντώνται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα παραπροϊόντα της χλωρίωσης σε χλωριωμένα νερά/λύματα. Η παρουσία τους αποτελεί μία ένδειξη για την πιθανή ύπαρξη και άλλων χλωριωμένων οργανικών ενώσεων σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

Πρόκειται για οργανικά μόρια που έχουν προκύψει από το μεθάνιο με αντικατάσταση τριών ατόμων υδρογόνου με άτομα αλογόνων (κυρίως χλωρίου και βρωμίου) σε διάφορους συνδυασμούς. Γενικά περιγράφονται με τον τύπο:



Οι χημικοί τύποι των τεσσάρων τριαλογονομεθανίων φαίνονται παρακάτω:

Χλωροφόρμιο ή Τριχλωρομεθάνιο	$CHCl_3$
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	$CHCl_2Br$
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	$CHClBr_2$
Βρωμοφόρμιο ή Τριβρωμομεθάνιο	$CHBr_3$

Γενικά πρόκειται για ουσίες υγρές, με χαρακτηριστική οσμή και διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες. Χρησιμοποιούνται στη φαρμακευτική, στην πυρόσβεση, ως διαλύτες και ως ενδιάμεσα στην οργανική σύνθεση.

Οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των τριαλογονομεθανίων φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες τριαλογονομεθανίων

Όνομα	Σημείο Βρασμού (°C)	Σημείο Τήξης (°C)	Μοριακό Βάρος	Τάση ατμών (kPa)	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	Κατανομή οκτανόλης/νερού (log Pow)
Χλωροφόρμιο	62	-64	119,38	21 (20 °C)	8000 (20 °C)	1,97
Βρωμο-διχλωρομεθάνιο	90	-57	163,83	6,7 (20 °C)	4700 (25 °C)	1,88
Διβρωμο-χλωρομεθάνιο	119-120	<-20	208,29	2 (10,5 °C)	4400 (25 °C)	2,09
Βρωμοφόρμιο	149	6-7	252,77	0,7 (25 °C)	3190 (30 °C)	2,30

Πηγή: Canadian Water Quality Guidelines (Canadian Council of Resource and Environment Ministers, 1992).

2.3.2.1 Χλωροφόρμιο

Το χλωροφόρμιο ή τριχλωρομεθάνιο ή τριχλωριούχο μεθύλιο είναι υγρό, άχρωμο, με χαρακτηριστική οσμή και γλυκιά γεύση. Χαρακτηρίζεται ως «ενδεχομένως καρκινογόνα ουσία» (κατηγορία B2) μετά την ανάπτυξη διαφόρων τύπων όγκων σε πειράματα με ζώα (βλ. Πίνακα 1 στο Παράρτημα Α).

Χρησιμοποιείται ως διαλύτης στα λάδια, στις βενζίνες και στα εντομοκτόνα, ως μέσο εκχύλισης φαρμάκων, στην παρασκευή πλαστικών, για την παρασκευή του υδροχλωροφθοράνθρακα (HCFC-22) και στους πυροσβεστήρες. Κατά το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο χρησιμοποιήθηκε ως αναισθητικό, χρήση η οποία απαγορεύτηκε το 1976 γιατί μπορεί να επιφέρει μέχρι και το θάνατο λόγω αρρυθμίας της καρδιάς και αναπνευστικών προβλημάτων που προκαλεί (Toxicology Data Network, 2002).

Οι ζώντες οργανισμοί εκτίθενται στο χλωροφόρμιο κυρίως μέσω της τροφής, του πόσιμου νερού και του αέρα. Και στις τρεις αυτές περιπτώσεις η απορρόφησή του από τους οργανισμούς είναι άμεση με τα υψηλότερα επίπεδα να έχουν ανιχνευτεί στο αίμα, στο συκώτι, στα νεφρά, στους πνεύμονες, στο λιπώδη ιστό και στο νευρικό σύστημα. Επίσης στον άνθρωπο και σε αρκετά ζώα έχει βρεθεί μεταφορά του χλωροφορμίου σε έμβρυα μέσω του πλακούντα. Στα ποντίκια η θανατηφόρος δόση LD50 έχει προσδιορισθεί από 36 μέχρι 1366 mg χλωροφορμίου / kg βάρους, ενώ στους ανθρώπους η μέση θανατηφόρος δόση μέσω της αναπνοής 45g (Toxicology Data Network, 2002). Τέλος, επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει συσχέτιση μεταξύ του χλωροφορμίου ως παραπροϊόν της χλωρίωσης του πόσιμου νερού και του καρκίνου της ουροδόχου κύστης.

Το χλωροφόρμιο παράγεται φυσικά στο περιβάλλον από διάφορα άλγη και φύκη. Εκτιμάται ότι η μάζα του βιογενούς χλωροφορμίου που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από τους τροπικούς ωκεανούς ανέρχεται σε $350 \cdot 10^3$ τόνους το χρόνο (Toxicology Data Network, 2002). Κύριες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης θεωρούνται η χλωρίωση νερών, τα αστικά λύματα, οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, οι εξατμίσεις των αυτοκινήτων, οι βιομηχανίες ελαστικών, η χρήση του στη σύνθεση του φθοράνθρακα και η χρήση του ως μέσο εκχύλισης και ως διαλύτης κυρίως σε φαρμακοβιομηχανίες.

Στο υδατικό περιβάλλον η πτητικότητα αποτελεί το βασικό μηχανισμό της κίνησης του χλωροφορμίου με χρόνο ημίσειας ζωής σε ποτάμι και λίμνη 1,3 ώρες και 4,4 μέρες αντίστοιχα, ενώ η βιοσυσσώρευσή του είναι χαμηλή και η βιοαποικοδόμησή του αμφισβητείται. Οι ατμοί του χλωροφορμίου αποδομούνται στην ατμόσφαιρα μέσω αντιδράσεων με φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου με χρόνο ημίσειας ζωής 151 μέρες (Toxicology Data Network, 2002). Στο έδαφος παρουσιάζει μέση κινητικότητα, μπορεί να αποδομηθεί μόνο αναερόβια από μεθανογενή βακτήρια, ενώ η πτητικότητα από την επιφάνεια του εδάφους θεωρείται αρκετά σημαντική. Γενικά φαινόμενα όπως υδρόλυση, οξειδωση και προσρόφηση δεν αναφέρονται ως μηχανισμοί σημαντικής μείωσης της συγκέντρωσης του χλωροφορμίου στο περιβάλλον (ο χρόνος ημίσειας ζωής του κατά την υδρόλυση έχει εκτιμηθεί σε 1850 χρόνια σε pH 7).

2.3.2.2 Βρωμοδιχλωρομεθάνιο

Το Βρωμοδιχλωρομεθάνιο ή μονοβρωμοδιχλωρομεθάνιο ή διχλωροβρωμομεθάνιο είναι υγρό, άχρωμο. Χαρακτηρίζεται ως «ενδεχομένως καρκινογόνα ουσία» (κατηγορία B2) μετά την ανάπτυξη διαφόρων τύπων όγκων σε πειραματόζωα (βλ. Πίνακα 1 στο Παράρτημα Α).

Χρησιμοποιείται ως διαλύτης και ενδιάμεσο στην οργανική σύνθεση, στους πυροσβεστήρες και ως διαλύτης στην παρασκευή λιπών, κεριών και ρητινών.

Οι ζώντες οργανισμοί εκτίθενται στο βρωμοδιχλωρομεθάνιο κυρίως μέσω των χλωριωμένων νερών και του αέρα. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει θετική συσχέτιση μεταξύ της θνησιμότητας λόγω καρκίνου και των επιπέδων του βρωμοδιχλωρομεθανίου στο πόσιμο νερό. Σε ποντίκια έχει προκαλέσει καρκινογέννεση και συγκεκριμένα στα αρσενικά ανάπτυξη όγκων στα νεφρά, ενώ στα θηλυκά στο συκώτι. Η θανατηφόρος δόση μέσω αναπνοής LD50 σε αρσενικά και θηλυκά ποντίκια έχει βρεθεί 450 και 900 mg βρωμοδιχλωρομεθανίου / kg βάρους αντίστοιχα (Toxicology Data Network, 2002).

Το βρωμοδιχλωρομεθάνιο παράγεται φυσικά στο θαλάσσιο περιβάλλον από διάφορα είδη αλγών. Κύριες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης θεωρούνται η χρήση του στη χημική σύνθεση και η χλωρίωση νερών/λυμάτων, ενώ δεν παράγονται μεγάλες ποσότητες σε βιομηχανική κλίμακα.

Στο υδατικό περιβάλλον η πτητικότητα αποτελεί το βασικό μηχανισμό της κίνησης του βρωμοδιχλωρομεθανίου με χρόνο ημίσειας ζωής σε ποτάμι και λίμνη 2 ώρες και 5 μέρες αντίστοιχα. Οι ατμοί του βρωμοδιχλωρομεθανίου αποδομούνται στην ατμόσφαιρα μέσω αντιδράσεων με φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου με χρόνο ημίσειας ζωής 204 μέρες. Στο έδαφος παρουσιάζει μέση έως υψηλή κινητικότητα, αποδομείται αναερόβια πάνω από 50% σε διάστημα 8 εβδομάδων και η πτητικότητα από την επιφάνεια του εδάφους θεωρείται αρκετά σημαντική (Toxicology Data Network, 2002).

2.3.2.3 Διβρωμοχλωρομεθάνιο

Το Διβρωμοχλωρομεθάνιο ή χλωροδιβρωμομεθάνιο είναι υγρό, άχρωμο έως υποκίτρινο. Χαρακτηρίζεται ως «πιθανώς καρκινογόνα ουσία» (κατηγορία C) λόγω των περιορισμένων πληροφοριών για καρκινογέννεση σε ζώα (βλ. Πίνακα 1 στο Παράρτημα Α).

Χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στην οργανική σύνθεση.

Οι ζώντες οργανισμοί εκτίθενται στο διβρωμοχλωρομεθάνιο κυρίως μέσω των χλωριωμένων νερών και του αέρα. Οι πληροφορίες για καρκινογέννεση στα ζώα είναι περιορισμένες. Η θανατηφόρος δόση μέσω αναπνοής LD50 σε αρσενικά και θηλυκά ποντίκια έχει βρεθεί 800 και 1200 mg βρωμοδιχλωρομεθανίου / kg βάρους αντίστοιχα (Toxicology Data Network, 2002).

Το διβρωμοχλωρομεθάνιο παράγεται φυσικά στο θαλάσσιο περιβάλλον από διάφορα είδη αλγών. Κύριες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης θεωρούνται η χρήση του στην οργανική σύνθεση και η χλωρίωση νερών/λυμάτων.

Στο υδατικό περιβάλλον η πτητικότητα αποτελεί το βασικό μηχανισμό της κίνησης του διβρωμοχλωρομεθανίου με χρόνο ημίσειας ζωής σε ποτάμι και λίμνη 2,6 ώρες και 6 μέρες αντίστοιχα. Οι ατμοί του διβρωμοχλωρομεθανίου αποδομούνται στην ατμόσφαιρα μέσω αντιδράσεων με φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου με χρόνο ημίσειας ζωής 278 μέρες. Στο έδαφος παρουσιάζει πολύ υψηλή κινητικότητα, αποδομείται πλήρως αναερόβια σε διάστημα 2 έως 8 εβδομάδων και η πτητικότητα από την επιφάνεια του εδάφους θεωρείται αρκετά σημαντική (Toxicology Data Network, 2002).

2.3.2.4 Βρωμοφόρμιο

Το Βρωμοφόρμιο ή τριβρωμομεθάνιο ή τριβρωμιούχο μεθύλιο είναι υγρό, άχρωμο έως κίτρινο με οσμή όπως του χλωροφορμίου και γλυκερή γεύση. Χαρακτηρίζεται ως «ενδεχομένως καρκινογόνα ουσία» (κατηγορία B2) μετά την ανάπτυξη διαφόρων τύπων όγκων σε πειράματα με ζώα (βλ. Πίνακα 1 στο Παράρτημα Α).

Χρησιμοποιείται στη φαρμακευτική, στους πυροσβεστήρες, στη ναυπηγική, στις αεροπορικές βιομηχανίες, στην οργανική σύνθεση, ως διαλύτης λιπών και ελαίων, ως καταλύτης στις αντιδράσεις πολυμερών και ως υγρό αντλιών.

Οι ζώντες οργανισμοί εκτίθενται στο χλωροφόρμιο κυρίως μέσω της αναπνοής και της επαφής με το δέρμα. Στον άνθρωπο προκαλεί κακώσεις στο συκώτι, ερεθισμό στο φάρυγγα και στο λάρυγγα, σιελόρροια, δακρύρροια. Στα ζώα έχει βρεθεί ότι είναι πιο τοξικό από το χλωροφόρμιο. Η έκθεση σκυλιών σε αέρα με συγκέντρωση βρωμοφορμίου 56000ppm προκάλεσε το θάνατό τους μετά από 1 ώρα και πλήρη αναισθησία σε 20 λεπτά, ενώ ενέσεις 100-200 mg βρωμοφορμίου / kg βάρους τη μέρα σε ινδικά χοιρίδια επέφεραν παθολογικές αλλαγές στα νεφρά και στο συκώτι μετά από 10 μέρες (Toxicology Data Network, 2002).

Το βρωμοφόρμιο παράγεται φυσικά στο περιβάλλον από διάφορα θαλάσσια άλγη. Κύριες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης θεωρούνται η χλωρίωση υφάλμυρων νερών, οι βιομηχανίες αεροσκαφών, η χρήση του στη χημική σύνθεση, στην πυροσβεστική και ως διαλύτης κυρίως σε φαρμακοβιομηχανίες.

Στο υδατικό περιβάλλον η πτητικότητα αποτελεί το βασικό μηχανισμό της κίνησης του βρωμοφορμίου με χρόνο ημίσειας ζωής σε ποτάμι και λίμνη 7,3 ώρες και 7,1 μέρες αντίστοιχα, ενώ η βιοαποικοδόμηση και η βιοσυσσώρευση που παρουσιάζει είναι χαμηλές. Οι ατμοί του βρωμοφορμίου αποδομούνται στην ατμόσφαιρα μέσω αντιδράσεων με φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου με χρόνο ημίσειας ζωής 330 μέρες (Toxicology Data Network, 2002). Στο έδαφος παρουσιάζει πολύ υψηλή κινητικότητα, μπορεί να αποδομηθεί κάτω από ανοξικές συνθήκες σε ποσοστό 99% μετά από 2,5 μέρες και η πτητικότητα από την επιφάνεια του εδάφους θεωρείται αρκετά σημαντική (Toxicology Data Network, 2002). Γενικά ο μηχανισμός της υδρόλυσης δεν προκαλεί σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του βρωμοφορμίου στο περιβάλλον (ο χρόνος ημίσειας ζωής του έχει εκτιμηθεί σε 602 χρόνια σε pH 8).

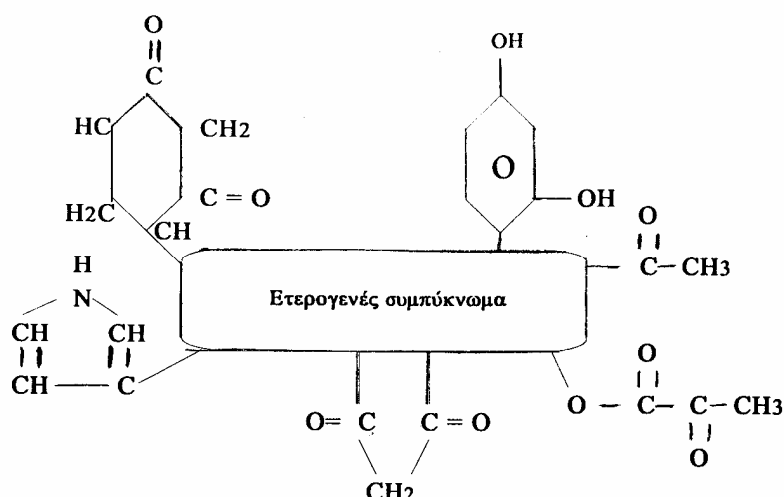
2.4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΩΝ

2.4.1 Μηχανισμοί αντίδρασης σχηματισμού τριαλογονομεθανίων

Η αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων περιγράφεται από την παρακάτω γενική εξίσωση:



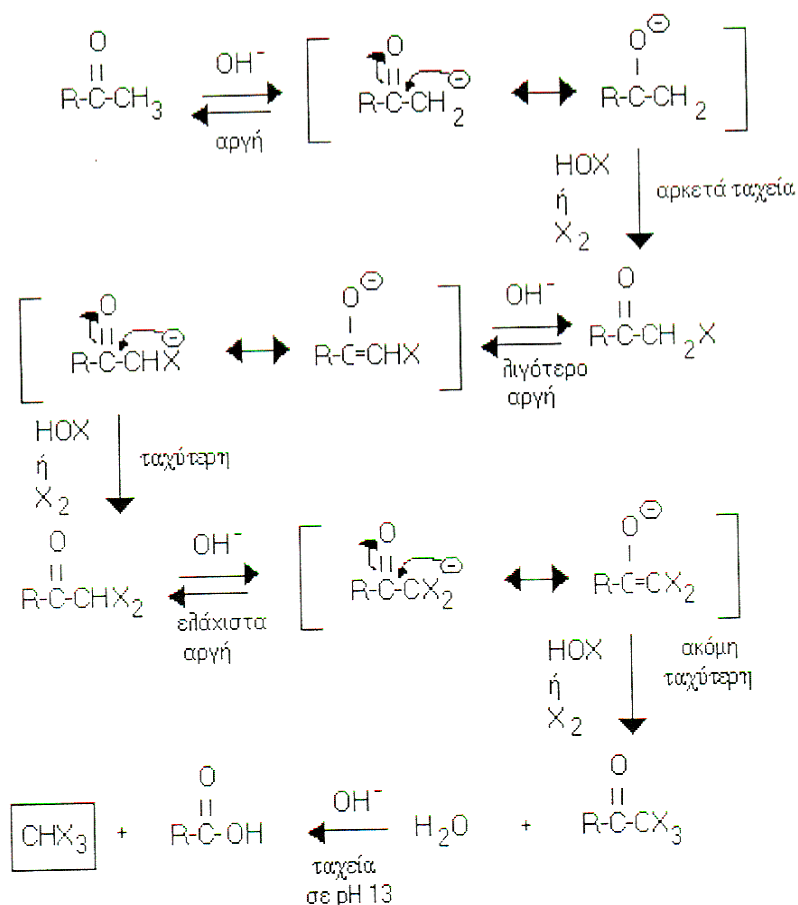
Στην πραγματικότητα ο μηχανισμός της παραπάνω αντίδρασης είναι αρκετά περίπλοκος, διότι η σύσταση και η ποσότητα της φυσικής οργανικής ύλης στα νερά/λύματα ποικίλει και δεν είναι εύκολη η ταυτοποίησή της. Έχει βρεθεί ότι οι οργανικές ουσίες που κυρίως συμμετέχουν στην παραπάνω αντίδραση και είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό των παραπροϊόντων της χλωρίωσης είναι χουμικού τύπου (χουμικά και φουλβικά οξέα). Μια απλοποιημένη μορφή του χουμικού μορίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3, όπου απεικονίζεται ως μία άμορφη μάζα ετερογενούς συμπυκνώματος με συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν με το υπολειμματικό χλώριο προς σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων. Εκτός από το υπολειμματικό χλώριο, σημαντικό ρόλο για το ποια είδη αλογονωμένων παραπροϊόντων θα επικρατήσουν (βρωμο- ή χλωρο- παράγωγα) παίζει και η συγκέντρωση των ιόντων βρωμίου (Singer, 1994).



Σχήμα 2.3: Τυπικό μοντέλο χουμικού μορίου (Πηγή: Trussel and Umphres, 1978).

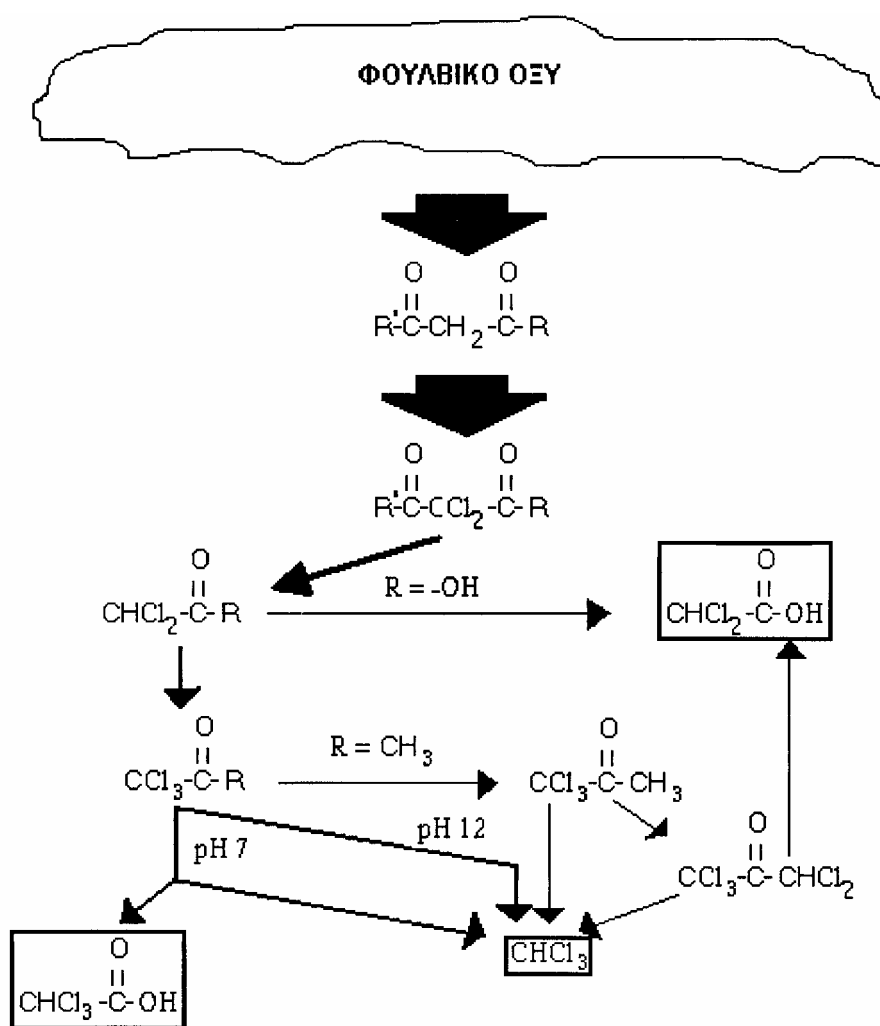
Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί κάποιοι πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων με βάση πειραματικά αποτελέσματα.

Ως πιθανός μηχανισμός αλογόνωσης των χαρακτηριστικών ομάδων του χουμικού μορίου έχει προταθεί η κλασσική αλκαλική αλοφορμική αντίδραση (Trussel and Umphres, 1978). Η παραδοσιακή αλοφορμική αντίδραση της μονο-ακετόνης συνίσταται από εναλλακτικά στάδια υδρόλυσης και αλογόνωσης με το πρώτο στάδιο του ιονισμού να είναι το στάδιο που καθορίζει την αντίδραση (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Μηχανισμός αλοφορμικής αντίδρασης (Πηγή: Morris, 1986).

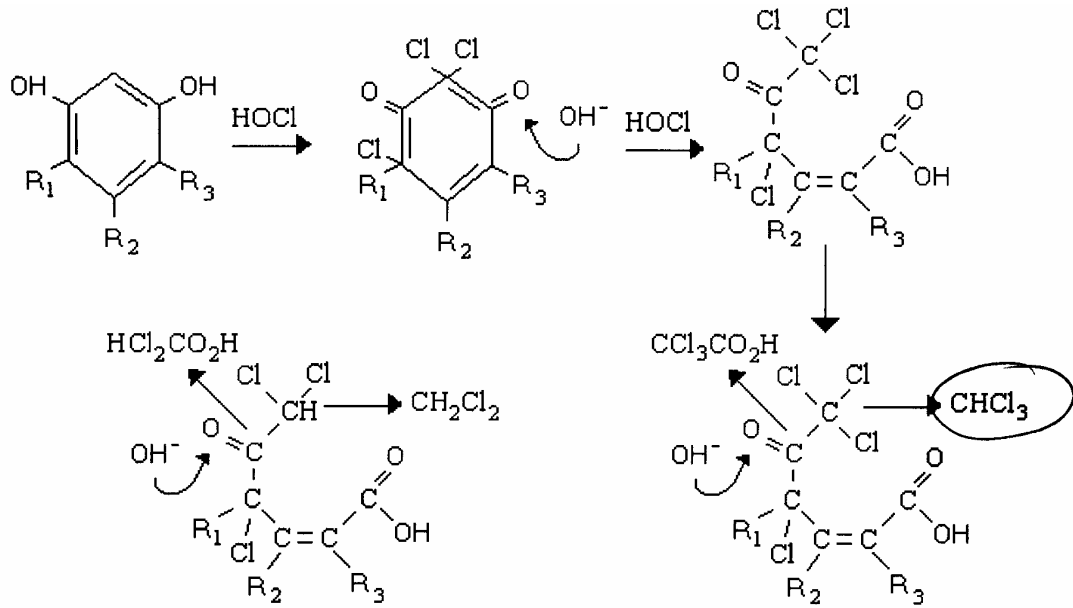
Αντιδράσεις οξειδωσης μεταξύ του φουλβικού οξέος και του χλωρίου έχουν προταθεί για το σχηματισμό β-δικετονών με υποκατάσταση του δραστικού ατόμου του άνθρακα με χλώριο, οι οποίες στη συνέχεια δίνουν τριαλογομεθάνια και άλλα παραπροϊόντα της χλωρίωσης (Reckhow and Singer, 1986). Συγκεκριμένα, η υδρόλυση των χλωριωμένων β-δικετονών καταλήγει στο σχηματισμό διχλωροοξικού οξέος, ενώ η παραπέρα χλωρίωσή τους οδηγεί στο σχηματισμό ενός τριμέθυλο-παραγώγου. Από το τελευταίο, ανάλογα με το αλκύλιο R, μπορεί να σχηματισθεί είτε τριχλωροοξικό οξύ μετά από οξειδωση, είτε χλωροφόρμιο μετά από υδρόλυση όταν R=CH₃. (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Μηχανισμός σχηματισμού χλωροφορμίου και χλωροοξικών οξέων κατά τη χλωρίωση του φουλβικού οξέος (Πηγή: Reckhow and Singer, 1986).

Ένας άλλος μηχανισμός για το σχηματισμό του χλωροφορμίου έχει προταθεί από τους Pomes et al. (1999) που βασίζεται στην αντίδραση της ομάδας του μετα-διυδροβενζολίου του

χουμικού μορίου με το υποχλωριώδες οξύ. Αρχικά λαμβάνει χώρα οξειδωση και χλωρίωση και στη συνέχεια η υδροξυλική ρίζα αντιδρά με μία από τις κετόνες και ανοίγει ο βενζολικός δακτύλιος. Παραπέρα χλωρίωση οδηγεί σε ένα μόριο, το οποίο σπάει εύκολα σε χλωρο-οξικά οξέα και χλωροφόρμιο (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Μηχανισμός σχηματισμού χλωρο-οξικών οξέων και χλωροφορμίου κατά τη χλωρίωση χουμικών ενώσεων (Πηγή: Pomes et al., 1999).

2.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων και γενικότερα των παραπροϊόντων της χλωρίωσης είναι οι ακόλουθοι (Singer, 1994, Winstrom et al., 1996):

- Φύση και συγκέντρωση της φυσικής οργανικής ύλης
- Δόση χλωρίου και υπολειμματικό χλώριο
- Χρόνος επαφής
- pH
- Θερμοκρασία και εποχή
- Συγκέντρωση βρωμιόντων
- Συγκέντρωση αμμωνίας

2.4.2.1 Φυσική Οργανική Ύλη

Η Φυσική οργανική ύλη (Natural Organic Matter, NOM) αποτελείται από οργανικές ενώσεις χουμικού τύπου, χουμικά και φουλβικά οξέα, που αποτελούν περίπου το 50% του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (Dissolved Organic Carbon, DOC) και μη χουμικό υλικό, πρωτεΐνες, αμινοξέα, υδατάνθρακες (Amy et al., 1990, Krasner et al., 1996).

Από τις πρώτες έρευνες που έγιναν ως κύριες πρόδρομες ενώσεις των τριαλογονομεθανίων θεωρούνται οι πολυυδροξυ-αρωματικοί και οι δικετο-αλικυκλικοί δακτύλιοι, οι οποίοι αποτελούν συνήθεις δομικές μονάδες των χουμικών ενώσεων (Rook, 1976, Bruchet et al., 1989). Έχει επίσης βρεθεί ότι κατά τη χλωρίωση χουμικών οξέων οι συγκεντρώσεις τριαλογονομεθανίων και Ολικών Αλογονωμένων Οργανικών (TOX) που προκύπτουν είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες κατά τη χλωρίωση φουλβικών οξέων (Reckhow et al., 1990, Krasner et al., 1996). Αυτό αποδίδεται στο μεγαλύτερο αρωματικό χαρακτήρα των χουμικών οξέων, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την υψηλότερη απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-254nm) των ουσιών αυτών σε σχέση με τις φουλβικές.

Όσον αφορά στο μη χουμικό υλικό, γενικά δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτο δυναμικό σχηματισμού τριαλογονομεθανίων, ενώ η χλωροφύλλη και τα φύκη έχουν κάποια ικανότητα παραγωγής οργανικών παραπροϊόντων (Oliver and Shindler, 1980).

2.4.2.2 Δόση χλωρίου και υπολειμματικό χλώριο

Η ταχύτητα σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων και γενικότερα των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, καθώς και η επικράτηση κάποιων παραγώγων σε σχέση με τα υπόλοιπα, επηρεάζεται άμεσα από τη δόση χλωρίου και το υπολειμματικό χλώριο, ενώ γενικά η παρουσία τους είναι ανεξάρτητη του λόγου $[Cl^-] / [HOCl]$.

Γενικά αύξηση της δόσης του χλωρίου αυξάνει την ταχύτητα σχηματισμού όλων των τριαλογονομεθανίων. Υψηλές δόσεις χλωρίου και αυξημένο υπολειμματικό χλώριο έχουν ως αποτέλεσμα να επικρατούν τα αλογονωμένα παράγωγα του οξικού οξέος σε σχέση με τα τριαλογονομεθάνια. Επίσης, επικρατούν τα χλωρο-παράγωγα σε σχέση με τα βρωμο-παράγωγα και τα βρωμο-χλωρο-παράγωγα., δηλ. στην περίπτωση των τριαλογονομεθανίων σχηματίζεται κυρίως χλωροφόρμιο (Singer, 1994, Winstrom et al., 1996). Ο σχηματισμός των τριαλογονομεθανίων σταματά όταν δεν υπάρχει υπολειμματικό χλώριο, ενώ κάποια παραπροϊόντα συνεχίζουν να σχηματίζονται σε μικρότερο βαθμό ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης.

2.4.2.3 Χρόνος επαφής

Ο χρόνος επαφής του υπολειμματικού χλωρίου με τα νερά/λύματα αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα σχηματισμού των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, καθώς ευνοεί το σχηματισμό κάποιων ειδών, συμπεριλαμβανομένων των τριαλογονομεθανίων και των αλογονωμένων παραγώγων του οξικού οξέος, και την υδρόλυση κάποιων άλλων, όπως τα αλογονωμένα ακετονιτρίλια (Singer, 1994).

Γενικά όσο υπάρχει υπολειμματικό χλώριο τα τριαλογονομεθάνια συνεχίζουν να σχηματίζονται (Amy et al., 1990, Singer, 1994, El Dib and Ali, 1995, Winstrom et al., 1996). Η ταχύτητα σχηματισμού τους είναι σχετικά γρήγορη: έχει βρεθεί ότι πάνω από το 50% της συνολικής ποσότητας των τριαλογονομεθανίων σχηματίζεται μέσα σε 30 λεπτά, τόσο κατά τη χλωρίωση επιφανειακών νερών (El Dib and Ali, 1995), όσο και κατά τη χλωρίωση λυμάτων (Winstrom et al., 1996).

2.4.2.4 pH

Το pH είναι μία παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά το σχηματισμό των παραπροϊόντων της χλωρίωσης και θεωρητικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχό τους, με εξαίρεση για το διχλωροοξικό οξύ που παραμένει ανέπαφο στις μεταβολές του pH (Stevens et al., 1989).

Γενικά η συγκέντρωση των τριαλογονομεθανίων αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του pH, το οποίο εξηγείται αν ληφθεί υπόψη η αλοφορμική αντίδραση ως μηχανισμός σχηματισμού τους (Trussel and Umphres, 1978, El Dib and Ali, 1995). Η συγκέντρωση άλλων παραπροϊόντων, όπως τα αλογονωμένα παράγωγα του οξικού οξέος και τα αλογονωμένα ακετονιτρίλια, μειώνεται (Singer, 1994). Αυτό αποτελεί πρόβλημα σε προσπάθειες ελαχιστοποίησης των τριαλογονομεθανίων, όπου απαιτείται χαμηλό pH, και άλλων παραπροϊόντων, όπου απαιτείται υψηλό pH.

2.4.2.5 Θερμοκρασία και εποχή

Η κινητική της αντίδρασης σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων, και γενικότερα των οργανικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης, επηρεάζεται τόσο από τη θερμοκρασία, όσο και από άλλες κλιματολογικές συνθήκες ανάλογα με την εποχή.

Γενικά, παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση τριαλογονομεθανίων και αλογονωμένων παραγώγων του οξικού οξέος όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, λόγω της αύξησης της ταχύτητας των αντιδράσεων σχηματισμού τους (Singer, 1994, El Dib and Ali, 1995). Έτσι τους καλοκαιρινούς μήνες αναμένονται αυξημένες συγκεντρώσεις τριαλογονομεθανίων σε σχέση με τους χειμερινούς. Επίσης οι φυσικές πρόδρομες ουσίες των τριαλογονομεθανίων, καθώς και η συγκέντρωση των βρωμιόντων, διαφέρουν από εποχή σε εποχή λόγω διαφορετικών κλιματολογικών συνθηκών, όπως υγρασία ή ξηρασία (Singer, 1994).

Το χλωροφόρμιο φαίνεται να επηρεάζεται περισσότερο από τα άλλα τριαλογονομεθάνια σε μεταβολές της θερμοκρασίας πάνω από 15°C (Krasner et al., 1996). Σε θερμοκρασίες πάνω από μία κρίσιμη τιμή (γύρω στους 20°C) έχει αναφερθεί ότι παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσής του λόγω του μεγαλύτερου ρυθμού πτητικότητας σε σχέση με το ρυθμό σχηματισμού του (Garcia-Villanova et al., 1997).

2.4.2.6 Συγκέντρωση βρωμιόντων

Η συγκέντρωση των ιόντων βρωμίου στα νερά/λύματα επηρεάζει κυρίως το σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων, αλλά και κάποιων άλλων παραπροϊόντων, όπως τα αλογονωμένα οξικά οξέα και τα αλογονοκυάνια.

Συγκεκριμένα, όταν αυξάνεται ο λόγος βρωμιόντων/χλώριο διαφοροποιείται η κατανομή των παραπάνω παραπροϊόντων και επικρατούν τα βρωμο-παράγωγα σε σχέση με τα χλωρο-παράγωγα, δηλ. για τα τριαλογονομεθάνια σε μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων βρωμίου ισχύει:

βρωμοφόρμιο > διβρωμοχλωρομεθάνιο > βρωμοδιχλωρομεθάνιο > χλωροφόρμιο Σε απουσία των ιόντων βρωμίου σχηματίζονται αποκλειστικά τα χλωρο-παράγωγα (Oliver and Lawrence, 1979, Singer, 1994).

Τα παραπάνω συμβαίνουν λόγω της αντίδρασης οξειδωσης που λαμβάνει χώρα μεταξύ του υπολειμματικού χλωρίου και των ιόντων βρωμίου (εξίσωση 2.10). Σε περίπτωση που οι συγκεντρώσεις HOCl και HOBr είναι ίσες παρατηρείται μείωση στο σχηματισμό του χλωριφορμίου και επικρατούν τα βρωμο-παράγωγα του μεθανίου. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα ιόντα βρωμίου έχουν μεγαλύτερο δυναμικό αλογόνωσης από το χλώριο, το οποίο δρα κυρίως ως οξειδωτικό (Rook and Grass, 1978).

2.4.2.6 Συγκέντρωση αμμωνίας

Η συγκέντρωση της αμμωνίας στα νερά/λύματα επηρεάζει σημαντικά το σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων, αλλά και των άλλων παραπροϊόντων, λόγω των αντιδράσεων σχηματισμού χλωραμινών (εξισώσεις 2.6 – 2.9), οι οποίες θεωρούνται πιο γρήγορες από την αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων (WEF, 1996). Πράγματι, παρουσία αμμωνίας η παραγωγή των τριαλογονομεθανίων εμφανίζεται σημαντικά μειωμένη, αφού η αμμωνία δεσμεύει το ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο προς σχηματισμό χλωραμινών - δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο (Oliver and Lawrence, 1979, Winstrom et al., 1996). Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη απαίτηση σε χλώριο στα νερά με μεγάλη συγκέντρωση αμμωνίας, αφού επιβάλλεται η ύπαρξη υπολειμματικού χλωρίου στα δίκτυα για απολυμαντικούς σκοπούς.

2.5. ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΩΝ

Τα διάφορα μοντέλα πρόβλεψης που έχουν αναπτυχθεί για το σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων και γενικότερα των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, λόγω της διαφορετικής φύσης των νερών/λυμάτων που έχουν μελετηθεί και των διαφορετικών πειραματικών συνθηκών που έχουν χρησιμοποιηθεί. Έτσι έχει προταθεί ένας μεγάλος αριθμός μοντέλων από μελέτες σχηματισμού των οργανικών παραπροϊόντων με δεδομένα συγκεκριμένων συνθηκών και δειγμάτων, τα οποία έχουν εξαχθεί με βάση τεχνικές, όπως η πολλαπλή παλινδρόμηση και η μη γραμμική παλινδρόμηση.

Από τα πρώτα μοντέλα που αναπτύχθηκαν ήταν αυτό των Amy et al. (1987) το οποίο αφορούσε στην πρόβλεψη του δυναμικού σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση για 96 ώρες ανεπεξέργαστου φυσικού νερού:

$$\text{THMFP} = -3.91 + (\text{Br}^-)^{0.15} + 0.23 \log(\text{Cl}_2) + 0.24(\text{pH}) + 10^{0.009\text{temp}} + 0.26(\text{NVTOC}) \quad (2.11)$$

όπου

THMFP	δυναμικό σχηματισμού των TAM, $\mu\text{mol/L}$
Br^-	συγκέντρωση ιόντων βρωμίου, mg/L
Temp	θερμοκρασία, $^{\circ}\text{C}$
Cl_2	δόση χλωρίου, mg/L
TOC	συγκέντρωση του μη πτητικού ολικού οργανικού άνθρακα, mg/L

Εκθετικά μοντέλα πρόβλεψης για το σχηματισμό τόσο των ολικών τριαλογονομεθανίων, όσο και των επιμέρους ενώσεων κατά τη χλωρίωση φυσικών νερών από διαφορετικές περιοχές της Β. Αμερικής έχουν προταθεί από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος -EPA- (Singer, 1994):

$$\text{TTHM} = 0.00309 [(\text{TOC}) (\text{UV-254})]^{0.440} (\text{Cl}_2)^{0.409} (t)^{0.265} (T)^{1.06} (\text{pH}-2.6)^{0.715} (\text{Br}+1)^{0.036} \quad (2.12)$$

$$\text{CHCl}_3 = 0.278 [(\text{TOC}) (\text{UV-254})]^{0.616} (\text{Cl}_2)^{0.391} (t)^{0.265} (T)^{1.15} (\text{pH}-2.6)^{0.8} (\text{Br}+1)^{-2.23} \quad (2.13)$$

$$\text{CHBrCl}_2 = 0.863 [(\text{TOC}) (\text{UV-254})]^{0.177} (\text{Cl}_2)^{0.309} (t)^{0.271} (T)^{0.720} (\text{pH}-2.6)^{0.925} (\text{Br}+1)^{0.722} \quad (2.14)$$

$$\text{CHBr}_2\text{Cl} = 2.57 [(\text{UV-254})/(\text{TOC})]^{-0.184} (\text{Cl}_2)^{-0.0746} (t)^{0.252} (T)^{0.57} (\text{pH}-2.6)^{1.35} (\text{Br}+1)^{2.08} \quad (2.15)$$

όπου

TTHM	συγκέντρωση ολικών TAM, $\mu\text{mol/L}$
TOC	συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα, mg/L
UV-254	απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας στα 254nm, cm^{-1}
Cl_2	δόση χλωρίου, mg/L
t	χρόνος επαφής, h
T	θερμοκρασία, $^{\circ}\text{C}$
Br	συγκέντρωση ιόντων βρωμίου, mg/L
CHCl_3	συγκέντρωση χλωροφορμίου, $\mu\text{mol/L}$
CHBrCl_2	συγκέντρωση βρωμοδιχλωρομεθανίου, $\mu\text{mol/L}$
CHBr_2Cl	συγκέντρωση διβρωμοχλωρομεθανίου, $\mu\text{mol/L}$

Κατά τη χλωρίωση ανεπεξέργαστων δειγμάτων νερού από το Νείλο, ο σχηματισμός των τριαλογονομεθανίων ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από εφαρμογή διαφόρων δόσεων χλωρίου, pH και θερμοκρασιών (El-Dib and Ali, 1995):

$$C = C_0 \exp(Kt) \quad \text{ή} \quad \ln C = \ln C_0 - Kt \quad (2.16)$$

όπου

C και C_0	συγκέντρωση κάθε ένωσης σε χρόνο t και 0 αντίστοιχα, $\mu\text{g/L}$
K	σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, min^{-1}
t	χρόνος επαφής, h

Οι τιμές της σταθεράς αντίδρασης K κυμαινόταν από 0,010 έως 0,015 min^{-1} σε όλα τα πειράματα.

Ένα παρόμοιο μοντέλο μ' αυτό της EPA αναπτύχθηκε με ανάλυση πολλαπλής παλινδρόμησης, για την προσομοίωση των μετρούμενων συγκεντρώσεων των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση δειγμάτων νερού από τους ποταμούς Μισσισιπιή, Οχάιο και Μισσούρι (Rathbun, 1996):

$$TTHM = 14.6 (\text{pH}-3.8)^{1.01} (\text{Cl})^{0.206} (\text{UV}-254)^{0.849} (t)^{0.306} \quad (2.17)$$

όπου

TTHM συγκέντρωση ολικών TAM, $\mu\text{g/L}$

Cl δόση χλωρίου, mg/L

UV-254 απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας στα 254nm, mm^{-1}

t χρόνος επαφής, h

Η συγκέντρωση των βρωμιόντων δεν αποτέλεσε στατιστικά σημαντική μεταβλητή για το παραπάνω μοντέλο. Μετά από σχετική έρευνα, χρησιμοποιήθηκε η μεταβλητή (UV-254) αντί της μεταβλητής TOC ή κάποιος συνδυασμός των δύο, αφού η προσομοίωση των πειραματικών τιμών με το παραπάνω μοντέλο ήταν αρκετά καλή και η μέτρηση της απορρόφησης πιο απλή, οικονομική και λιγότερο χρονοβόρα.

Για την πρόβλεψη των συγκεντρώσεων χλωροφορμίου στη μονάδα επεξεργασίας πόσιμου νερού και στο δίκτυο διανομής στην πόλη Salamanca της Ισπανίας προτάθηκε το παρακάτω μοντέλο (Garcia-Villanova et al., 1997):

$$\ln\text{CHCl}_3 = 0.808716404 + 0.633623375Y + \beta_i + 0.0000601639T^3 - 0.000024084T^4 + 0.028670615\text{pH}^2 + \varepsilon \quad (2.18)$$

όπου

CHCl_3 συγκέντρωση χλωροφορμίου, $\mu\text{g/L}$

Y ψευδομεταβλητή (+1 για το έτος 1992 και -1 για το έτος 1991)

β_i σταθερά που σχετίζεται με το σημείο δειγματοληψίας

T θερμοκρασία, $^{\circ}\text{C}$

ε τυχαίο σφάλμα με μέσο όρο μηδέν και τυπική απόκλιση $s(\varepsilon)=0.3985$

Το παραπάνω μοντέλο δείχνει μία αύξηση της συγκέντρωσης του χλωροφορμίου μέχρι μία τιμή θερμοκρασίας $T_c = 18,74^{\circ}\text{C}$ (κρίσιμη θερμοκρασία) και στη συνέχεια μείωση των επιπέδων του. Το γεγονός αυτό εξηγείται αν ληφθεί υπόψη ο υψηλός ρυθμός απομάκρυνσής του λόγω πτητικότητας (Garcia-Villanova et al., 1997).

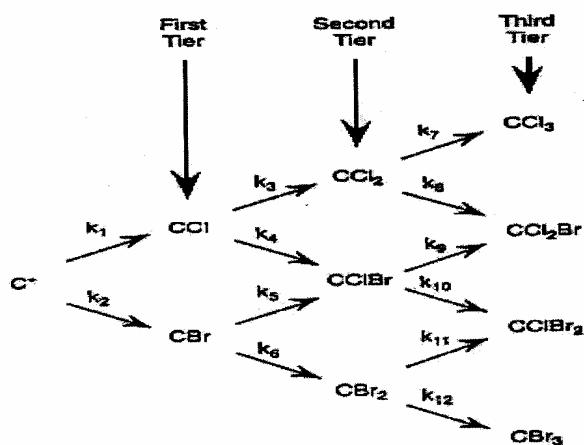
Λαμβάνοντας υπόψη ότι η γενική αντίδραση σχηματισμού των παραπροϊόντων ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, σε χλωριωμένα πόσιμα νερά της Β.Αμερικής και της Γαλλίας αναπτύχθηκε η παρακάτω εξίσωση, όπου ο σχηματισμός των τριαλογονομεθανίων εκφράζεται ως συνάρτηση της απαίτησης σε χλώριο (Clark, 1998):

$$TTHM = T \{ C_{A0} - [C_{A0} (1-R) / (1- Re^{-ut})] \} + M \quad (2.19)$$

όπου

TTHM	συγκέντρωση ολικών τριαλογονομεθανίων, mg/L
T	αδιάστατη παράμετρος
C_{A0}	αρχική συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου, mg/L
R	αδιάστατη παράμετρος από την κινητική μείωσης του χλωρίου
u	παράμετρος από την κινητική μείωσης του χλωρίου, min^{-1}
t	χρόνος επαφής, min
M	εκτιμώμενη συγκέντρωση ολικών τριαλογονομεθανίων σε χρόνο μηδέν, mg/L

Με βάση τις αντιδράσεις που φαίνονται στο Σχήμα 2.7 και υποθέτοντας ότι η ταχύτητα σε κάθε στάδιο ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς το υποχλωριώδες ή υποβρωμιώδες οξύ και πρώτης τάξης ως προς τα ενδιάμεσα αλογονοπαράγωγα που σχηματίζονται, αναπτύχθηκαν μοντέλα πρόβλεψης σχηματισμού του κάθε τριαλογονομεθανίου, όπως φαίνεται από τις εξισώσεις 2.20-2.23 (Nokes et al., 1999). Χρησιμοποιήθηκαν νερά από επιφανειακές και υπόγειες πηγές της Νέας Ζηλανδίας που χλωριώθηκαν στο εργαστήριο, θεωρώντας ότι δεν υπήρχαν μεταβολές τόσο στις συγκεντρώσεις χλωρίου, βρωμίου, όσο και στις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων.



Σχήμα 2.7: Αντιδράσεις σχηματισμού TAM (Πηγή: Nokes et al., 1999).

$$[CCl_3] = \frac{k_1 k_3 k_7 [HOCl]^3 [C^*]_0}{(k_1 [HOCl] + k_2 [HOBr])(k_3 [HOCl] + k_4 [HOBr])(k_7 [HOCl] + k_8 [HOBr])}$$

$$[CCl_2Br] = \frac{k_1 k_3 k_8 [HOCl]^2 [HOBr] / ((k_3 [HOCl] + k_4 [HOBr])(k_7 [HOCl] + k_8 [HOBr])) + k_9 [HOCl] \alpha}{k_1 [HOCl] + k_2 [HOBr]} [C^*]_0$$

$$[CClBr_2] = \frac{k_{10} [HOBr] \alpha + k_2 k_6 k_{11} [HOCl] [HOBr]^2 / ((k_3 [HOCl] + k_6 [HOBr])(k_{11} [HOCl] + k_{12} [HOBr]))}{k_1 [HOCl] + k_2 [HOBr]} [C^*]_0$$

$$[CBr_3] = \frac{k_2 k_6 k_{12} [HOBr]^3}{(k_1 [HOCl] + k_2 [HOBr])(k_3 [HOCl] + k_6 [HOBr])(k_{11} [HOCl] + k_{12} [HOBr])} [C^*]_0$$

(εξισώσεις 2.20, 2.21, 2.22 και 2.23 αντίστοιχα)

όπου

$[C^*]_0$ αρχική συγκέντρωση χλωρίου

και

$$\alpha = \{k_1 k_4 / (k_3 [HOCl] + k_4 [HOBr]) + k_2 k_5 / (k_5 [HOCl] + k_6 [HOBr])\} \times \{[HOCl][HOBr] / (k_9 [HOCl] + k_{10} [HOBr])\}$$

Η ταχύτητα σχηματισμού του χλωροφορμίου αποδόθηκε από την εξίσωση 2.24 σε υπόγεια νερά της Σερβίας, όπου χλωριώθηκαν μετά από εφαρμογή διαφόρων μεθόδων φυσικοχημικής επεξεργασίας (Ivancev-Tumbas et al., 1999):

$$v = k t^m \quad (2.24)$$

όπου

v ταχύτητα αντίδρασης, $\mu\text{g L}^{-1}\text{min}^{-1}$

t χρόνος επαφής, min

m αδιάστατη σταθερά

Η σταθερά παίρνει τιμές από -0.614 έως -0.877 σε όλα τα χλωριωμένα δείγματα με μέσο όρο -0.728.

Για την προσομοίωση των ολικών τριαλογονομεθανίων και του χλωροφορμίου σε χλωριωμένα πόσιμα νερά της Τσεχίας εφαρμόστηκε κινητική πρώτης τάξης (εξισώσεις 2.25 και 2.26) και αναπτύχθηκε η σχέση 2.27 ως προς τη μείωση του υπολειμματικού χλωρίου (Abd El-Shafy and Grunwald, 2000):

$$THM_t = THM_0 \exp(kt) \quad (2.25)$$

$$CHCl_3_t = CHCl_3_0 \exp(kt) \quad (2.26)$$

$$THM = A + B \cdot \Sigma DCI \quad (2.27)$$

όπου

THM_t συγκέντρωση ολικών TAM σε χρόνο t, $\mu\text{g/L}$

THM_0 συγκέντρωση ολικών TAM σε χρόνο 0, $\mu\text{g/L}$

k σταθερά ταχύτητας αντίδρασης, day^{-1}

t χρόνος επαφής, day

$CHCl_3_t$ συγκέντρωση χλωροφορμίου σε χρόνο t, $\mu\text{g/L}$

$CHCl_3_0$ συγκέντρωση χλωροφορμίου σε χρόνο 0, $\mu\text{g/L}$

A, B σταθερές: 4.25 $\mu\text{g/L}$ και 10.31 μg ανά mg, αντίστοιχα

ΣDCI αθροιστική μείωση του υπολειμματικού χλωρίου, mg/L

Με βάση την κινητική δεύτερης τάξης, πρώτης τάξης ως προς την κατανάλωση σε χλώριο και πρώτης τάξης ως προς το δυναμικό σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων, αναπτύχθηκε το παρακάτω μοντέλο (Gallard and Gunten, 2002). Χρησιμοποιήθηκαν επιφανειακά νερά και διαλύματα χουμικού οξέος με σκοπό να μελετηθεί η φύση των πρόδρομων ουσιών των τριαλογονομεθανίων.

Έτσι σε χρόνο $t > t_i$ ισχύει:

$$1 / ([Cl_2]_i - [THMFP]_T) \times \ln \{ ([THMFP]_T [Cl_2]) / ([Cl_2]_i ([THMFP]_T - [THM])) \} = k t \quad (2.28)$$

όπου

$[Cl_2]_i$ συγκέντρωση του χλωρίου σε χρόνο t_i

$[THMFP]_T = [THMFP]_f - [THMFP]_i$

με $[THMFP]_f$ το δυναμικό σχηματισμού των TAM μετά το πέρας της αντίδρασης

και $[THMFP]_i$ το δυναμικό σχηματισμού των TAM μετά από χρόνο t_i

$[Cl_2]$ συγκέντρωση του χλωρίου σε χρόνο t

$[THM]$ συγκέντρωση TAM σε χρόνο t

k σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης 2^{ης} τάξης, $(\text{mol/L})^{-1}(\text{sec})^{-1}$

t χρόνος επαφής, h

Ο χρόνος t_i αντιστοιχεί σε χρόνο επαφής 3 ωρών, οπότε έχουν αντιδράσει οι «γρήγορες πρόδρομες ουσίες» (fast reacting THM precursors). Οι συγκεντρώσεις των ολικών τριαλογονομεθανίων εκφράζονται ως μmol χλωροφορμίου / L.

2.6. ΟΡΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΩΝ

Οι κανονισμοί των διεθνών οργανισμών για τα τριαλογονομεθάνια, καθώς και για τα υπόλοιπα παραπροϊόντα της χλωρίωσης, βασίζονται σε επιδημιολογικές μελέτες που γίνονται από το 1974. Γενικά η θέσπιση ορίων για τέτοιες ενώσεις είναι σχετικά δύσκολη λόγω της ανάγκης εξασφάλισης της απολύμανσης των νερών και ταυτόχρονα της ελαχιστοποίησης του σχηματισμού των παραπροϊόντων της.

Πρώτη το 1979 η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, EPA) θέσπισε όριο 100µg/L για τη μέση ετήσια συγκέντρωση των τεσσάρων τριαλογονομεθανίων στο πόσιμο νερό (EPA, 2001). Υπό το φως νέων δεδομένων και μελετών, η τιμή του Μέγιστου Επιπέδου Ρύπανσης (Maximum Contamination Level) αναθεωρήθηκε σε 80µg/L (EPA, 2000), ενώ η κατευθυντήρια τιμή για το διβρωμοχλωρομεθάνιο είναι 60µg/L (Toxicology Data Network, 2002). Το κριτήριο ποιότητας νερού για την προστασία της ανθρώπινης υγείας (ambient water quality criterion) για κάθε τριαλογονομεθάνιο είναι 0,19µg/L. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε πιθανότητα καρκινογένεσης 1 / 1.000.000 ανθρώπους, όταν αυτοί καταναλώνουν 2 L πόσιμου νερού και 6,5g ψαριών και θαλασσινών την ημέρα (Canadian Council of Resource and Environment Ministers, 1992).

Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) έχει θεσπίσει τις παρακάτω κατευθυντήριες τιμές για κάθε τριαλογονομεθάνιο (Cancho et al., 1999):

Χλωροφόρμιο	200µg/L
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	60µg/L
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	100µg/L
Βρωμοφόρμιο	100µg/L

Οι συγκεντρώσεις κάθε τριαλογονομεθανίου με βάση τις κατευθυντήριες οδηγίες διαφόρων πολιτειών της Β. Αμερικής δίνονται στον Πίνακα 2.2.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η νομοθεσία ήταν λιγότερο αυστηρή μέχρι πριν λίγα χρόνια. Το προτεινόμενο όριο, βάση της οδηγίας 98/83/EU ήταν 100µg/L για το σύνολο των τριαλογονομεθανίων (Cancho et al., 1999). Στην αναθεωρημένη οδηγία [COM (94) 612] όμως αναφέρονται νέα όρια: 40µg/L για το χλωροφόρμιο, 15µg/L για το βρωμοδιχλωρομεθάνιο και 25µg/L για το διβρωμοχλωρομεθάνιο με την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση του

χλωροφορμίου θα μειωθεί στα 30μg/L. Μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις των τριαλογονομεθανίων σύμφωνα με τη νομοθεσία διαφόρων Ευρωπαϊκών χωρών δίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.2: Κατευθυντήριες τιμές TAM (μg/L) σε διάφορες πολιτείες της Β. Αμερικής

Πολιτεία	Χλωροφόρμιο	Βρωμοδιχλωρο- μεθάνιο	Διβρωμοχλωρο- μεθάνιο	Βρωμοφόρμιο
Αριζόνα	0,49	0,19	0,19	0,19
Φλόριντα	6	0,6	1	4
Μασσαχουσέτη	5	-	-	-
Μινεσσότα	60	6	10	40
Νιου Χαμσάιρ	6	0,6	-	4
Ουισκόνσιν	6	0,6	60	4,4

(Πηγή: Toxicology Data Network, 2002)

Πίνακας 2.3: Όρια συγκεντρώσεων TAM (μg/L) σε διάφορες χώρες της Ευρώπης

Χώρα	Χλωροφόρμιο	Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	Ολικά TAM
Αυστρία			30
Βέλγιο			100
Γαλλία	30		
Γερμανία			10
Ελβετία			25
Ιρλανδία			100
Ιταλία			30
Λουξεμβούργο			50
Μεγάλη Βρετανία			100
Νορβηγία			100
Σουηδία			50
Φινλανδία	200	60	

(Πηγή: Νικολάου, 2001)

2.7 ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΩΝ

2.7.1 Διεργασίες ελέγχου τριαλογονομεθανίων

Στην πράξη διάφορες τεχνικές έχουν εφαρμοσθεί με σκοπό τον έλεγχο του σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων και γενικότερα των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, είτε μειώνοντας τις πρόδρομες ουσίες πριν το σχηματισμό τους (στρατηγικές πρόληψης), είτε απομακρύνοντας τα ίδια τα χλωροπαράγωγα μετά το σχηματισμό τους (στρατηγικές θεραπείας). Στην πρώτη περίπτωση περιλαμβάνονται ο έλεγχος του νερού στην πηγή, τεχνικές απομάκρυνσης των φυσικών πρόδρομων ουσιών και οι εναλλακτικοί τρόποι απολύμανσης, ενώ στη δεύτερη τεχνικές όπως απογύμνωση με αέρα και προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα (Singer, 1994, Διαμαντόπουλος, 1998).

2.7.1.1 Έλεγχος στην πηγή

Ο έλεγχος του νερού στην πηγή περιλαμβάνει κατάλληλη επεξεργασία του αχλωρίωτου νερού, με σκοπό τον έλεγχο των φυσικών πρόδρομων ουσιών και/ή της συγκέντρωσης των βρωμιόντων. Ως καλύτερη λύση ελέγχου της πηγής έχει προταθεί η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του εδάφους, προσθέτοντας διάφορα προσροφητικά υλικά, όπως γύψο, η οποία επηρεάζει σημαντικά την κίνηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα στο νερό (Oxenford, 1996). Άλλες στρατηγικές ελέγχου είναι ο έλεγχος του αλμυρού νερού, με σκοπό τη μείωση των ιόντων βρωμίου (Singer, 1994), καθώς και των θρεπτικών συστατικών που εισέρχονται στην πηγή, με σκοπό τη μείωση της ανάπτυξης φυκών και αλγών, τα οποία παρουσιάζουν ικανότητα παραγωγής πρόδρομων ουσιών και παραπροϊόντων (Oliver and Shindler, 1980).

2.7.1.2 Απομάκρυνση φυσικών πρόδρομων ουσιών

Οι τεχνικές απομάκρυνσης των φυσικών πρόδρομων ουσιών εστιάζουν στη μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα ή του διαλυμένου οργανικού άνθρακα. Οι κυριότερες είναι η ενισχυμένη κροκίδωση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και η διήθηση με μεμβράνες. Οι τρεις αυτές φυσικοχημικές διεργασίες διαφέρουν ως προς την αποτελεσματικότητα, το κόστος, τη λειτουργική πολυπλοκότητα και τα παράγωγά τους (Oxenford, 1996).

Μεγαλύτερες απομακρύνσεις (μέχρι 95% των φυσικών οργανικών ουσιών) έχουν επιτευχθεί με τη χρήση μεμβρανών, αλλά το κόστος είναι πολύ υψηλό και στις περισσότερες

εφαρμογές απαιτείται προ-επεξεργασία, ώστε οι μεμβράνες να παραμένουν καθαρές (Stevens et al., 1989, Oxenford, 1996, Siddiqui et al., 2000).

Η προσρόφηση της φυσικής οργανικής ύλης μπορεί να επιτευχθεί με χρήση κοκκώδους ενεργού άνθρακα, ενεργού άνθρακα σε σκόνη ή άλλων προσροφητικών υλικών (Sketchell et al., 1995, Oxenford, 1996, Huang and Yeh, 1999, Matsui et al., 1999). Το μειονέκτημα γενικά της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος λόγω της απαραίτητης αναγέννησης των φίλτρων σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Ως «καλύτερες διαθέσιμες τεχνολογίες» (Best Available Technologies, BAT) για τον έλεγχο των πρόδρομων ουσιών των παραπροϊόντων γενικά της απολύμανσης των νερών από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) αναγνωρίζονται η προσρόφηση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC) και η ενισχυμένη κροκίδωση (enhanced coagulation) (Edzwald, 1986, Volk et al., 2000).

Η ενισχυμένη κροκίδωση ορίζεται ως η τεχνική ελέγχου των παραπροϊόντων (κυρίως των τριαλογονομεθανίων και των αλογονωμένων οξικών οξέων) που γίνεται με χρήση κατάλληλων δόσεων κροκιδωτικού με σκοπό την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα των νερών (Edzwald and Tobiasson, 1999, Volk et al., 2000). Η ενισχυμένη κροκίδωση και γενικότερα η διεργασία της κροκίδωσης, η οποία εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία, περιγράφεται αναλυτικότερα στην παράγραφο 2.7.2.

2.7.1.3 Εναλλακτικοί τρόποι απολύμανσης

Οι εναλλακτικοί τρόποι απολύμανσης που έχουν μελετηθεί είναι η μονοχλωραμίνη, το διοξείδιο του χλωρίου, τα υπερμαγγανικά ιόντα, το όζον και η υπεριώδης ακτινοβολία (Wolfe, 1990, Cowman and Singer, 1994, Richardson et al., 1994, Singer, 1994, Katz et al., 1994). Όλοι οι παραπάνω τρόποι εγκυμονούν κινδύνους για τη δημόσια υγεία λόγω των παραπροϊόντων που σχηματίζονται, τα οποία είναι διαφορετικά από αυτά της χλωρίωσης, αλλά το ίδιο επικίνδυνα. Συγκεκριμένα τα κύρια ανεπιθύμητα παράγωγα κάθε μεθόδου είναι: στην απολύμανση με μονοχλωραμίνη το χλωροκυάνιο, στην απολύμανση με διοξείδιο του χλωρίου τα χλωριώδη ιόντα, στην απολύμανση με υπερμαγγανικά ιόντα το διοξείδιο του μαγγανίου, στην απολύμανση με όζον τα βρωμικά ιόντα, τα βρωμιωμένα οξικά οξέα και ακετονιτρίλια. Επίσης ορισμένα από τα παραπάνω οξειδωτικά, όπως η μονοχλωραμίνη, τα υπερμαγγανικά ιόντα και η υπεριώδης ακτινοβολία είναι φτωχά απολυμαντικά, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνα τους και αναφέρονται ως πρωτογενή ή δευτερογενή απολυμαντικά. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια γίνεται έρευνα σε «εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης»

(Advanced Oxidation Processes), οι οποίες περιλαμβάνουν συνδυασμένες εφαρμογές υδροξειδίου του υδρογόνου και όζοντος, UV ακτινοβολίας και όζοντος ή UV ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου (Singer, 1994, Volk et al., 1997). Ο σκοπός των διαδικασιών αυτών είναι να παράγονται δραστικές ρίζες με μικρή διάρκεια ζωής, οι οποίες λόγω της υψηλής δραστηριότητάς τους να μπορούν να οξειδώσουν ένα μεγάλο αριθμό ειδών που προκαλούν μόλυνση στο νερό.

2.7.1.4 Στρατηγικές θεραπείας

Οι στρατηγικές θεραπείας είναι τεχνικές απομάκρυνσης των τριαλογονομεθανίων και γενικότερα των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, αμέσως μετά το σχηματισμό τους. Οι πιο διαδεδομένες είναι η απογύμνωση με αέρα (air stripping), κατά την οποία τα πτητικά παράγωγα, όπως τα τριαλογονομεθάνια, εκλύονται από το νερό με ρεύμα αέρα και μεταφέρονται σε φίλτρο ενεργού άνθρακα (Jekel and Roberts, 1980, Singer, 1994), και η προσρόφησή τους σε ενεργό άνθρακα (Blum et al., 1994).

2.7.2 Κροκίδωση

2.7.2.1 Εισαγωγή

Η κροκίδωση αποτελεί την πιο διαδεδομένη φυσικοχημική διεργασία επεξεργασίας νερών και υγρών αποβλήτων και περιλαμβάνει τρία στάδια: Το στάδιο της καθεαυτού κροκίδωσης (coagulation), δηλ. την αποσταθεροποίηση ενός αιωρήματος, το στάδιο της συσσωμάτωσης (flocculation), δηλ. τη σύγκρουση και συγκόλληση των αιωρούμενων σωματιδίων προς μεγαλύτερα με σκοπό το διαχωρισμό τους, και τέλος την καθίζηση (sedimentation) και/ή τη διήθηση (filtration). Οι κυριότεροι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης αιωρημάτων είναι η συμπίεση της διπλής στοιβάδας των κολλοειδών με χρήση ηλεκτρολύτη, η προσρόφηση ιόντων στην επιφάνεια των κολλοειδών με απευθείας εξουδετέρωση του φορτίου, ο εγκλωβισμός των κολλοειδών σωματιδίων σε ίζημα και η γεφύρωση τους από μεγαλομόρια πολυμερών κροκιδωτικών. Οι κυριότεροι μηχανισμοί συσσωμάτωσης των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η περικινητική συσσωμάτωση, όπου η κίνησή τους καταλήγει σε συγκρούσεις και η συσσωμάτωση προκαλείται από την κίνηση Brawn, και η ορθοκινητική συσσωμάτωση, η οποία οφείλεται στη διαφορική κίνηση τμημάτων του υγρού.

Στην περίπτωση των αστικών λυμάτων η κροκίδωση θεωρείται βασική διεργασία σε περιπτώσεις επαναχρησιμοποίησής τους. Ακολουθεί τη δευτεροβάθμια ή δευτερογενή

καθίζηση και συχνά αναφέρεται ως τριτοβάθμια ή τριτογενής επεξεργασία. Κατά τη δευτεροβάθμια ή βιολογική επεξεργασία των αστικών λυμάτων απομακρύνεται μέρος των κολλοειδών και διαλυτών οργανικών μέσω του μεταβολισμού των μικροοργανισμών (βιολογική οξειδωση) και τα επεξεργασμένα λύματα διατίθενται σε υδάτινους αποδέκτες. Η επαναχρησιμοποίησή τους επιβάλλει περαιτέρω επεξεργασία (τριτογενής) με πρώτο στάδιο την κροκίδωση και στη συνέχεια διήθηση για απομάκρυνση της εναπομείνουσας θολότητας, του φωσφόρου και του οργανικού φορτίου. Στην πράξη η κροκίδωση γίνεται σε δεξαμενή άμεσης και γρήγορης ανάμιξης, όπου προστίθεται το κροκιδωτικό, η συσσωμάτωση σε δεξαμενή όπου απαιτείται αργή ανάμιξη και ακολουθεί η διήθηση σε φίλτρα άμμου. Βελτιστοποίηση των παραπάνω σταδίων μπορεί να γίνει με προσθήκη των κροκιδωτικών στα φίλτρα άμμου (contact filtration) με σκοπό την ελαχιστοποίηση του κόστους της τριτογενούς επεξεργασίας.

2.7.2.2 Κροκίδωση χουμικών ουσιών με alum

Μία εφαρμογή της κροκίδωσης και πεδίο έρευνας αρκετών ερευνητών αποτελούσε για χρόνια η απομάκρυνση του φυσικού χρώματος από το πόσιμο νερό (Edzwald, 1986). Υπεύθυνες ουσίες για την ύπαρξη χρώματος ήταν οι χουμικές, οι οποίες ήταν παρούσες στο ανεπεξέργαστο νερό, και θεωρούνταν οργανικά μεγαλομόρια που φέρουν αρνητικό φορτίο. Η μορφή αυτή τους αποδίδει χαρακτηριστικά κολλοειδών, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν με κροκίδωση και συσσωμάτωση (Odegaard et al., 1999). Από τη στιγμή της ανακάλυψης των τριαλογονομεθανίων οι ερευνητές που ασχολιόταν με την απομάκρυνση των χουμικών ουσιών με σκοπό τη μείωση του χρώματος των νερών, έστρεψαν το ενδιαφέρον τους στην απομάκρυνση των χουμικών μορίων και γενικότερα της φυσικής οργανικής ύλης (Natural Organic Matter, NOM) για τον έλεγχο των παραπροϊόντων της χλωρίωσης (Oliver and Lawrence, 1979, Edzwald, 1986, Reckhow and Singer, 1990, Oxenford, 1996, O'Melia et al., 1999, Ivancez-Tumbas, 1999).

Η έρευνα των παραπάνω επιστημόνων κατέληξε στη χρήση ένυδρου θειϊκού αργιλίου ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) γνωστού ως alum, ή ένυδρων χλωριούχων και θειικών αλάτων του τρισθενούς σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα), ως κροκιδωτικά σε δόσεις ανάλογες με την αρχική συγκέντρωση των χουμικών ουσιών, μέχρι μια μέγιστη δόση όπου πάνω από αυτή εμφανιζόταν ανασταθεροποίηση των χουμικών. Η απομάκρυνση της οργανικής ύλης που έχει επιτευχθεί από αυτές τις μελέτες ποικίλει λόγω:

- α). Της διαφορετικής φύσης και συγκέντρωσης της φυσικής οργανικής ύλης στα νερά, μετρούμενης ως διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC),
- β). Τους διάφορους τύπους και δόσεις των κροκιδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν,
- γ). Τα διάφορα pH και γενικότερα τις διάφορες συνθήκες που έλαβε χώρα η κροκίδωση.

Όσον αφορά στη φύση της φυσικής οργανικής ύλης, εκτός από τις ενεργές ομάδες των μορίων της που παρέχουν τα αρνητικά φορτία, στην αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης παίζουν ρόλο και άλλες χημικές ιδιότητες, όπως το Μοριακό Βάρος και η υδροφοβία (Edzwald and Tobiason, 1999). Από τους παραπάνω η απορρόφηση στα 254 nm ανά μονάδα διαλυμένου οργανικού άνθρακα σε mg/L ή ειδική UV απορρόφηση (specific ultraviolet absorbance, SUVA) χρησιμοποιήθηκε ως λειτουργικός δείκτης της φύσης της οργανικής ύλης και της αποτελεσματικότητας της κροκίδωσης για την απομάκρυνση της φυσικής οργανικής ύλης, του διαλυμένου οργανικού άνθρακα και γενικότερα των πρόδρομων ουσιών των παραπροϊόντων της χλωρίωσης. Στον Πίνακα 2.4 φαίνονται οι κατευθυντήριες οδηγίες για τη σύσταση της φυσικής οργανικής ύλης και την αναμενόμενη απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα ανάλογα με τις τιμές της ειδικής UV απορρόφησης.

Πίνακας 2.4: Κατευθυντήριες τιμές για τη φύση της NOM και την απομάκρυνση του DOC

SUVA	Σύσταση NOM	Απομάκρυνση DOC κατά την κροκίδωση
>4	Κυρίως χουμικές ουσίες με υψηλή υδροφοβία και υψηλά M.B.	Η NOM ελέγχει την κροκίδωση. Απομάκρυνση >50% με alum
2-4	Λίγες χουμικές ουσίες, Μίγμα υδρόφιλων και υδρόφοβων ουσιών με διάφορα M.B.	Η NOM επηρεάζει την κροκίδωση. Απομάκρυνση DOC 25-50% με alum
<2	Κυρίως μη χουμικές ουσίες χαμηλής υδροφοβίας και χαμηλών M.B.	Η NOM επηρεάζει ελάχιστα την κροκίδωση. Απομάκρυνση DOC <25% με alum

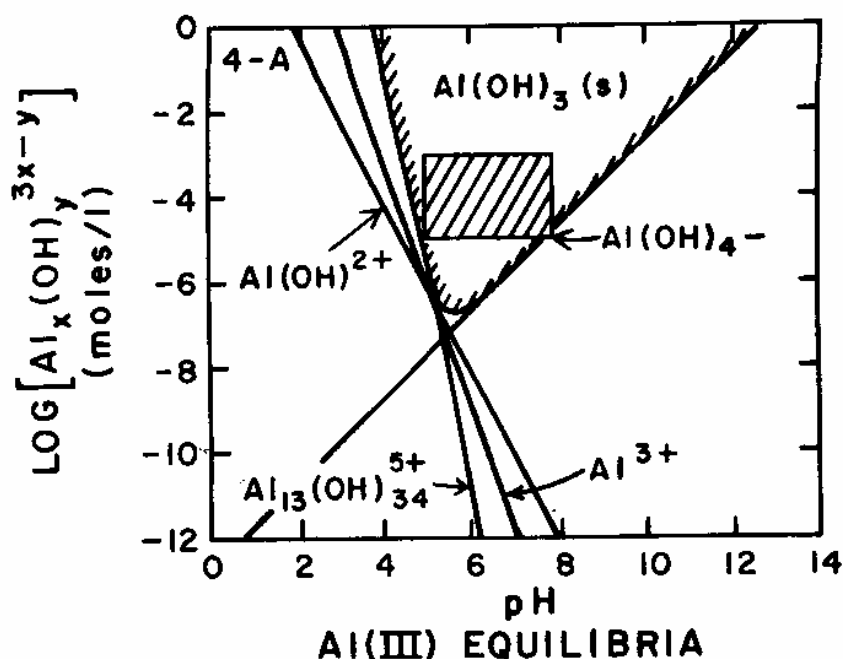
(Πηγή: Edzwald and Tobiason, 1999)

Το alum σχηματίζει υδατοσύμπλοκα, στα οποία ιόντα ή μόρια νερού συνδέονται με το κεντρικό μεταλλοϊόν π.χ. $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, κ.τ.λ. βάση των

απλουστευμένων εξισώσεων 2.29-2.32 που ακολουθούν. Το $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ είναι το δυσδιάλυτο άλας του αργιλίου που σχηματίζεται (Εξίσωση 2.33).



Το Σχήμα 2.8 αποτελεί το λογαριθμικό διάγραμμα συγκεντρώσεων του αργιλίου όπου φαίνεται η σχέση μεταξύ του pH και των διάφορων ειδών του αργιλίου.

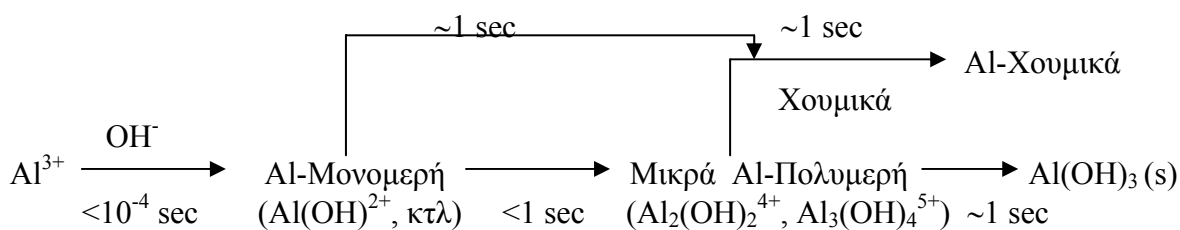


Σχήμα 2.8: Λογαριθμικό διάγραμμα συγκεντρώσεων των διαφόρων ειδών του αργιλίου σε σχέση με το pH (Weber, 1972).

Η υδρόλυση του αργιλίου λαμβάνει χώρα σχεδόν στιγμιαία, έτσι ώστε τα θετικά φορτισμένα είδη που είναι διαθέσιμα για να αντιδράσουν με τα αρνητικά φορτία της φυσικής οργανικής ύλης να εξαρτώνται κυρίως από το pH (Edzwald and Tobiason, 1999). Συγκεκριμένα, η κροκίδωση με alum σε χαμηλά pH απαιτεί μικρότερες δόσεις σε σχέση με υψηλά pH (>7), όπου εκεί η κροκίδωση καθίσταται δύσκολη και με υψηλό κόστος λόγω της αποπρωτονίωσης των χουμικών ουσιών, δηλ. αύξησης του αρνητικού φορτίου τους (Edzwald and Tobiason, 1999, O'Melia et al, 1999). Η αποτελεσματικότητα του alum ως κροκιδωτικού

μπορεί να επηρεασθεί επίσης από τη σκληρότητα του διαλύματος και τη θερμοκρασία. Τα δισθενή ιόντα (σκληρότητα) συμπλοκοποιούνται με τις χουμικές ουσίες, μειώνοντας έτσι το φορτίο τους, επομένως μειώνεται και η απαίτηση σε δόση κροκιδωτικού. Τέλος, η εξειδίκευση των θετικά φορτισμένων ειδών αργιλίου μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, επομένως η απαίτηση σε alum αυξάνει (O'Melia et al, 1999).

Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την κροκίδωση των χουμικών ουσιών με alum εξαρτώνται από το pH της κροκίδωσης, τη δόση του alum και τη συγκέντρωση του δείγματος σε χουμικές ουσίες, εκφρασμένη ως συγκέντρωση οργανικού φορτίου (O'Melia et al., 1999). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9 κατά την κροκίδωση με alum οι χουμικές ουσίες καθιζάνουν είτε ως αργιλο-χουμικά σωματίδια είτε προσροφημένα στα σωματίδια του αργιλίου. Στην πρώτη περίπτωση τα διαλυτά ιόντα αργιλίου αλληλεπιδρούν πολύ γρήγορα με τα αρνητικά φορτισμένα μεγαλομόρια χουμικών, συσσωματώνονται και καθιζάνουν απευθείας (Edzwald, 1986, Edzwald and Tobiason, 1999). Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα στα συνήθη pH της κροκίδωσης, δηλ. 5-6, για TOC < 5mg/L και μέχρι μια συγκεκριμένη δόση alum (π.χ. για TOC = 4-5mg/L η δόση alum δεν πρέπει να ξεπερνά τα 30mg/L). Περαιτέρω προσθήκη alum προκαλεί προσρόφηση θετικών διαλυτών ιόντων αλουμινίου στα αργιλοχουμικά σωματίδια με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σταθερά θετικά φορτισμένα αργιλο-χουμικά συσσωματώματα. Στη δεύτερη περίπτωση τα υδροξείδια του αργιλίου καθιζάνουν από μόνα τους και στη συνέχεια τα μόρια των χουμικών ουσιών, των οποίων το φορτίο έχει ήδη εξουδετερωθεί, καθώς και τα τυχόν σχηματιζόμενα διαλυτά αργιλο-χουμικά είδη προσροφώνται πάνω στα σωματίδια $Al(OH)_3(s)$ (Edzwald, 1986, Edzwald and Tobiason, 1999). Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα σε $pH > 6$ ή ακόμα και σε μεγαλύτερα pH όταν οι απαιτούμενες δόσεις alum είναι πολύ υψηλές λόγω υψηλών συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου ($TOC > 5mg/L$) και είναι αποτέλεσμα φυσικο-χημικών δυνάμεων, όπως δεσμών υδρογόνου, δυνάμεων Van der Waals, υδρόφοβων δυνάμεων κ.ά. (O'Melia et al, 1999).



Σχήμα 2.9: Προτεινόμενοι μηχανισμοί για την κροκίδωση των χουμικών ουσιών με alum (Πηγή: Edzwald, 1986)

2.7.2.3 Ενισχυμένη κροκίδωση

Για τον καθορισμό της βέλτιστης κροκίδωσης χρειάζεται μελέτη των συνθηκών κροκίδωσης, της δόσης του κροκιδωτικού και του pH, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη απομάκρυνση σωματιδίων, θολότητας, οργανικού άνθρακα και πρόδρομων ουσιών των παραπροϊόντων της χλωρίωσης με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση του υπολείμματος του κροκιδωτικού. Στην τεχνική της ενισχυμένης κροκίδωσης ο κύριος στόχος είναι η χρήση κατάλληλων δόσεων κροκιδωτικού για την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα με σκοπό τον έλεγχο των παραπροϊόντων της χλωρίωσης σε συστήματα επεξεργασίας πόσιμου νερού. Η EPA καθορίζει τις απαιτήσεις της ενισχυμένης κροκίδωσης μέσω μιας διεργασίας δύο σταδίων (Edzwald and Tobiason, 1999, Volk et al., 2000):

1) Στο πρώτο στάδιο καθορίζεται το ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα που πρέπει να απομακρυνθεί με βάση τη συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και την αλκαλικότητα του ανεπεξέργαστου νερού (Edzwald and Tobiason, 1999; Volk et al., 2000). Αυτό επιτυγχάνεται με παρακολούθηση του ολικού οργανικού άνθρακα του ανεπεξέργαστου και του επεξεργασμένου νερού σε μηνιαία βάση για τουλάχιστον ένα χρόνο (Edzwald and Tobiason, 1999). Ένα σύστημα νερού που προσεγγίζει ή υπερβαίνει τα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα που φαίνονται στον Πίνακα 2.5, ικανοποιεί τις απαιτήσεις της ενισχυμένης κροκίδωσης. Σε δείγματα νερών που η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα ή της ειδικής UV απορρόφησης είναι μικρότερη του 2 mg/L δεν κρίνεται αναγκαία η εφαρμογή της ενισχυμένης κροκίδωσης.

Πίνακας 2.5: Απαιτούμενα ποσοστά απομάκρυνσης TOC στην ενισχυμένη κροκίδωση

TOC ανεπεξέργαστου νερού (mg/L)	Αλκαλικότητα ανεπεξέργαστου νερού mg/L CaCO ₃		
	<60	60-120	>120
>2-4	35	25	10
>4-8	45	35	25
>8	50	40	30

Πηγή: (Edzwald and Tobiason, 1999)

2) Το δεύτερο στάδιο εφαρμόζεται όταν στο σύστημα νερού είναι δύσκολο να προσεγγισθούν οι απαιτήσεις του Πίνακα 2.5. Πρόκειται για δοκιμές κροκίδωσης σε ορισμένα pH ανάλογα με την αλκαλικότητα του ανεπεξέργαστου νερού, με συγκεκριμένα κροκιδωτικά και δόσεις για την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα χρησιμοποιώντας ειδικά δοχεία, γνωστά ως *jars* (Edzwald and Tobiason, 1999). Ειδικότερα, αν χρησιμοποιηθεί το alum ως κροκιδωτικό γίνονται συνεχείς δοκιμές κροκίδωσης με δόση κροκιδωτικού 10mg/L κάθε φορά, μέχρι η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα να σταθεροποιηθεί σε λιγότερο από 0.3mg/L ή η ειδική UV απορρόφηση του επεξεργασμένου νερού να είναι μικρότερη από 2. Η δόση στην οποία επιτυγχάνονται οι παραπάνω απαιτήσεις αποτελεί τη βέλτιστη δόση και καθορίζει τα εναλλακτικά επίπεδα ενισχυμένης κροκίδωσης σε περίπτωση που δεν προσεγγίζεται το στάδιο 1 (Volk et al., 2000). Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται κροκιδωτικά του τρισθενούς σιδήρου, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, η προστιθέμενη δόση σε κάθε δοκιμή είναι 9.1mg/L και 9.5mg/L αντίστοιχα.

Αν και η τεχνική της ενισχυμένης κροκίδωσης, όπως ορίζεται από την EPA, αποτελεί ένα εξαιρετο στόχο για τον έλεγχο των τριαλογονομεθανίων και γενικότερα των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα στην υλοποίησή της. Το κύριο μειονέκτημα που αφορά στο δεύτερο στάδιο έγκειται στο είδος του κροκιδωτικού. Κατά τις δοκιμές κροκίδωσης του δεύτερου σταδίου δεν προβλέπεται χρήση κροκιδωτικών, όπως χλωριούχων αλάτων του αργιλίου και οργανικών κατιονικών πολυμερών, τα οποία θεωρούνται αποδοτικά σε ουδέτερα pH (Edzwald and Tobiason, 1999). Άλλο σημαντικό μειονέκτημα της ενισχυμένης κροκίδωσης είναι ότι ο ολικός οργανικός άνθρακας δεν είναι πολύ καλή παράμετρος για την αξιολόγηση της απομάκρυνσης της φυσικής οργανικής ύλης. Η μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα, που αντιπροσωπεύει το 90-99% του ολικού, θα ήταν πιο ακριβής γι' αυτή την περίπτωση, όπου ο σωματιδιακός άνθρακας δεν ελέγχει το σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων. Επιπρόσθετα, η δειγματοληψία από τα ειδικά δοχεία όπου γίνεται η κροκίδωση για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα είναι δύσκολη και μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα κατά την εκτίμηση της βέλτιστης δόσης του κροκιδωτικού (Edzwald and Tobiason, 1999).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΥΛΙΚΑ

3.1.1 Δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής

Τα δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής προερχόταν από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Η μονάδα της δευτεροβάθμια επεξεργασία χρησιμοποιεί βιολογικό αντιδραστήρα ενεργού ιλύος. Τα δείγματα συλλεγόταν από την έξοδο της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης πριν τη δεξαμενή χλωρίωσης.

Για τα πειράματα μελέτης της απ' ευθείας χλωρίωσης των επεξεργασμένων λυμάτων η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 2/12/99 (Δείγμα 1), ενώ για τις δοκιμές κροκίδωσης και στη συνέχεια χλωρίωσης στις 7/8/00 (Δείγμα 2). Τα γενικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Οι μετρήσεις των παραμέτρων αυτών έγιναν αμέσως μετά τις δειγματοληψίες, σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ανάλυσης νερών και υγρών αποβλήτων (APHA, AWWA, WEF, 1992).

Πίνακας 3.1: Γενικά χαρακτηριστικά δειγμάτων

Παράμετρος	Δείγμα 1	Δείγμα 2
pH	7,25	7,22
TSS (mg/L)	4,2	4
BOD (mgO ₂ /L)	8	21
COD (mgO ₂ /L)	32,1	41,5
TOC (mg/L)	7,74	9,86
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	0,17	0,62
N-Kjeldahl (mg/L)	0,57	1,86
Απορρόφηση στα 254nm (cm ⁻¹)	Δεν μετρήθηκε	0,256

3.1.2 Συνθετικό δείγμα

Το συνθετικό δείγμα παρασκευάστηκε στο εργαστήριο για τις ανάγκες της μελέτης της επίδρασης της νιτρικοποίησης στο σχηματισμό τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση υγρών αποβλήτων. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε από το δείγμα 1, το οποίο έχει υποστεί πλήρη νιτρικοποίηση, εμπλουτίζοντάς το σε αμμωνία, ώστε το συνθετικό να αποτελεί περίπτωση μερικής νιτρικοποίησης: Σε 2L δείγματος 1 έγινε προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πυκνού διαλύματος NH_4Cl (4000mg/L). Η τελική συγκέντρωση του συνθετικού δείγματος σε $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ήταν 5.24 mg/L, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν ίδιες με το δείγμα 1 (Πίνακας 1).

3.1.3 Απολυμαντικό μέσο

Ως μέσο απολύμανσης χρησιμοποιήθηκε υποχλωριώδες νάτριο βιομηχανικής προέλευσης. Η συγκέντρωσή του σε ενεργό χλώριο προσδιοριζόταν με την ιωδομετρική μέθοδο 4500-Cl.B (APHA, AWWA, WEF, 1992) ακριβώς πριν από κάθε σειρά πειραμάτων, λόγω της μείωσης της συγκέντρωσής του με την πάροδο του χρόνου. Αρχικά προσδιορίστηκε 9% κ.ο. σε ενεργό χλώριο, ενώ μέχρι την τελευταία σειρά πειραμάτων είχε μειωθεί σε 7,5% κ.ο., παρόλο που το διάλυμα φυλασσόταν στους 4°C.

Από το παραπάνω παρασκευαζόταν ένα διάλυμα 625 mg/L. Ανάλογα με τη δόση χλωρίου που χρησιμοποιόταν σε κάθε σειρά πειραμάτων γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας απολυμαντικού στα δείγματα (για παράδειγμα η δόση χλωρίου 10 mg/L απαιτούσε 1,6ml NaOCl /100ml δείγματος).

3.2 ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

3.2.1 Περιγραφή πειραμάτων χλωρίωσης

Όλα τα πειράματα χλωρίωσης έγιναν υπό συνθήκες διαλείποντος έργου (batch) σε κλειστές κωνικές φιάλες. Η χλωρίωση περιελάμβανε την ανάμιξη 100ml δείγματος με κατάλληλη ποσότητα υποχλωριώδους νατρίου ανάλογα με την απαιτούμενη δόση χλωρίου. Οι κωνικές φιάλες προσαρμοζόταν σε ειδικές υποδοχές περιστροφικού αναδευτήρα (ο οποίος λειτουργούσε στα 75 rpm) και το όλο σύστημα βρισκόταν μέσα σε επωαστικό θάλαμο, ώστε να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία καθόλη τη διάρκεια κάθε πειράματος. Όσον αφορά στο pH των δειγμάτων δεν χρειαζόταν καμμία επιπλέον ρύθμιση για να παραμείνει στα ίδια επίπεδα κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης, αφού η ρυθμιστική ικανότητα των αποβλήτων ήταν υψηλή. Πράγματι το pH δεν μεταβλήθηκε πάνω από 0.2 μονάδες σε κανένα πείραμα χλωρίωσης.

Η παραγωγή των τριαλογονομεθανίων στα διάφορα πειράματα αξιολογήθηκε με βάση τους χρόνους επαφής δείγματος και χλωρίου, οι οποίοι ήταν 5, 15, 30, 60 και 120 λεπτά σε κάθε πείραμα. Οι χρόνοι 15 έως 60 λεπτά προσομοιάζουν αρκετά καλά τους πραγματικούς χρόνους παραμονής των επεξεργασμένων λυμάτων στη δεξαμενή χλωρίωσης, ενώ οι χρόνοι 5 και 120 λεπτά εφαρμόστηκαν ώστε να εξαχθούν ολοκληρωμένα συμπεράσματα σχετικά με την κινητική της αντίδρασης σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων, η οποία εξάλλου αναμενόταν γρήγορη σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Μετά το πέρας των παραπάνω προκαθορισμένων χρόνων σε κάθε χλωριωμένο δείγμα μετριόταν άμεσα το υπολειμματικό χλώριο, καθώς και το αμμωνιακό άζωτο στα χλωριωμένα δείγματα που προήλθαν από το συνθετικό δείγμα (βλ. Αναλυτικές μέθοδοι). Μέχρι την ανάλυση των τριαλογονομεθανίων (βλ. Αναλυτικές μέθοδοι), η οποία γινόταν το αργότερο σε μία εβδομάδα, ήταν απαραίτητο να πραγματοποιηθεί συντήρηση των χλωριωμένων δειγμάτων: Τα δείγματα μεταφερόταν σε ειδικά υάλινα φιαλίδια όγκου 40ml με βιδωτό πώμα το οποίο φέρει εσωτερικά silicone septum επικαλυμένο με TFE και η αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων σταματούσε με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας (0,1-0,5ml ανάλογα με το υπολειμματικό χλώριο του δείγματος) διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N στα 40ml δείγματος. Για την αποφυγή υδρόλυσης ενδιαμέσων προϊόντων απαραίτητη ήταν η προσθήκη σταγόνων HCl 6N. Τα φιαλίδια φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4°C μέχρι τη στιγμή της ανάλυσης (APHA, AWWA, WEF, 1992).

3.2.2 Πειράματα μελέτης της αντίδρασης σχηματισμού τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση επεξεργασμένων λυμάτων

Συνολικά τέσσερις σειρές πειραμάτων απ' ευθείας χλωρίωσης έλαβαν χώρα στη δευτεροβάθμια εκροή της 2/12/99 (δείγμα 1) και στο συνθετικό δείγμα. Σκοπός τους ήταν η μελέτη της επίδρασης της δόσης του χλωρίου, της νιτριοποίησης, του pH και της θερμοκρασίας στο σχηματισμό τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Σε όλα αυτά τα πειράματα ακολουθήθηκε η διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω.

Πρώτη σειρά πειραμάτων

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων έγινε χλωρίωση τριών επιπέδων με προσθήκη 0,35, 0,8 και 1,6ml από το διάλυμα του υποχλωριώδους νατρίου σε 100ml δείγματος 1, δηλ. δόσεις χλωρίου 2, 5 και 10 mg/L, αντίστοιχα. Οι δόσεις αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία και είναι κατάλληλες για την απολύμανση μερικώς και πλήρως νιτριοποιημένων αστικών λυμάτων μετά από αερόβια επεξεργασία. Για κάθε δόση χλωρίου χλωριωμένα δείγματα λαμβάνονταν σε όλους τους προκαθορισμένους χρόνους επαφής απολυμαντικού-δείγματος. Η θερμοκρασία στον επωαστικό θάλαμο παρέμενε στους 20°C και το pH ίσο με 7,25 (φυσικό pH) καθόλη τη διάρκεια της σειράς.

Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Σ' αυτή τη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε επιπλέον η επίδραση της νιτριοποίησης εφαρμόζοντας τις παραπάνω τρεις δόσεις χλωρίου υπό τις ίδιες συνθήκες (χρόνοι επαφής, pH και θερμοκρασία) όπως στο δείγμα 1 (περίπτωση πλήρους νιτριοποίησης) και στο συνθετικό δείγμα (περίπτωση μερικής νιτριοποίησης).

Τρίτη σειρά πειραμάτων

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων έλαβε χώρα χλωρίωση του δείγματος 1 για τους ίδιους χρόνους επαφής, θερμοκρασία 20°C και δόση χλωρίου 10 mg/L, προσαρμόζοντας το pH του δείγματος 1 αρχικά στο 6 και στη συνέχεια στο 8,5. Το εύρος αυτό καλύπτει τις πιθανές εναλλαγές του pH αστικών λυμάτων. Για την οξύνιση του δείγματος χρησιμοποιήθηκε HCl κανονικότητας 6N, ενώ για την αύξηση του pH NaOH 6N. Ως σταθερή δόση χλωρίου επιλέχθηκε η 10 mg/L, γιατί σ' αυτή εμφανίζονται τα υψηλότερα επίπεδα τριαλογονομεθανίων και μπορεί να γίνει καλύτερη εκτίμηση της επίδρασης του pH στο σχηματισμό τους.

Αποτελέσματα κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 με 10 mg/L στο φυσικό του pH προέκυψαν από την πρώτη σειρά πειραμάτων κατά τη μελέτη της επίδρασης της δόσης.

Τετάρτη σειρά πειραμάτων

Για την επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό τριαλογονομεθανίων, εκτός από τα αποτελέσματα της χλωρίωσης στους 20°C, έγιναν πειράματα χλωρίωσης του δείγματος 1 θέτοντας τον επωαστικό θάλαμο σε δύο επιπλέον θερμοκρασίες: 15°C και 25°C. Το pH παρέμεινε αμετάβλητο 7,25, όπως και οι χρόνοι επαφής απολυμαντικού-δείγματος, ενώ και σ' αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η υψηλή δόση χλωρίου, δηλ. 10 mg/L.

3.2.3 Δοκιμές κροκίδωσης

Οι δοκιμές κροκίδωσης έγιναν στη δευτεροβάθμια εκροή της 7/8/00 (δείγμα 2) με σκοπό την απομάκρυνση ενός ποσοστού οργανικού φορτίου από το δείγμα, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με τον έλεγχο των τριαλογονομεθανίων.

Ως κροκιδωτικό παρασκευάστηκε διάλυμα του άλατος $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (ή alum) συγκέντρωσης 0,1 mol $[Al^{3+}] / L$, το οποίο χρησιμοποιήθηκε μετά από 24 ώρες, ώστε να έχουν ολοκληρωθεί οι αντιδράσεις υδρόλυσης και η συγκέντρωσή του να είναι σταθερή. Οι δόσεις που δοκιμάστηκαν με προσθήκη κατάλληλων όγκων από το παραπάνω διάλυμα σε 1L δείγματος 2 ήταν:

0	0,1	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	και	2,5	mmol $[Al^{3+}] / L$	ή
0	33	83	166,5	250	333	500	666,5	και	833	mg / L alum	αντίστοιχα

Για την εκτέλεση των πειραμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Jar Test της εταιρείας VELP μοντέλο F.6/5, η οποία παρέχει τη δυνατότητα ανάδευσης έξι υάλινων δοχείων (jars) με ανεξάρτητους αναδευτήρες ρυθμιζόμενων στροφών. Οι διαστάσεις των δοχείων ήταν 11cm μήκος, 11cm πλάτος και 18cm ύψος. Κάθε δοχείο γεμιζόταν με 1L δείγματος και υπό συνθήκες ταχείας ανάδευσης έγινε προσθήκη 0 1 2,5 5 7,5 10 15 20 και 25 ml από το διάλυμα του κροκιδωτικού, αντίστοιχα, για κάθε μία από τις προαναφερθείσες δόσεις. Αρχικά γινόταν ανάδευση επί 5 λεπτά στις 200 στροφές το λεπτό (rapid mix stage) για την πλήρη διασπορά του κροκιδωτικού, στη συνέχεια ακολουθούσε ανάδευση επί 10 λεπτά στις 45 στροφές το λεπτό (slow mix stage), όπου ελάμβανε χώρα η συσσωμάτωση των σωματιδίων, και τέλος το στάδιο της καθίζησης με διάρκεια 30 λεπτά (settling stage). Μετά την καθίζηση, στην υπερκείμενη φάση κάθε jar γινόταν μέτρηση του

DOC και της απορρόφησης του φωτός μήκους κύματος 254nm (βλ. Αναλυτικές μέθοδοι) αφού πρώτα τα δείγματα περνούσαν από υαλόφιτρο τύπου A/E της εταιρείας GELMAN, κατάλληλο για την κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών (APHA, AWWA, WEF, 1992).

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων DOC επιλέχθηκαν τα δείγματα που θα χλωριωνόταν, ώστε να παρατηρηθούν τυχόν διαφορές στην παραγωγή των τριαλογονομεθανίων. Ακολούθησαν πειράματα χλωρίωσης, όμοια με παραπάνω, με δόση χλωρίου 10 mg/L στους 20°C, όπως ακριβώς περιγράφηκαν παραπάνω, στα δείγματα που είχαν προστεθεί οι παρακάτω δόσεις κροκιδωτικού:

0 0,5 1 1,5 2 και 2,5 mmol [Al³⁺] / L ή αντίστοιχα
0 166,5 333 500 666,5 και 833 mg / L alum

3.2.4 Δυναμικό σχηματισμού τριαλογονομεθανίων

Σε όλα τα δείγματα που θα υπόκειντο σε πείραμα χλωρίωσης εφαρμόστηκε το τεστ του δυναμικού σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων (Trihalomethane Formation Potential, THMFP).

Σκοπός του τεστ ήταν να εκτιμηθούν τα μέγιστα επίπεδα παραγωγής τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση των συγκεκριμένων δειγμάτων αποβλήτων. Για να επιτευχθεί αυτό κάθε δείγμα χλωριώθηκε με «περίσσεια χλωρίου», προσθέτοντας την απαραίτητη ποσότητα από το διάλυμα του υποχλωριώδους νατρίου σε 40ml δείγματος. Ως «περίσσεια χλωρίου» αναφέρεται η δόση η οποία αφήνει τουλάχιστον 1mg/L υπολειμματικό χλώριο στο δείγμα μετά το πέρας του τεστ (APHA, AWWA, WEF, 1992). Για τα επεξεργασμένα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία, η δόση αυτή ήταν γύρω στα 30mg/L. Ο χρόνος επαφής δείγματος απολυμαντικού έχει καθορισθεί στις 7 μέρες μέσα σε επωαστικό θάλαμο (απουσία φωτός) και η θερμοκρασία στους 25°C (APHA, AWWA, WEF, 1992).

Μετά το πέρας της επταήμερης επώασης, η αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων σταματούσε με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος Na₂S₂O₃ 0.1N και η συντήρηση των δειγμάτων μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής τους ήταν όμοια με αυτή που περιγράφηκε στα πειράματα χλωρίωσης.

3.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.3.1 Μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου

Σε κάθε χλωριωμένο δείγμα γινόταν άμεση μέτρηση του ελεύθερου διαθέσιμου (HOCl, OCl⁻) καθώς και του ολικού (άθροισμα ελεύθερου και χλωραμινών) υπολειμματικού χλωρίου χρησιμοποιώντας έτοιμα αντιδραστήρια της εταιρείας Merck, σύμφωνα με την πρότυπη φασματοφωτομετρική μέθοδο 4500-Cl G. “DPD Colorimetric method” (APHA, AWWA, WEF, 1992). Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση της διμεθυλ-π-φαινυλενδιαμίνης με το υποχλωριώδες οξύ και το υποχλωριώδες ιόν προς σχηματισμό ενός ροζ προϊόντος, το οποίο μετράται φασματοφωτομετρικά. Η μέτρηση της απορρόφησης στα 557nm έγινε με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο UV-1200 σε τετράγωνες κυψελίδες 1cm.

3.3.2 Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου

Μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκαν στα χλωριωμένα δείγματα που προέκυψαν από τα πειράματα χλωρίωσης του συνθετικού δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της εταιρείας Merck με έτοιμα αντιδραστήρια, βασισμένη στην πρότυπη φασματοφωτομετρική μέθοδο 4500-NH3 D. “Phenate method” (APHA, AWWA, WEF, 1992). Η μέθοδος βασίζεται σε δύο αντιδράσεις. Αρχικά η αμμωνία αντιδρά με το υποχλωριώδες οξύ προς σχηματισμό μονοχλωραμίνης και στη συνέχεια η μονοχλωραμίνη με μία υποκατεστημένη φαινόλη δίνει μία μπλε ένωση την ινδοφαινόλη, η οποία μετράται φασματοφωτομετρικά. Με τον τρόπο αυτό στις τιμές του αμμωνιακού αζώτου συμπεριλαμβάνονται και οι συγκεντρώσεις των χλωραμινών που μπορεί να υπάρχουν στο δείγμα. Η μέτρηση της απορρόφησης της ινδοφαινόλης στα 712nm έγινε με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο UV-1200 σε τετράγωνες κυψελίδες 1cm.

3.3.3 Μέτρηση DOC

Η μέτρηση αυτή έγινε πριν και μετά τις δοκιμές κροκίδωσης του δείγματος 2, ώστε να εκτιμηθεί η απόδοση κάθε δόσης κροκιδωτικού. Ως διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC) ορίζεται το κλάσμα του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) που περνάει μέσα από φίλτρο με

μέγεθος πόρων 0.45μm, γι'αυτό και μετά τις κροκιδώσεις ακολουθούσε διήθηση των δειγμάτων.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις αυτές ήταν ένας αναλυτής οργανικού άνθρακα (TOC Analyser) της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο 5000A. Η μέθοδος που εφαρμόζει είναι η καταλυτική οξείδωση στους 680°C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνας επικαλυμένα με πλατίνα. Στην περίπτωση των εκροών λυμάτων μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία, όπου ο οργανικός και ο ανόργανος άνθρακας είναι στα ίδια περίπου επίπεδα, η παράμετρος TOC δεν υπολογίζεται από τη διαφορά του ολικού άνθρακα μείον τον ανόργανο, αλλά θεωρείται ίση με το μη πτητικό κλάσμα του οργανικού άνθρακα (NPOC). Μ' αυτό τον τρόπο το σφάλμα που υπεισέρχεται στη μέτρηση είναι πολύ μικρότερο, αφού οι πτητικές οργανικές ουσίες είναι ελάχιστες και τελικά $NPOC \cong TOC$. Το NPOC μετριέται από τον αναλυτή μετά από οξίνιση του δείγματος με HCl 2N και διοχέτευση αέρα στο δείγμα για 15 λεπτά.

3.3.4 Μέτρηση απορρόφησης στα 254nm

Η μέτρηση της απορρόφησης του φωτός μήκους κύματος 254nm αποτελεί μία εκτίμηση των διαλυμένων οργανικών ενώσεων σε υδατικά δείγματα (κυρίως χουμικών) και χρησιμοποιείται κυρίως για σύγκριση του οργανικού φορτίου μεταξύ δειγμάτων.

Η παράμετρος αυτή μετρήθηκε πριν και μετά τις δοκιμές κροκιδώσης του δείγματος 2, επιπλέον του DOC, στο φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο UV-1200 με τετράγωνες χαλαζιακές (quartz) κυψελίδες 1cm.

3.3.4 Ανάλυση τριαλογονομεθανίων

Όλα τα χλωριωμένα δείγματα αναλύθηκαν για τα τριαλογονομεθάνια το αργότερο μία εβδομάδα μετά το πέρας κάθε χλωρίωσης, αφού είχε γίνει η απαιτούμενη συντήρησή τους. Η ταυτοποίηση των τριαλογονομεθανίων έγινε με φασματογραφία μάζας (μέθοδος GC/MS), ενώ η ποσοτική ανάλυσή τους σε αέριο χρωματογράφο που φέρει για εισαγωγή συσκευή purge and trap και ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (μέθοδος purge and trap/GC/ECD). Και στις δύο μεθόδους η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδιου τύπου (μέσης πολικότητας). Συγκεκριμένα για την ταυτοποίηση, ο αέριος χρωματογράφος καθώς και ο φασματογράφος μάζας ήταν από την εταιρεία SHIMADZU μοντέλα GC-17A και QP5050 MS,

αντίστοιχα. Τα κυριότερα ιόντα (m/z), κύρια θραύσματα και μοριακά, καθώς και οι χρόνοι κατακράτησης t_R κάθε ουσίας που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των τριαλογονομεθανίων ήταν τα παρακάτω:

Ουσία	m/z	t_R (min)
Χλωροφόρμιο	83, 118	1,95 – 1,99
Βρωμοδιγλωρομεθάνιο	83, 129	2,97 – 3,01
Διβρωμογλωρομεθάνιο	127, 208	5,32 – 5,36
Βρωμοφόρμιο	173, 252	10,56 – 10,60

Όσον αφορά στον ποσοτικό προσδιορισμό, ο αέριος χρωματογράφος που έφερε τον ανιχνευτή ECD ήταν της εταιρείας CARLO ERBA μοντέλο 5300 MEGA Series, ενώ η συσκευή purge and trap της εταιρείας CDS μοντέλο 6000. Για την ποσοτικοποίηση κάθε ανιχνεύσιμης ουσίας στα δείγματα, εφαρμόστηκε η μέθοδος των πρότυπων ευθειών (calibration curves method). Με βάση πρότυπα διαλύματα, που παρασκευάστηκαν αραιώνοντας μικροποσότητες από έτοιμα διαλύματα (stock) σε υπερκαθαρό νερό, κατασκευάστηκαν ευθείες βαθμονόμησης για κάθε ουσία και ανιχνεύσιμο εύρος συγκεντρώσεων. Τα έτοιμα stock διαλύματα, τα οποία περιείχαν μίγμα τριαλογονομεθανίων διαλυμένα σε μεθανόλη (100μg/ml), φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4°C μέχρι την ημερομηνία λήξεως. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευαζόταν ακριβώς πριν την κατασκευή κάθε ευθείας βαθμονόμησης και η ανάλυσή τους γινόταν κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τα δείγματα. Επειδή το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε μεταξύ των διαφόρων σειρών πειραμάτων και δειγματοληψιών ήταν μεγάλο και η αέρια χρωματογραφία χρειάζεται συχνά βαθμονόμηση, ευθείες βαθμονόμησης για κάθε ουσία και εύρος συγκεντρώσεων κατασκευαζόταν πριν από κάθε σειρά πειραμάτων.

Οι συνθήκες ανάλυσης κάθε συσκευής φαίνονται στους Πίνακες 3.2-3.4. Στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας κάθε τριαλογονομεθανίου, ένα χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 10μg/L, όπως δίνεται από το GC/MS (MIC mode) με τη χρονική εμφάνιση των προεπιλεγμένων ιόντων που αναφέρθηκαν παραπάνω, το αντίστοιχο χρωματογράφημα με την αναφορά του, όπως δίνεται από το GC/ECD, και τέλος ένα χρωματογράφημα (TIC mode) κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 πριν την προσθήκη

κροκιδωτικού και 60' χρόνο επαφής, με τα θραύσματα μάζας της άγνωστης ουσίας που εμφανίστηκε κατά την ανάλυση.

Πίνακας 3.2: Συνθήκες συσκευής purge and trap

Αδρανές αέριο	Άζωτο
Όγκος δείγματος	3ml
Πολυμερές παγίδας	Tenax/Silica Gel15/Charcoal
Αρχική θερμοκρασία δείγματος	30°C
Αεριοποίηση	8min (2min για ξηρή αεριοποίηση)
Προσρόφηση	2min στους 200°C
Καθαρισμός παγίδας μετά από κάθε δείγμα	7min στους 225°C

Πίνακας 3.3: Συνθήκες GC/ECD

Φέρον αέριο	Άζωτο με ροή 2ml/min
Θερμοκρασία εισαγωγέα split-splitless	200°C
Αναλογία Split	10:1
Θερμοκρασ. Πρόγραμμα φούρνου	
Αρχική	35°C για 4min
Άνοδος	35-130°C με ρυθμό 6°C/min
Τελική	130°C για 5min
Χρωματογραφική στήλη	DB-5 (J&W Scientific) 30mμήκος x 0,32mmεσ.διάμετρο x 0,25μμπάχοςστοιβάδας
Θερμοκρασία ζώνης ανιχνευτή ECD	300°C
Make-up αέριο στον ανιχνευτή	Άζωτο με ροή 40ml/min

Πίνακας 3.4: Συνθήκες GC/MS

Φέρον αέριο	Ήλιο με ροή 3ml/min
Θερμοκρασία εισαγωγή split-splitless	200°C
Αναλογία Split	30:1
Θερμοκρασ. Πρόγραμμα φούρνου	
Αρχική	33°C για 10min
Άνοδος	33-100°C με ρυθμό 6°C/min
Τελική	130°C για 5min
Χρωματογραφική στήλη	MDN-5 (SUPELCO) 30mμήκος x 0,32mmεσ.διάμετρο x 0,32μmπάχοςστοιβάδας
Ionization mode	Electron impact (EI) στα 70eV
Θερμοκρασία interface	190°C
Δυναμικό ανιχνευτή MS	1.15 Kv
Σάρωση	Από 45 έως 300 Amu με ρυθμό 0,5scan/sec
Solvent delay	1min
Software για έλεγχο οργάνου και επεξεργασία αποτελεσμάτων	CLASS 5000

3.3.5 Ανάλυση ιόντων βρωμίου

Η ανάλυση αυτή έγινε στο δείγμα 2 πριν την κροκίδωση για την επιβεβαίωση των επιμέρους τριαλογονομεθανίων που σχηματίστηκαν μετά τις δοκιμές κροκίδωσης και τις χλωριώσεις. Το δείγμα αναλύθηκε σε ιοντική χρωματογραφία (IC) της εταιρείας DIONEX μοντέλο DX-500. Οι συνθήκες της μεθόδου που εφαρμόστηκε φαίνονται στον Πίνακα 3.5.

Για την ταυτοποίηση των ιόντων βρωμίου χρησιμοποιήθηκε ο χρόνος κατακράτησής του, δηλ. τα 11.1 λεπτά. Για την ποσοτικοποίηση εφαρμόστηκε η μέθοδος των πρότυπων ευθειών (calibration curve method) με βάση τον πίνακα των συγκεντρώσεων πρότυπων διαλυμάτων (πίνακας βαθμονόμησης, calibration table). Ένα χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος

συγκέντρωσης 200μg/L σε ιόντα βρωμίου καθώς και ο πίνακας βαθμονόμησης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

Πίνακας 3.5: Συνθήκες IC

Αντλία	Ισοκρατική μοντέλο IP20
Ανιχνευτής	Αγωγιμομετρικός μοντέλο CD20
Χημικός καταστολέας	A SRS-ULTRA
Διαλύτης έκλουσης	9mM Na ₂ CO ₃ με ροή 1 ml/min
Όγκος δείγματος	25μl
Στήλη ανιόντων	AS9-HC 25cm μήκος
Προστήλη ανιόντων	AG9-HC 5cm μήκος
Software	Chemstation

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠ' ΕΥΘΕΙΑΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ

Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος (Παράγραφος 3.2.2), πειράματα απ' ευθείας χλωρίωσης έλαβαν χώρα τόσο στο δείγμα 1 όσο και στο συνθετικό δείγμα. Με βάση τα αποτελέσματα αυτών των σειρών πειραμάτων προέκυψαν συμπεράσματα για την επίδραση των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων της χλωρίωσης επεξεργασμένων αστικών λυμάτων στο σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων.

Στα αχλωρίωτα δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής δεν εμφανίσθηκαν παραπροϊόντα της χλωρίωσης εκτός από ίχνη βρωμοδιχλωρομεθανίου ($<0,2\mu\text{g/L}$).

Όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις σειρές πειραμάτων κατά τις χλωριώσεις του δείγματος 1 της δευτεροβάθμιας εκροής και του συνθετικού δείγματος παρουσιάζονται στους Πίνακες 1-19 στο Παράρτημα Γ.1. Τα πιο αντιπροσωπευτικά παρουσιάζονται και στα Σχήματα 4.1-4.8. Γενικά κατά τις μετρήσεις των τριαλογονομεθανίων όσα περισσότερα ιόντα βρωμίου υπήρχαν ως υποκαταστάτες στο μεθάνιο, τόσο η ένωση ανιχνευόταν σε χαμηλότερα επίπεδα σε όλα τα πειράματα χλωρίωσης. Έτσι από τα βρωμιωμένα τριαλογονομεθάνια το βρωμοδιχλωρομεθάνιο ανιχνεύτηκε σε αρκετά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από το διβρωμοχλωρομεθάνιο, ενώ το βρωμοφόρμιο δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα χλωριωμένο δείγμα. Συγκεκριμένα, το χλωροφόρμιο και το βρωμοδιχλωρομεθάνιο αποτελούσαν ποσοστό μεγαλύτερο από 90% των ολικών ΤΑΜ, με το χλωροφόρμιο να ξεπερνά το 60% σε όλα τα πειράματα χλωρίωσης.

4.1.1 Επίδραση νιτρικοποίησης και δόσης χλωρίου

Τα αποτελέσματα για την επίδραση της νιτρικοποίησης και της δόσης χλωρίου στο σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων προέκυψαν από την πρώτη και τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

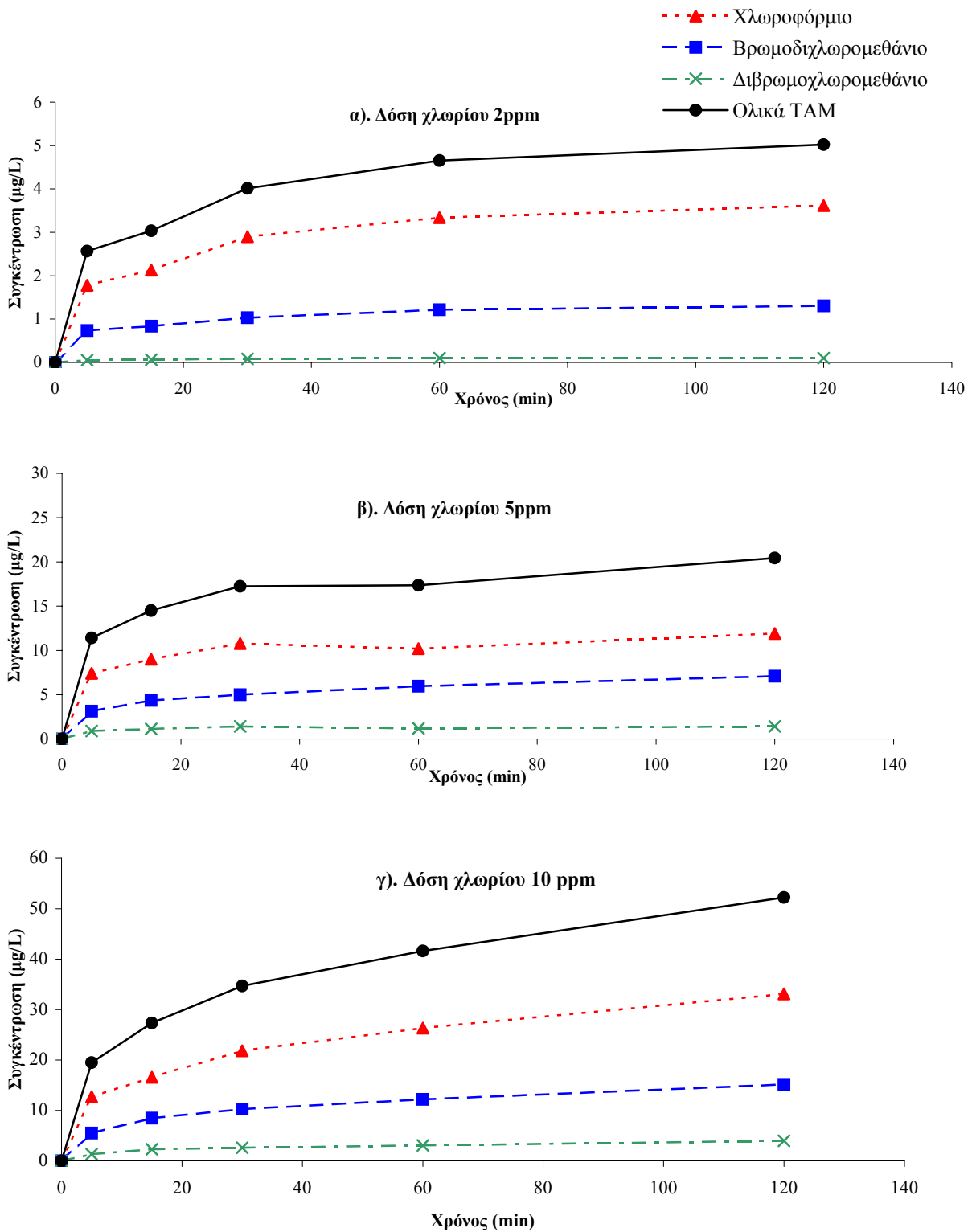
Η επίδραση της δόσης χλωρίου στο σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων στο δείγμα 1 της δευτεροβάθμιας εκροής και στο συνθετικό δείγμα φαίνεται αναλυτικά στα Σχήματα 4.1(α,β,γ)

και 4.2(α,β,γ), αντίστοιχα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του Σχήματος 4.1 φαίνονται στους Πίνακες 1-3 του Παραρτήματος Γ.1, ενώ για το Σχήμα 4.2 στους Πίνακες 4-6 του ίδιου Παραρτήματος. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζεται ο σχηματισμός του χλωροφορμίου, του βρωμοδιχλωρομεθανίου, του διβρωμοχλωρομεθανίου και των ολικών τριαλογονομεθανίων (TAM) σε σχέση με το χρόνο.

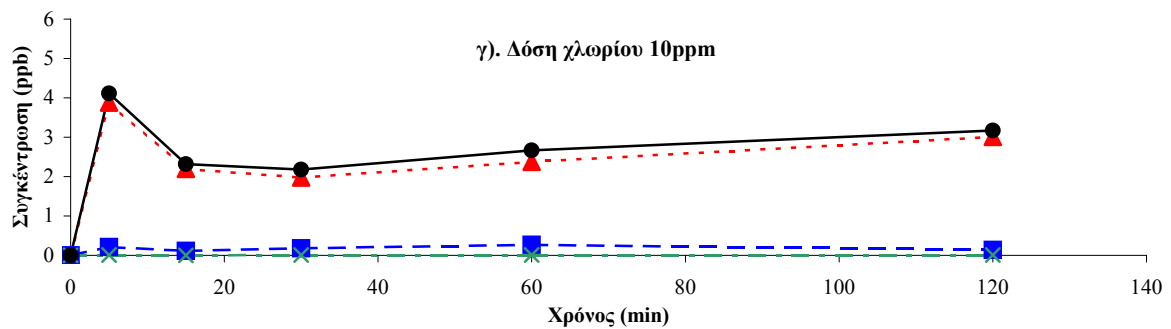
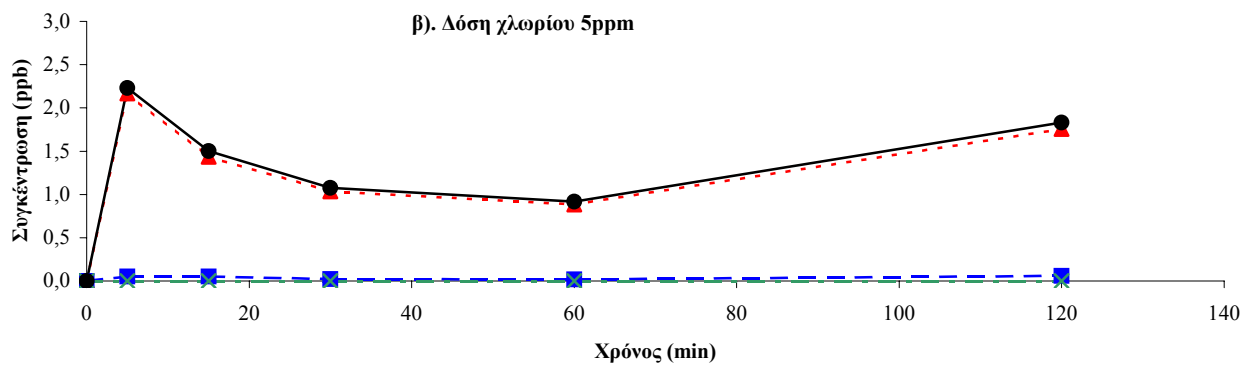
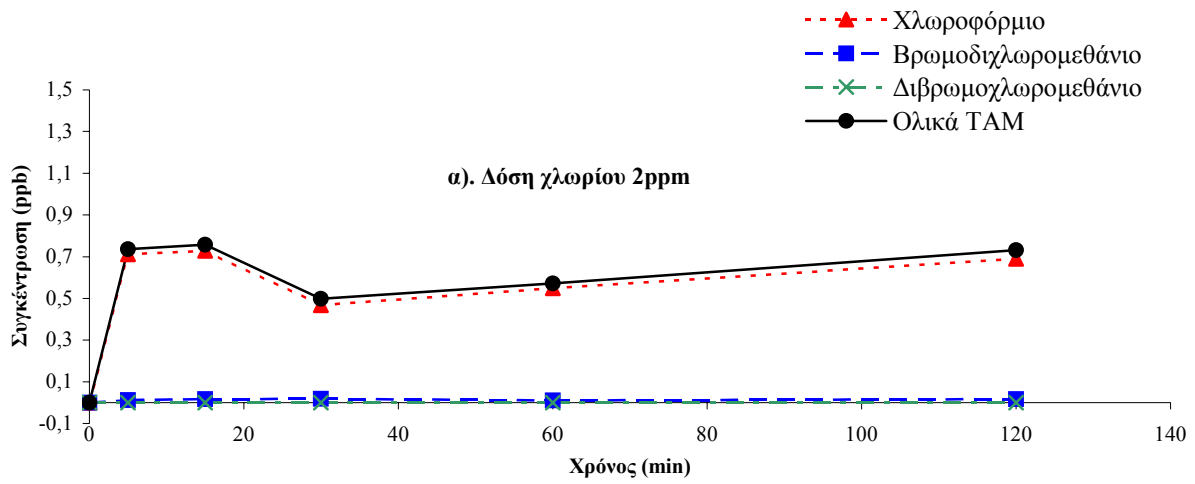
Η μέγιστη παραγωγή τριαλογονομεθανίων στο δείγμα 1 προσδιορίστηκε κατά τη χλωρίωση με 10mg/L σε 52,3 ppb ολικών TAM (64% απ' αυτό ήταν χλωροφόρμιο και 29% βρωμοδιχλωρομεθάνιο) μετά από 2 ώρες χρόνο επαφής δείγματος – απολυμαντικού. Μικρότερη ήταν η παραγωγή των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση με 5mg/L (20,4 ppb) και ακόμα μικρότερη κατά τη χλωρίωση με 2mg/L (η αντίστοιχη τιμή ήταν 5 ppb). Όσον αφορά στο συνθετικό δείγμα, η αντίστοιχη παραγωγή μετά από 2 ώρες χρόνο επαφής ήταν 3,2 ppb ολικών TAM (95% απ' αυτό ήταν χλωροφόρμιο). Οι αντίστοιχες τιμές για τις άλλες δύο δόσεις ήταν 1,8 και 0,7 ppb. Η ίδια τάση επικρατεί και στις επιμέρους μετρήσεις κάθε ένωσης, καθώς και στους υπόλοιπους χρόνους επαφής.

Παρόμοια αποτελέσματα για τη σχέση της συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων με τη δόση χλωρίου έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία τόσο κατά τη χλωρίωση αποβλήτων (Winstrom et al., 1996), όσο και κατά τη χλωρίωση επιφανειακών νερών (El-Dib και Ali, 1995).

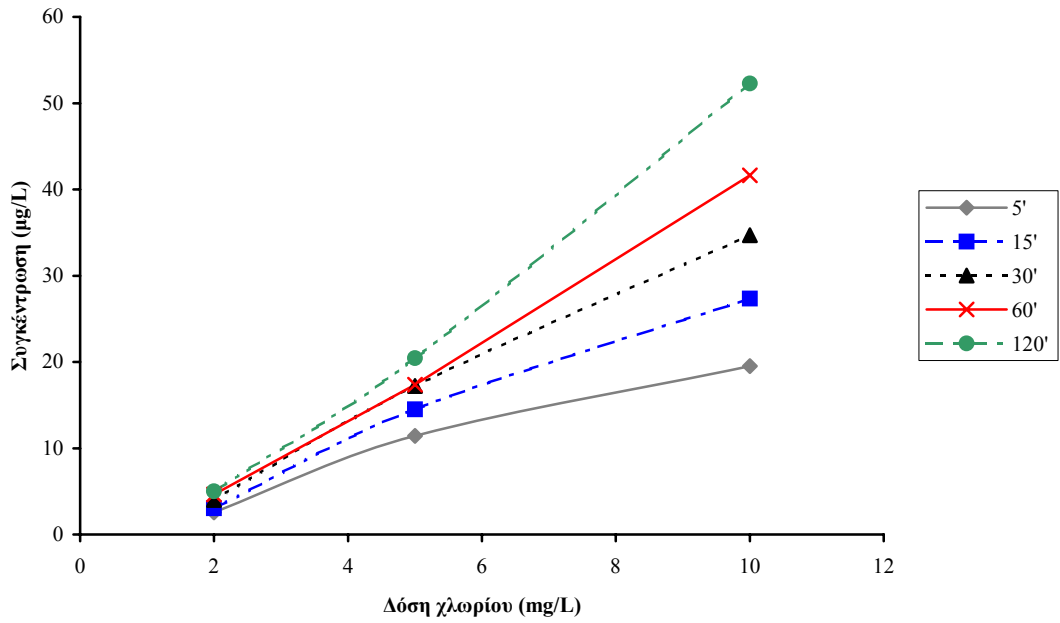
Η παραγωγή των τριαλογονομεθανίων αυξανόταν με την αύξηση της δόσης και μάλιστα φαίνεται να υπάρχει σχεδόν αναλογική σχέση μεταξύ τους, για την κλίμακα συγκεντρώσεων που εξετάστηκε. Το γεγονός αυτό γίνεται κατανοητό από τα Σχήματα 4.3 και 4.4 για τα ολικά τριαλογονομεθάνια. Για μεγαλύτερα εύρη δόσεων χλωρίου οι Johnson και Jensen (1986) δεν παρατήρησαν τέτοια γραμμικότητα και απέδωσαν τη μη αναλογική σχέση τριαλογονομεθανίων - δόσης σε επιλεκτικό σχηματισμό των χλωροπαραγώγων ανάλογα με τη δόση χλωρίου. Σύμφωνα μ' αυτούς σε χαμηλές δόσεις χλωρίου επικρατούν υποκατεστημένα χλωροπαραγωγα, μεγαλύτερου Μοριακού Βάρους από τα τριαλογονομεθάνια, ενώ σε υψηλότερες είναι σημαντικότερος ο σχηματισμός γενικά προϊόντων οξείδωσης και σχάσης, συμπεριλαμβανομένων των τριαλογονομεθανίων.



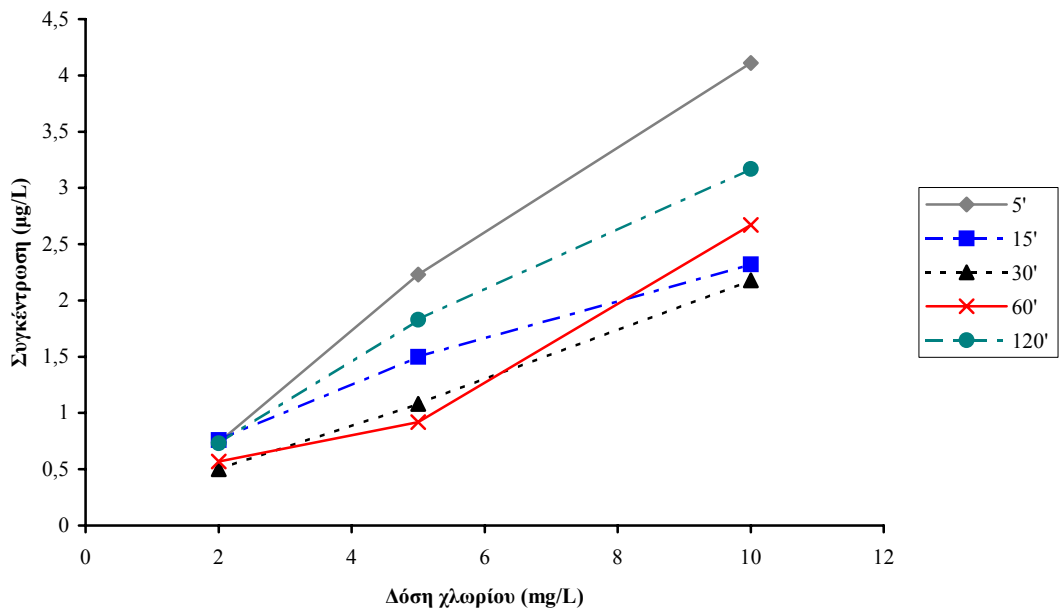
Σχήμα 4.1: Σχηματισμός τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (πλήρης νιτρικοποίηση) με 3 διαφορετικές δόσεις χλωρίου (TOC=7,74mg/L, φυσικό pH και 20°C)



Σχήμα 4.2: Σχηματισμός τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος (μερική νιτρικοποίηση) με 3 διαφορετικές δόσεις χλωρίου (TOC=7,74mg/L, φυσικό pH και 20°C)



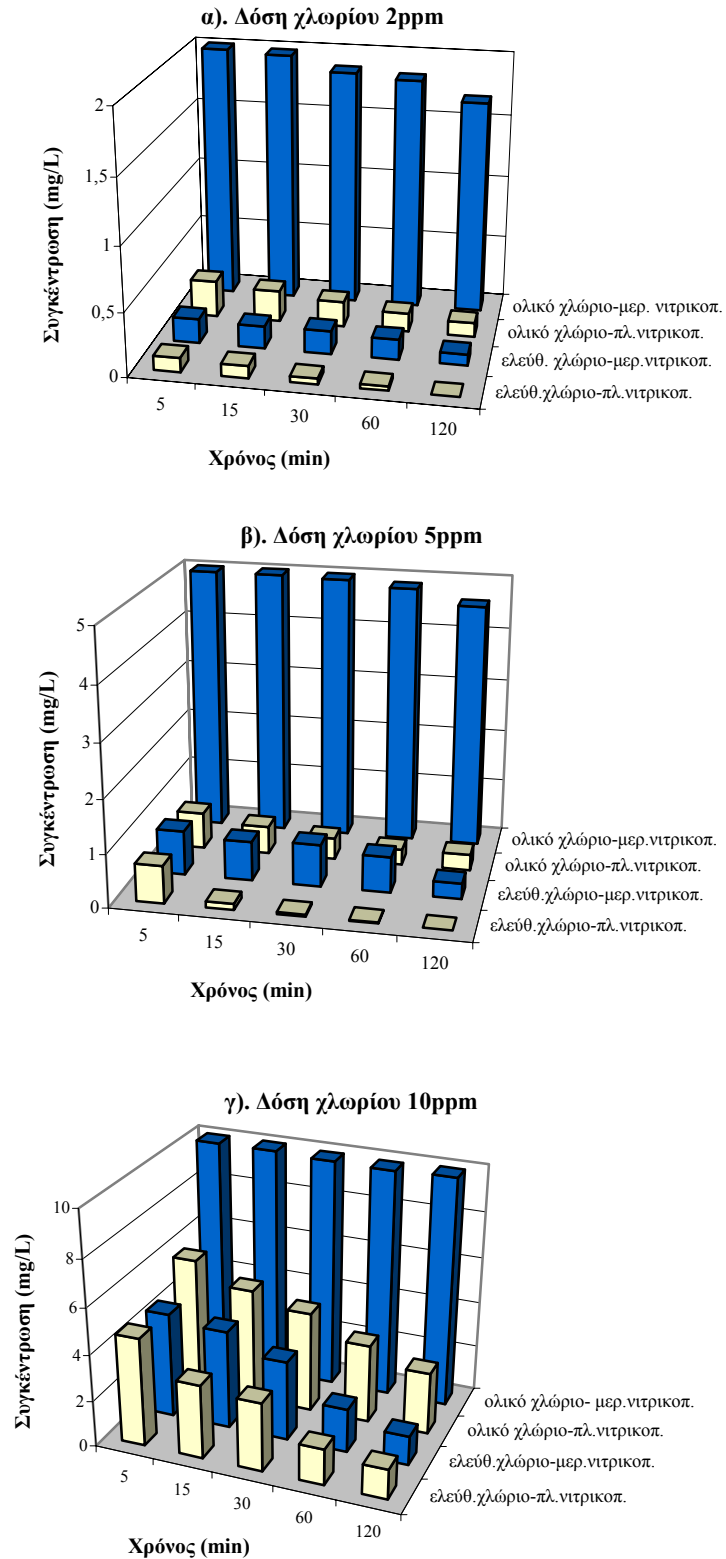
Σχήμα 4.3: Επίδραση της δόσης χλωρίου στο σχηματισμό των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (πλήρης νιτροκοποίηση)



Σχήμα 4.4: Επίδραση της δόσης χλωρίου στο σχηματισμό των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος (μερική νιτροκοποίηση)

Αν και τα συμπεράσματα για την επίδραση της δόσης ήταν αναμενόμενα με βάση τη θεωρητική αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων, αξιοσημείωτη διαφορά παρατηρήθηκε στην παραγωγή των τριαλογονομεθανίων μεταξύ των δύο δειγμάτων, όπου οι μετρήσεις του δείγματος 1 ήταν μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από τις μετρήσεις του συνθετικού δείγματος. Παρακάτω προκύπτουν συμπεράσματα για τη διαφορετική παραγωγή τριαλογονομεθανίων στα δύο δείγματα (με διαφορετικό ποσοστό νιτροποίησης) τόσο βάσει των Σχημάτων 4.1 και 4.2, όσο και από τις μετρήσεις του υπολειμματικού χλωρίου.

Στο Σχήμα 4.5(α,β,γ) φαίνεται η ποσότητα του ελεύθερου και του ολικού υπολειμματικού χλωρίου μετά από χλωρίωση με 2, 5 και 10mg/L αντίστοιχα, τόσο του δείγματος 1, όσο και του συνθετικού δείγματος σε σχέση με το χρόνο. Οι μετρήσεις του υπολειμματικού χλωρίου σε κάθε δόση χλωρίου που χρησιμοποιήθηκε φαίνονται στους Πίνακες 7-9 στο Παράρτημα Γ.1. Όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα, με το πέρασμα του χρόνου το ενεργό χλώριο καταναλώνεται και η συγκέντρωση του ελεύθερου υπολειμματικού μειώνεται κατά τον ίδιο τρόπο και στις τρεις δόσεις και στα δύο δείγματα. Αντίθετα, υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ των δύο δειγμάτων στη συγκέντρωση του ολικού υπολειμματικού χλωρίου. Και στις τρεις δόσεις στο συνθετικό δείγμα η συγκέντρωση του ολικού χλωρίου παρέμενε σχετικά σταθερή με το χρόνο (γύρω στα 2, 5 και 10mg/L για την αντίστοιχη δόση), ενώ στο δείγμα 1 προοδευτικά μειωνόταν παρόμοια με το ελεύθερο υπολειμματικό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις χλωραμίνες που σχηματίζονται κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος (περίπτωση μερικής νιτροποίησης) λόγω της ύπαρξης αμμωνιακού αζώτου (WEF, 1996). Έτσι, ενώ στο δείγμα 1 (περίπτωση πλήρους νιτροποίησης) το δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο (χλωραμίνες) θεωρείται αμελητέο, στο συνθετικό αποτελεί ένα μεγάλο ποσοστό του ολικού: πάνω από 80% για τις δόσεις χλωρίου 2 και 5mg/L και πάνω από 60% για τη 10mg/L δόση. Αντίστοιχες μετρήσεις έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Winstrom et al, 1996.



Σχήμα 4.5: Ελεύθερο και ολικό χλώριο κατά τη χλωρίωση (τρεις δόσεις) του δείγματος 1 (πλήρης νιτρικοποίηση) και του συνθετικού (μερική νιτρικοποίηση)

Όσον αφορά στις μετρήσεις του αμμωνιακού αζώτου σε όλα τα χλωριωμένα δείγματα που προέκυψαν από χλωρίωση του συνθετικού δείγματος οι τιμές ήταν σχετικά σταθερές με το χρόνο σε όλες τις δόσεις χλωρίου. Όπως φαίνεται και αναλυτικότερα στον Πίνακα 10 του Παραρτήματος Γ.1, οι τιμές κυμαίνονταν από 5,24mg/L τη στιγμή της παρασκευής του συνθετικού δείγματος έως 4,69mg/L μετά τις χλωριώσεις. Το παραπάνω ήταν αναμενόμενο αφού η μέθοδος μέτρησης του αμμωνιακού αζώτου περιλαμβάνει και τις χλωραμίνες (βλ. Αναλυτικές μέθοδοι), οπότε ο μετασχηματισμός του αζώτου δεν γίνεται αντιληπτός.

Θεωρητικά η ύπαρξη των χλωραμινών συσχετίζεται με μειωμένη παραγωγή τριαλογονομεθανίων (WEF, 1996). Από τη σύγκριση των Σχημάτων 4.1, 4.2 και 4.5 προκύπτουν αντίστοιχα συμπεράσματα. Παρόλο που τα δύο δείγματα δεν διέφεραν στις φυσικές πρόδρομες οργανικές ουσίες (αφού το συνθετικό παρασκευάστηκε από το δείγμα 1 με προσθήκη NH_4Cl) και το TOC τους ήταν 7,74 mg/L, η παραγωγή τριαλογονομεθανίων διαφέρει σημαντικά κατά τη χλωρίωση τους: Η μέγιστη συγκέντρωση ολικών TAM που προσδιορίστηκε κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος ήταν 4,1 ppb, δηλ. μία τάξη μεγέθους μικρότερη από τη μέγιστη συγκέντρωση του δείγματος 1 (52,3 ppb). Οι παραπάνω συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν μετά από 5 λεπτά χρόνο επαφής για το συνθετικό δείγμα και μετά από 2 ώρες για το δείγμα 1 με 10mg/L δόση χλωρίου, αλλά και στις υπόλοιπες δόσεις και χρόνους οι μετρήσεις μεταξύ των δύο δειγμάτων είχαν αντίστοιχες διαφορές.

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί από τους Winstrom et al, 1996: Σε επεξεργασμένα λύματα με πλήρη νιτριοποίηση, 13-15 mg/L συγκέντρωσης TOC και χλωρίωση με 5 mg/L δόση χλωρίου ανιχνεύτηκαν 100 ppb ολικά TAM μετά από 60 λεπτά χρόνο αντίδρασης. Στην περίπτωση της μερικής νιτριοποίησης με 5 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$, η αντίστοιχη μέτρηση ήταν 2 ppb. Όταν η δόση αυξήθηκε σε 15 mg/L, οι συγκεντρώσεις τριαλογονομεθανίων ήταν 180 και 6 ppb μετά από 60 λεπτά χλωρίωση για το πλήρες και το μερικώς νιτριοποιημένο δείγμα, αντίστοιχα.

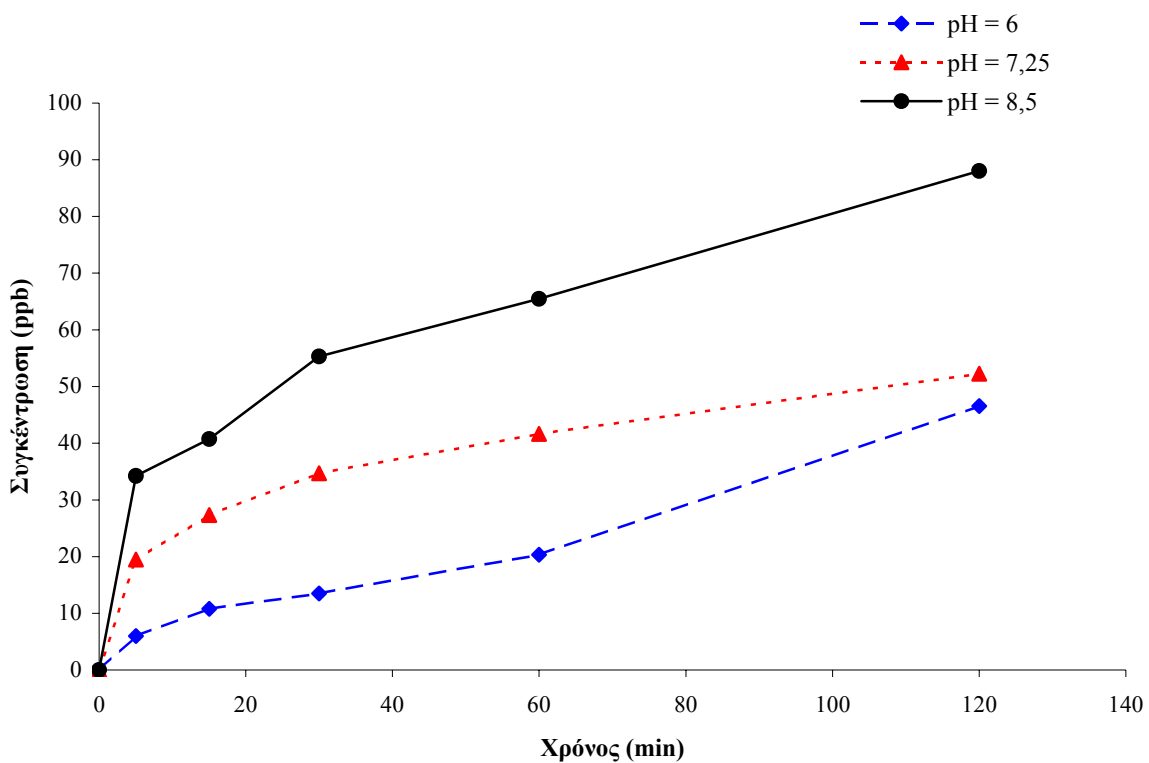
Επίσης οι Oliver και Lawrence (1979) σε δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής με TOC= 15 mg/L ανίχνευαν το χλωροφόρμιο σε συγκεντρώσεις μόλις 1-4 ppb κατά τη χλωρίωσή του με 10 mg/L δόση χλωρίου, λόγω παρουσίας αμμωνίας στις εκροές.

Όσον αφορά στην κινητική της αντίδρασης σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση επεξεργασμένων λυμάτων, το συμπέρασμα που προέκυψε με βάση τα αποτελέσματα ήταν ότι είναι σχετικά γρήγορη. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως ψευδο-πρώτης τάξης (El-Dib and Ali, 1995, Amy et al., 1991). Στο Σχήμα 4.1 φαίνεται ότι μέσα στα

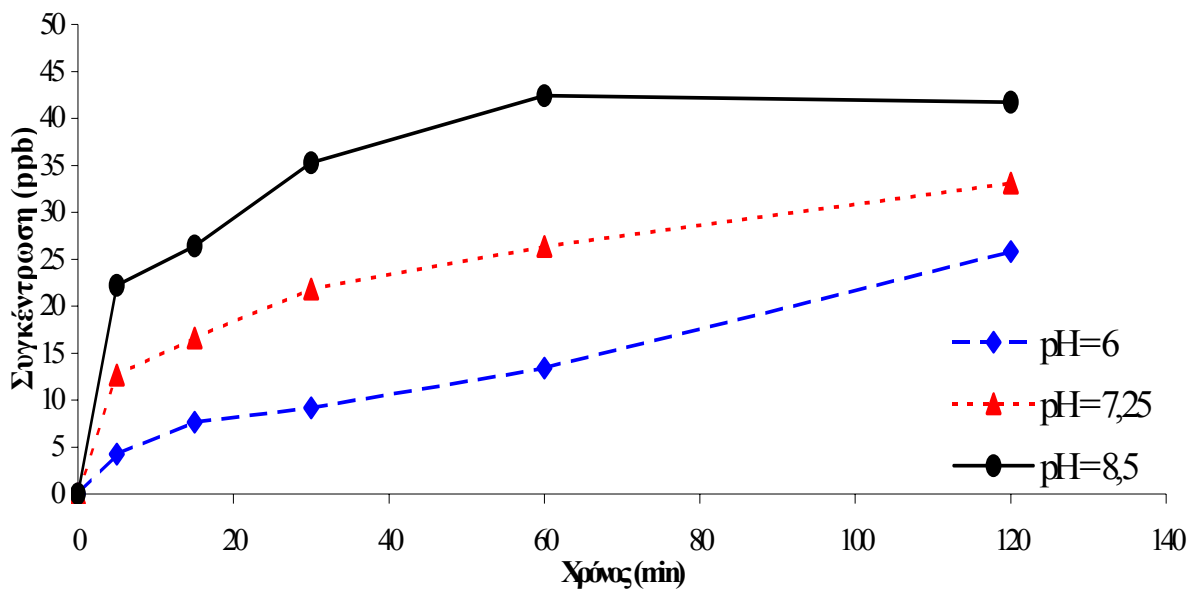
πρώτα 30 λεπτά (αντιπροσωπευτικά για χρόνο παραμονής σε δεξαμενή χλωρίωσης) η συγκέντρωση κάθε ουσίας έφτανε τα δύο τρίτα της μέγιστης για όλες τις δόσεις χλωρίου, και ότι μέχρι τις δύο ώρες χρόνο επαφής δείγματος – απολυμαντικού, ο σχηματισμός κάθε ένωσης είχε σχεδόν ολοκληρωθεί. Σύμφωνα με τους Winstrom et al. (1996) ο αντίστοιχος χρόνος ήταν τα 15 λεπτά. Κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος (Σχήμα 4.2) παρατηρήθηκε μία διαφορετική τάση σε σχέση με παραπάνω. Παρόλο που η κινητική ήταν πάλι γρήγορη, η μέγιστη συγκέντρωση σε κάθε δόση χλωρίου ανιχνεύτηκε στα πρώτα 5 λεπτά της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί αν ληφθούν υπόψη οι αντιδράσεις σχηματισμού των χλωραμινών. Αν και οι αντιδράσεις αυτές γενικά θεωρούνται πιο γρήγορες από την αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων, στα αρχικά στάδια πιθανότατα είναι ανταγωνιστικές, κι έτσι παρατηρήθηκε αυξημένη παραγωγή τριαλογονομεθανίων στα πρώτα 5 λεπτά, η οποία στη συνέχεια μειώθηκε. Σε συμφωνία, οι Winstrom et al (1996) σε μερικώς νιτροποιημένο δείγμα παρατήρησαν μέγιστη συγκέντρωση 4 ppb στα πρώτα 5 λεπτά της αντίδρασης.

4.1.2 Επίδραση pH

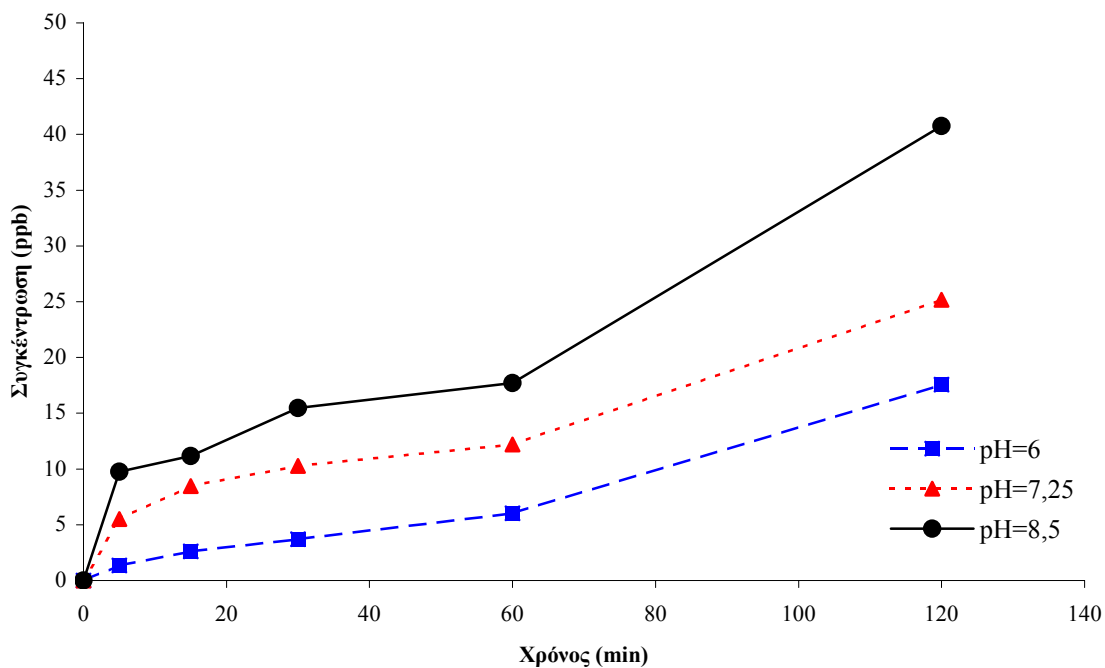
Η επίδραση του pH στο σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση της δευτεροβάθμιας εκροής μετά από πλήρη νιτρικοποίηση (δείγμα 1) μελετήθηκε στην τρίτη σειρά πειραμάτων. Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ολικών TAM κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 με 10mg/L δόση χλωρίου σε τρία διαφορετικά pH σε σχέση με το χρόνο. Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του χλωροφορμίου, που αποτελεί πάνω από το 50% των ολικών TAM σε όλους τους χρόνους επαφής, και στα Σχήματα 4.8 και 4.9 του βρωμοδιχλωρομεθανίου και του διβρωμοχλωρομεθανίου, αντίστοιχα. Βρωμοφόρμιο δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα χλωριωμένο δείγμα της σειράς αυτής. Οι τιμές των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν τόσο για κάθε τριαλογονομεθάνιο, όσο και για τα ολικά σε κάθε pH φαίνονται στους Πίνακες 11-14 του Παραρτήματος Γ.1.



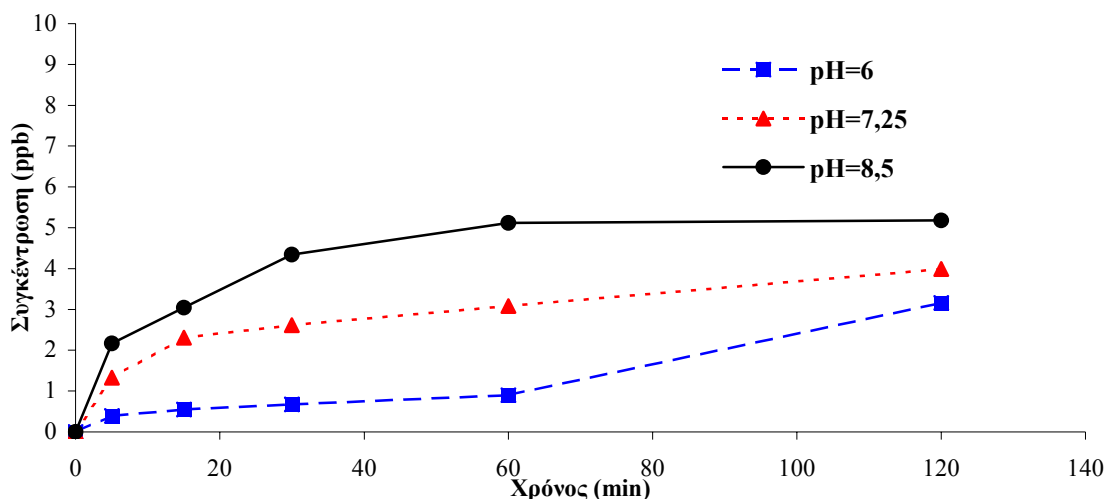
Σχήμα 4.6: Επίδραση του pH στο σχηματισμό των ολικών TAM κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (TOC=7,74mg/L, 10mg/L δόση χλωρίου, 20°C)



Σχήμα 4.7: Επίδραση του pH στο σχηματισμό του χλωροφωρμίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (TOC=7,74mg/L, 10mg/L δόση χλωρίου, 20°C)



Σχήμα 4.8: Επίδραση του pH στο σχηματισμό του βρωμοδιχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (TOC=7,74mg/L, 10mg/L δόση χλωρίου, 20°C)



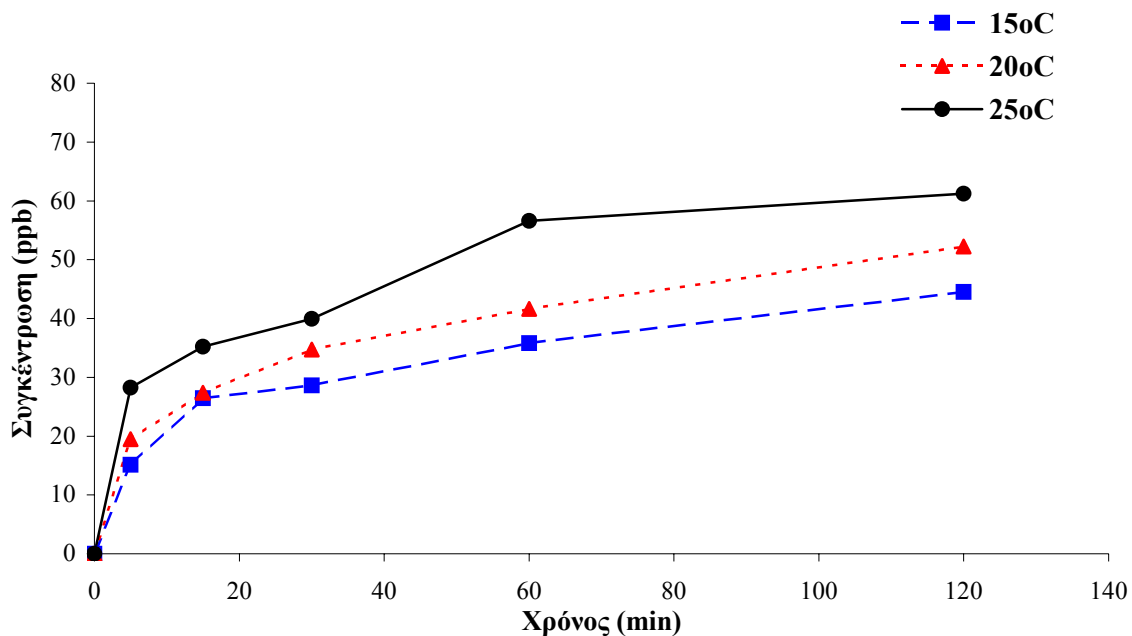
Σχήμα 4.9: Επίδραση του pH στο σχηματισμό του διβρωμοχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (TOC=7,74mg/L, 10mg/L δόση χλωρίου, 20°C)

Γενικά η αύξηση του pH (από 6 σε 8,5) των επεξεργασμένων λυμάτων είχε μεγάλη επίδραση στην παραγωγή των τριαλογονομεθανίων, αυξάνοντας την ταχύτητα σχηματισμού τους. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.6 και 4.7, στους περισσότερους χρόνους παραμονής οι συγκεντρώσεις τόσο των ολικών TAM, όσο και του χλωροφορμίου, παρουσίασαν πάνω από 60% αύξηση, καθώς το pH του δείγματος 1 αυξήθηκε από 7,25 σε 8,5, και πάνω από 40% μείωση όταν το pH μειώθηκε από 7,25 σε 6. Στο βρωμοδιχλωρομεθάνιο και διβρωμοχλωρομεθάνιο τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 30-40% κατά την αύξηση και πάνω από 60% κατά τη μείωση του pH..

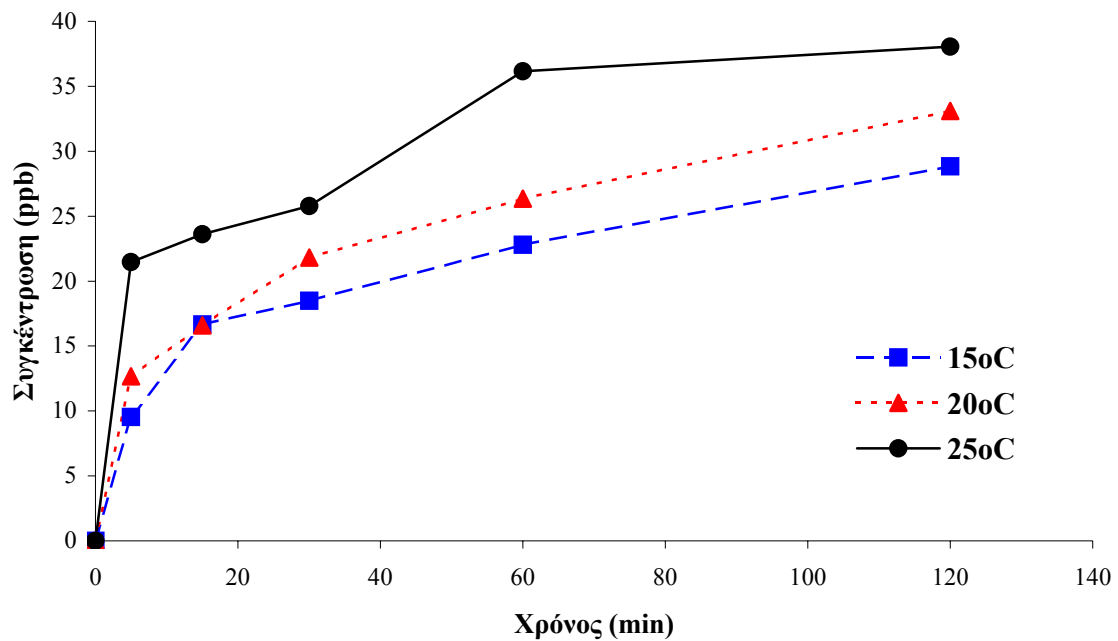
Στη βιβλιογραφία το pH αναφέρεται ότι έχει τη μεγαλύτερη επίδραση απ' όλες τις παραμέτρους που επηρεάζουν το σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση πόσιμων και επιφανειακών νερών (όπου το αμμωνιακό άζωτο είναι αμελητέο). Σύμφωνα με τους El-Dib και Ali (1995) μείωση του pH από 9 σε 7 έδωσε μικρότερες συγκεντρώσεις τριαλογονομεθανίων κατά 50%. Επιπλέον ως μέθοδος ελέγχου των τριαλογονομεθανίων έχει προταθεί από τον Katz (1980) η χλωρίωση του νερού σε χαμηλό pH και στη συνέχεια αύξηση του pH στο απαιτούμενο εύρος (7 – 8) με αμμωνία, όπου οι πιθανές σχηματιζόμενες χλωραμίνες έχουν χαμηλό δυναμικό σχηματισμού τριαλογονομεθανίων (El-Dib και Ali, 1995). Η παραπάνω μέθοδος όμως μπορεί να ελέγξει μόνο τα τριαλογονομεθάνια, όπου το pH επηρεάζει περισσότερο από όλες τις λειτουργικές παραμέτρους το σχηματισμό τους, καθώς έχει αποδειχθεί ότι δεν ισχύει το ίδιο για άλλα παραπροϊόντα κατά τη χλωρίωση του πόσιμου νερού, όπως τα χλωροοξικά οξέα, η παραγωγή των οποίων περιορίζεται σε υψηλά pH (Singer, 1994).

4.1.3 Επίδραση θερμοκρασίας

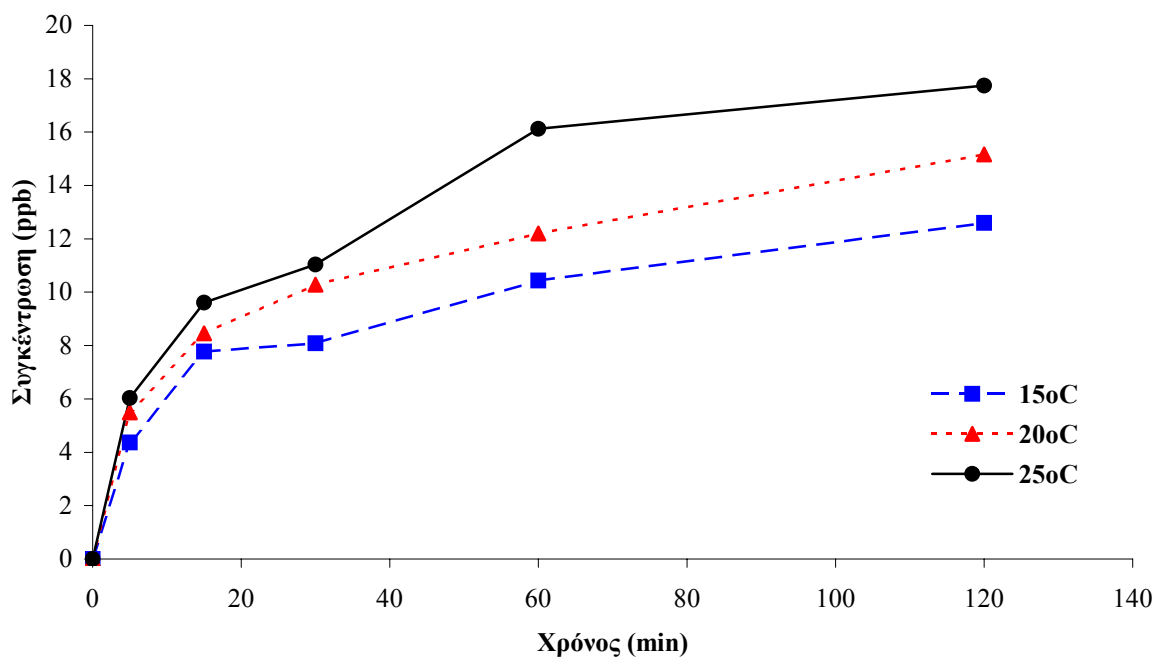
Στα Σχήματα 4.10-4.13 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των ολικών, καθώς και των επιμέρους τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση της δευτεροβάθμιας εκροής (δείγμα 1). Οι τιμές των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν φαίνονται στους Πίνακες 15-18 στο Παράρτημα Γ.1. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.10 και 4.11, η αύξηση της θερμοκρασίας από 20°C στους 25°C είχε ως αποτέλεσμα μία 20-40% αύξηση στη συγκέντρωση των ολικών TAM και μέχρι 50% αύξηση στην παραγωγή του χλωροφορμίου. Παρόμοια, λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας από 20°C στους 15°C παρατηρήθηκε μείωση κατά 5-20% στη συγκέντρωση των ολικών TAM και γύρω στο 20% στη συγκέντρωση του χλωροφορμίου. Παρόμοιες τάσεις επικράτησαν στις ενώσεις με μικρότερη παραγωγή (βρωμοδιχλωρομεθάνιο και διβρωμοχλωρομεθάνιο), όπως παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.12 και 4.13 αντίστοιχα, ενώ βρωμοφόρμιο δεν ανιχνεύτηκε ούτε σ' αυτή τη σειρά πειραμάτων. Από τα παραπάνω προέκυψε το συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία είχε σχετικά μικρή επίδραση στην παραγωγή των τριαλογονομεθανίων σε σύγκριση με τις υπόλοιπες παραμέτρους που μελετήθηκαν.



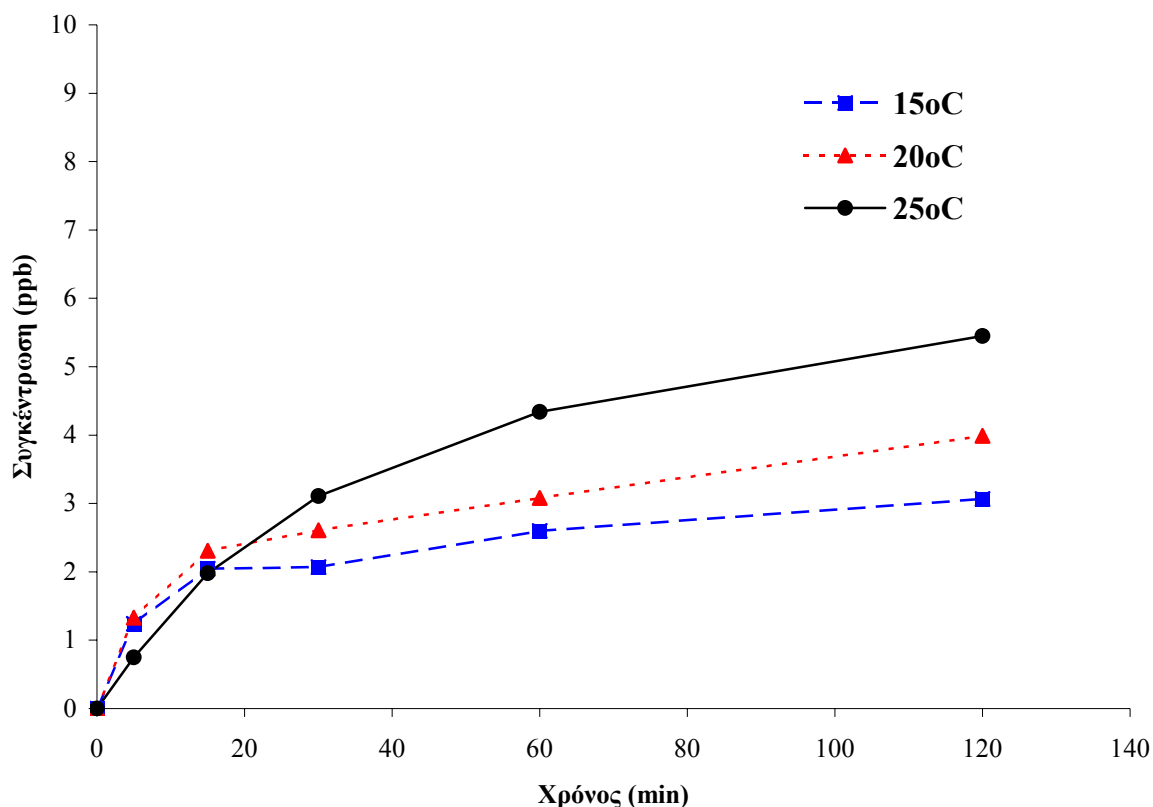
Σχήμα 4.10: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των ολικών TAM κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (TOC=7,74mg/L, 10mg/L δόση χλωρίου, pH = 7,25)



Σχήμα 4.11: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό του χλωροφορμίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (TOC=7,74mg/L, 10mg/L δόση χλωρίου, pH = 7,25)



Σχήμα 4.12: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό του βρωμοδιχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (TOC=7,74mg/L, 10mg/L δόση χλωρίου, pH = 7,25)

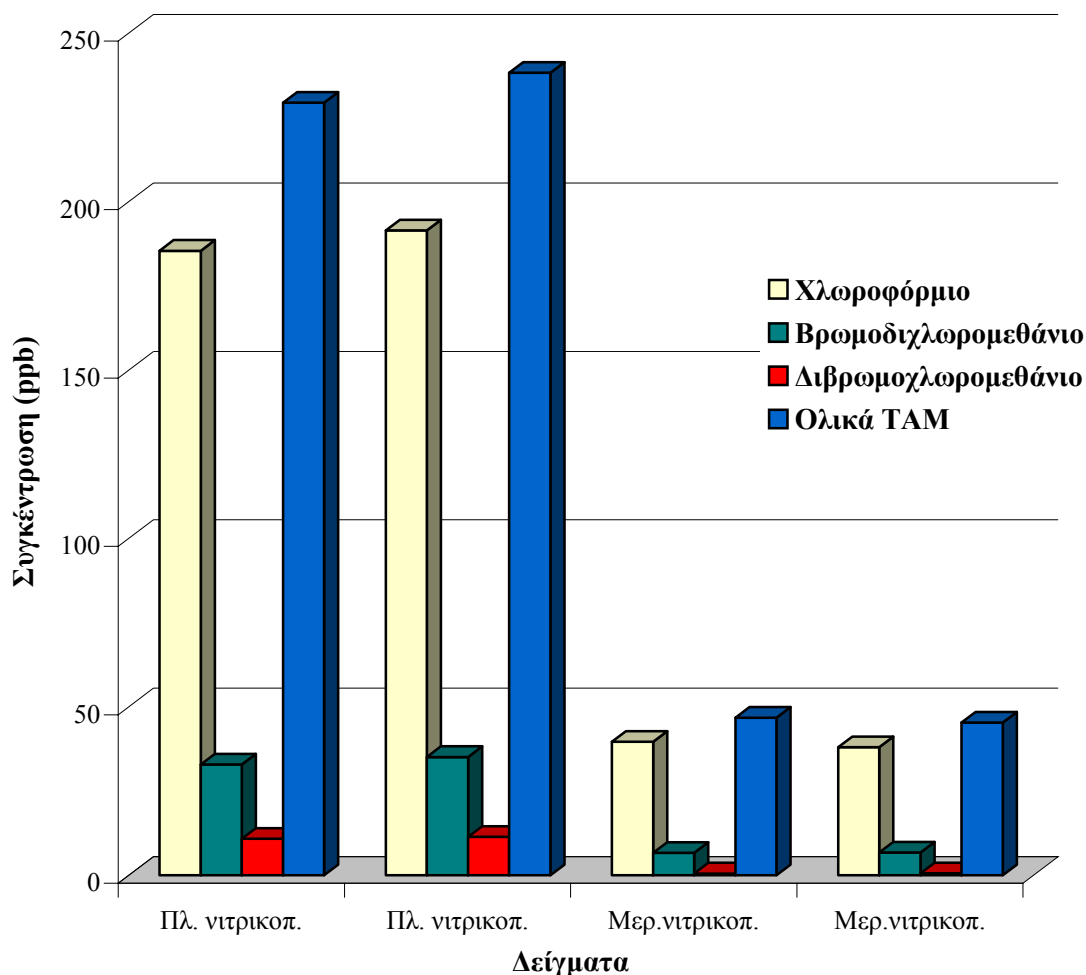


Σχήμα 4.13: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό του διβρωμοχλωρομεθανί-ου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (TOC=7,74mg/L, 10mg/L δόση χλωρίου, pH = 7,25)

Σε παρόμοιο συμπέρασμα όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας κατέληξαν οι El-Dib και Ali (1994) κατά τη χλωρίωση επιφανειακών νερών. Κατά τη χλωρίωση πόσιμων νερών βρέθηκε ότι η θερμοκρασία αυξάνει την κινητική της αντίδρασης σχηματισμού όλων των οργανικών παραπροϊόντων, αφού τους καλοκαιρινούς μήνες παρατηρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις σε σχέση με τους χειμερινούς μήνες (Singer, 1994). Οι Garcia-Villanova et al. (1997) κατά τη χλωρίωση πόσιμων νερών απέδειξαν ότι δεν υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης χλωροφορμίου και της θερμοκρασίας. Σε εργασία των Krasner et al. (1996) όπου γινόταν χλωρίωση επιφανειακών νερών με TOC= 3,25mg/L φάνηκε ότι αύξηση της θερμοκρασίας από 10 στους 25°C σχεδόν διπλασίασε τη συγκέντρωση χλωροφορμίου, ενώ δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές στο σχηματισμό των υπόλοιπων τριαλογονομεθανίων.

4.1.4 Δυναμικό σχηματισμού τριαλογονομεθανίων

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζονται τα δυναμικά σχηματισμού του χλωροφόρμιου, βρωμοδιχλωρομεθανίου, διβρωμοχλωρομεθανίου και ολικών TAM τόσο για το δείγμα 1 (Πλήρως Νιτρικοποιημένο), όσο και για το συνθετικό δείγμα (Μερικώς Νιτρικοποιημένο). Βρωμοφόρμιο δεν ανιχνεύτηκε ούτε σ' αυτή την περίπτωση. Όλες οι μετρήσεις που αναφέρονται στο Σχήμα 4.14 φαίνονται στον Πίνακα 19 του Παραρτήματος Γ.1. Το τεστ έγινε δύο φορές για κάθε δείγμα και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων ήταν πολύ καλή. Όπως φαίνεται το χλωροφόρμιο αποτελούσε πάνω από το 80% των ολικών TAM και στα δύο δείγματα. Η αξιοσημείωτη διαφορά στις μετρήσεις των δύο δειγμάτων, λόγω της ύπαρξης αμμωνιακού αζώτου στο συνθετικό δείγμα, ήταν αναμενόμενη και επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης της νιτρικοποίησης στην παράγραφο 4.1.1.



Σχήμα 4.14: Δυναμικά σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων του δείγματος 1 (Πλ. Νιτρικοπ.) και του συνθετικού δείγματος (Μερ. Νιτρικοπ.)

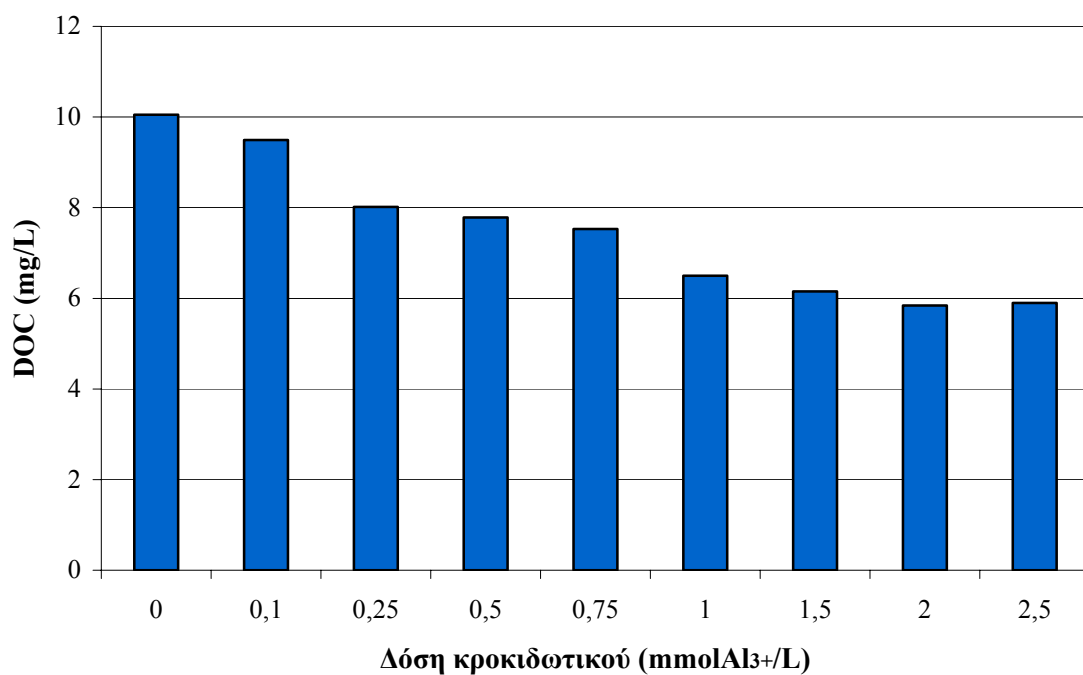
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ

Οι δοκιμές κροκίδωσης έγιναν στο δείγμα 2 της δευτεροβάθμιας εκροής με οκτώ διαφορετικές δόσεις κροκιδωτικού, όπως περιγράφηκε στην αντίστοιχη παράγραφο του Πειραματικού Μέρους. Η εκτίμηση της απόδοσης κάθε δοκιμής έγινε με βάση την απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) και τη μείωση της UV απορρόφησης (στα 254 nm). Όσον αφορά στον έλεγχο των τριαλογονομεθανίων μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις κάθε ένωσης μετά από χλωρίωση των λυμάτων που προέκυψαν από τις πέντε πιο αντιπροσωπευτικές δόσεις κροκιδωτικού τόσο στους προκαθορισμένους χρόνους επαφής, όσο και το δυναμικό σχηματισμού τους. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων διαπιστώθηκε διενεργώντας δύο φορές τις κροκιδώσεις και τις χλωριώσεις με τις πέντε προεπιλεγμένες δόσεις.

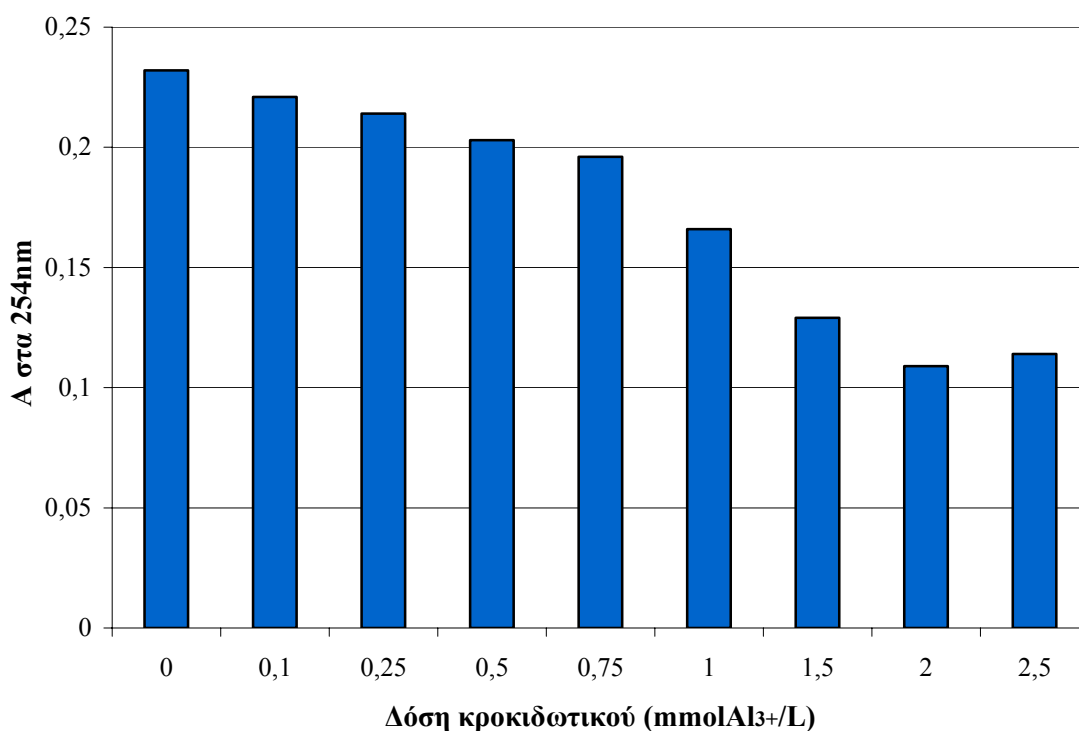
4.2.1 Αποτελέσματα DOC και UV απορρόφησης

Από τα χαρακτηριστικά του δείγματος 2 (βλ. Πίνακα 3.1) η παράμετρος που μεταβλήθηκε κατά τις δοκιμές κροκίδωσης ήταν το οργανικό φορτίο των επεξεργασμένων λυμάτων, το οποίο εκφράστηκε ως διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC) και τιμές απορρόφησης στα 254 nm. Οι τιμές των δύο αυτών παραμέτρων φαίνονται στους Πίνακες 20 και 21 του Παραρτήματος Γ.2.

Στο Σχήμα 4.15 και 4.16 παρουσιάζονται οι μετρήσεις του οργανικού φορτίου ως mg/L DOC και Απορρόφηση στα 254 nm, αντίστοιχα, μετά από τις οκτώ δοκιμές κροκίδωσης συναρτήσει των δόσεων κροκιδωτικού. Η ίδια τάση προέκυψε και από τα δύο διαγράμματα: Καθώς αυξανόταν η δόση του κροκιδωτικού μέχρι την τιμή 2mmol Al³⁺/L (ή 666.5 mg/L alum) το οργανικό φορτίο των λυμάτων μειωνόταν σταδιακά, ενώ μεγαλύτερη αύξηση της δόσης από 2 σε 2,5 mmol Al³⁺/L (ή 833 mg/L alum) δεν οδήγησε σε παραπέρα μείωση. Συγκεκριμένα μετά από κροκίδωση με δόση 2 mmol Al³⁺/L, η τιμή του DOC ήταν μόλις το 42% της αρχικής τιμής DOC, ενώ η αντίστοιχη μείωση της UV απορρόφησης ήταν 53%.



Σχήμα 4.15: Διαλυμένος οργανικός άνθρακας μετά από κροκίδωση του δείγματος 2 συναρτήσει των δόσεων κροκιδωτικού



Σχήμα 4.16: Απορρόφηση στα 254 nm μετά από κροκίδωση του δείγματος 2 συναρτήσει των δόσεων κροκιδωτικού

Το σχετικά αυξημένο ποσοστό της μείωσης της απορρόφησης στα 254 nm έχει παρατηρηθεί επίσης από τους Reckhow και Singer (1990) και έχει αποδοθεί στο γεγονός ότι η κροκίδωση με alum απομακρύνει επιλεκτικά τις χουμικές ουσίες, οι οποίες σε υδατικά διαλύματα συναντώνται ως μικροκολλοειδή με μέγεθος σωματιδίων εξαρτώμενο από το pH (Oliver και Lawrence, 1979). Τα μικρότερου MB φουλβικά και υδροφιλικά οξέα απομακρύνονται σε μικρότερο ποσοστό. Η επιλεκτική αυτή απομάκρυνση φαίνεται περισσότερο κατά τη μέτρηση της UV απορρόφησης, η οποία αντιπροσωπεύει κυρίως τα χουμικά οξέα, απ' ό,τι κατά τη μέτρηση του DOC, η οποία περιλαμβάνει όλες τις διαλυμένες οργανικές ουσίες (Reckhow και Singer, 1990).

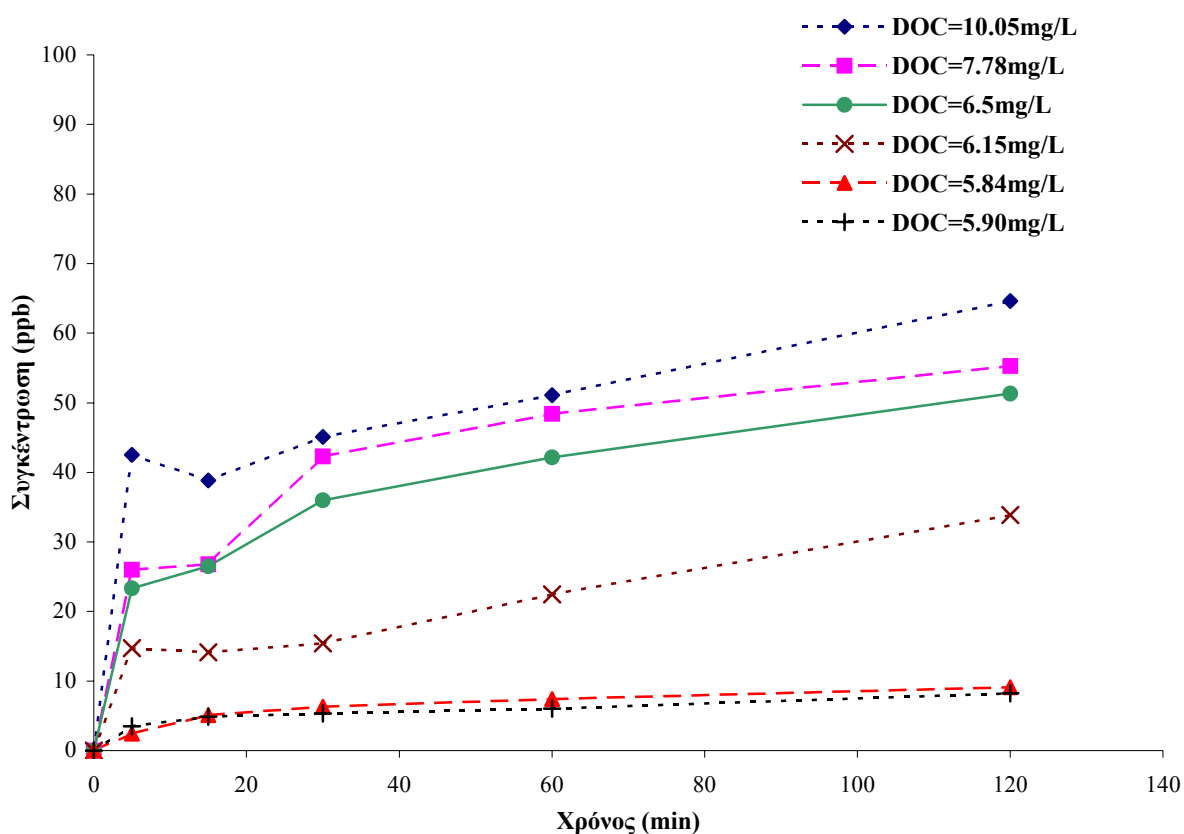
4.2.2 Αποτελέσματα παραγωγής τριαλογονομεθανίων

Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα μέσω της κροκίδωσης αποδείχθηκε γενικά πολύ αποτελεσματική μέθοδος ελέγχου των τριαλογονομεθανίων.

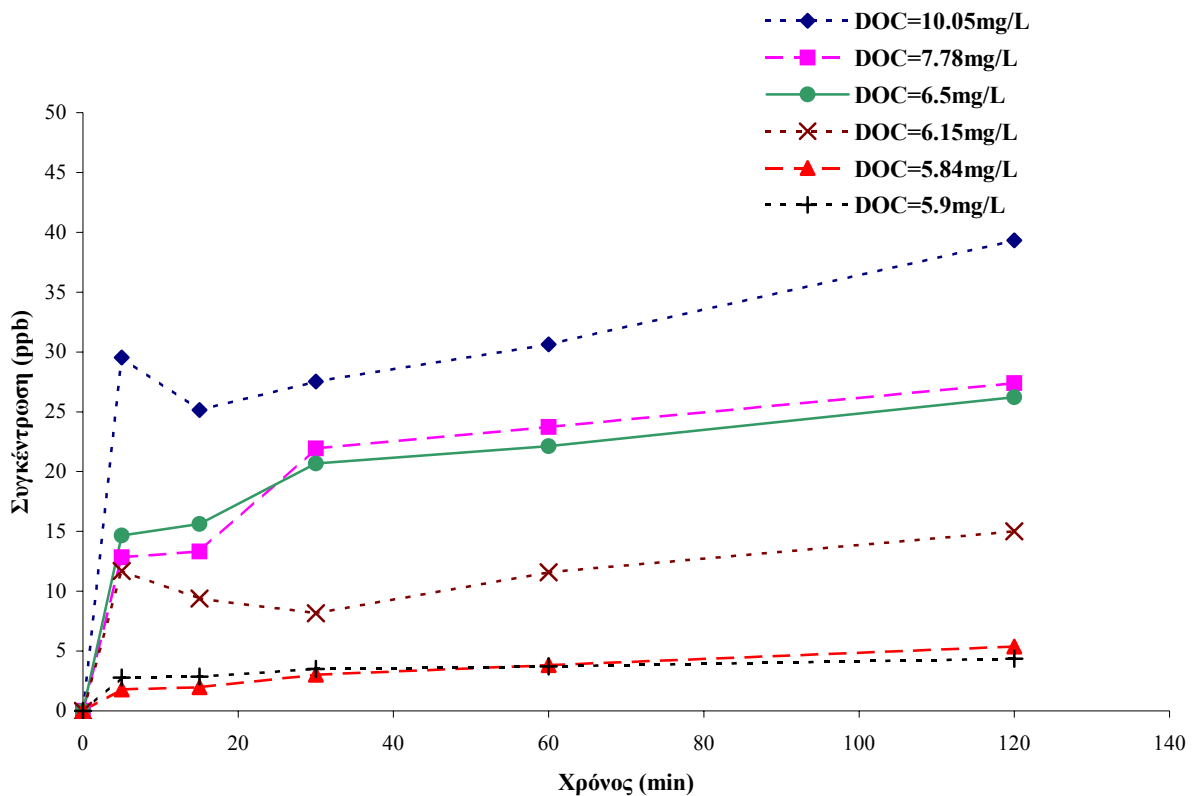
Στα Σχήματα 4.17 - 4.21 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των τριαλογονομεθανίων (ολικών και επιμέρους TAM στους προκαθορισμένους χρόνους επαφής, καθώς και το δυναμικό σχηματισμό όλων των τριαλογονομεθανίων) μετά από χλωρίωση με 10 mg/L δόση χλωρίου των δειγμάτων που προέκυψαν από τις διάφορες κροκιδώσεις του δείγματος 2. Στα υπομνήματα των σχημάτων αναγράφονται οι τιμές του DOC που αντιστοιχούν στις επιλεγμένες δόσεις κροκιδωτικού. Οι συγκεντρώσεις όλων των ανιχνεύσιμων τριαλογονομεθανίων παρουσιάζονται στους Πίνακες 22-26 στο Παράρτημα Γ.2. Και σ' αυτές τις σειρές πειραμάτων το χλωροφόρμιο ξεπερνά το 60% των ολικών TAM, ενώ βρωμοφόρμιο δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα χλωριωμένο δείγμα.

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.17 και 4.18, τόσο ο σχηματισμός των ολικών TAM, όσο και του χλωροφορμίου σταδιακά αναστέλλονται, καθώς το DOC μειώνεται λόγω της αυξανόμενης δόσης κροκιδωτικού. Η τάση μείωσης της παραγωγής του χλωροφορμίου ήταν παρόμοια με αυτή των ολικών TAM. Από το αρχικό δείγμα 2 μέχρι και μετά την κροκίδωση με δόση 1,5 mmol Al³⁺/L (ή 500 mg/L alum), η απομάκρυνση των ολικών TAM και του χλωροφορμίου έφτασε το 50-60% μετά από 2 ώρες χλωρίωση. Μικρότερη ήταν η αντίστοιχη απομάκρυνση του βρωμοδιχλωρομεθανίου (γύρω στο 35% από το αρχικό) και ακόμα μικρότερη (περίπου 10% από το αρχικό) του διβρωμοχλωρομεθανίου, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.19 και 4.20. Στις δύο αυτές ενώσεις δεν φάνηκε ξεκάθαρα η επίδραση των πρώτων δόσεων. Πράγματι,

στην πρώτη δόση (0,1 mmol Al³⁺/L) για το βρωμοδιγλωρομεθάνιο και μέχρι τη δόση 0,25 mmol Al³⁺/L για το διβρωμογλωρομεθάνιο οι συγκεντρώσεις τους αυξομειωνόταν με τυχαίο τρόπο σε ορισμένους χρόνους επαφής δείγματος - απολυμαντικού, πράγμα που πιθανότατα οφειλόταν σε πειραματικά σφάλματα. Οι μικρές αυτές διακυμάνσεις από τις αναμενόμενες τιμές δεν επηρέασαν καθόλου τα συμπεράσματα όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης, αφού τα αξιοσημείωτα ποσοστά απομάκρυνσης εμφανίσθηκαν σε μεγαλύτερες δόσεις.

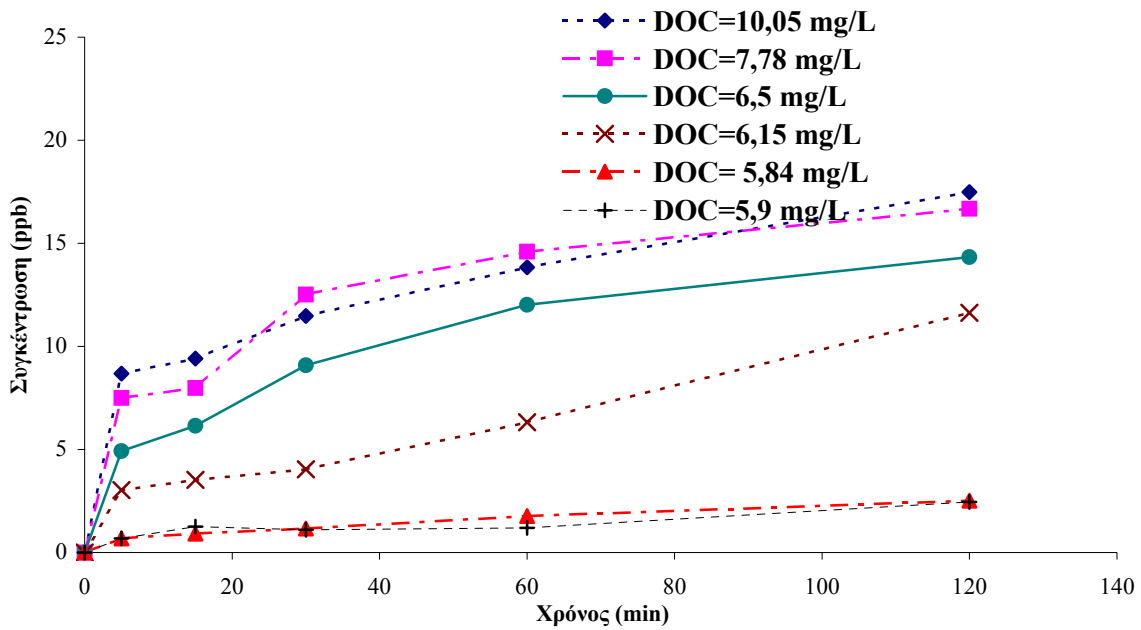


Σχήμα 4.17: Επίδραση της κροκίδωσης με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού στο σχηματισμό των ολικών TAM κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 (10mg/L δόση χλωρίου, 20°C, φυσικό pH)

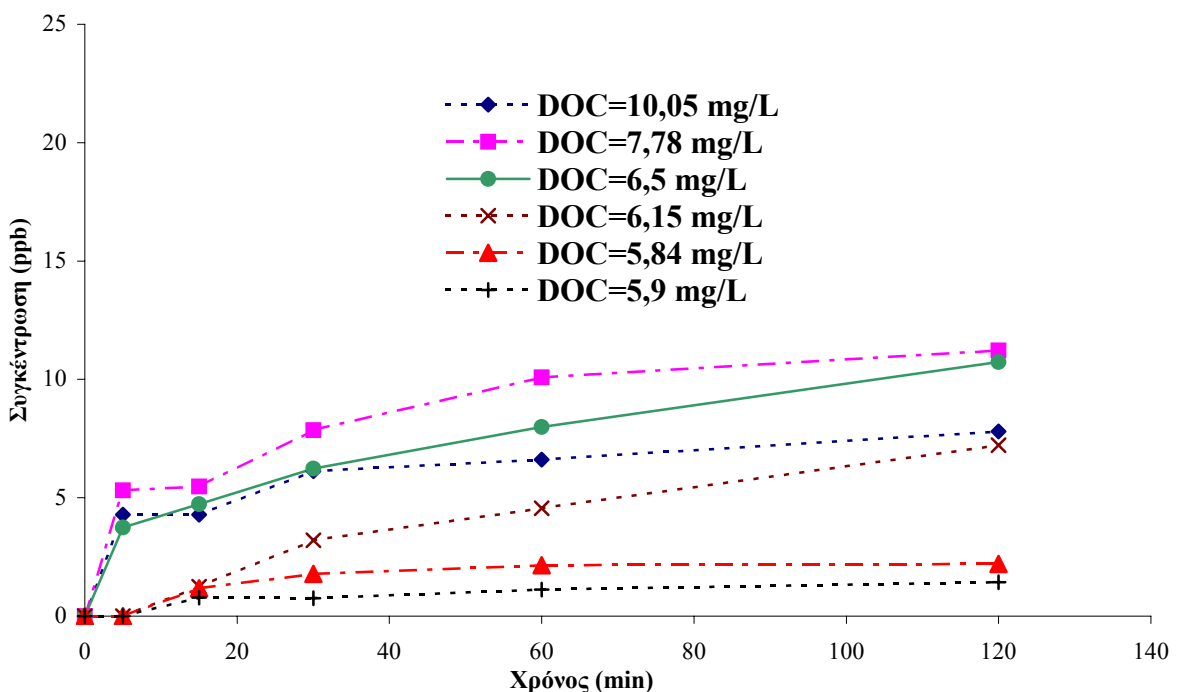


Σχήμα 4.18: Επίδραση της κροκιδώσης με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού στο σχηματισμό του χλωροφορμίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 (10mg/L δόση χλωρίου, 20°C, φυσικό pH)

Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα αυτών των σειρών πειραμάτων με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, ήταν η μείωση που παρατηρήθηκε τόσο στην παραγωγή των ολικών, όσο και των επιμέρους TAM, μεταξύ των δόσεων 1,5 και 2 mmol Al^{3+}/L (ή μεταξύ 500 και 666,5 mg/L alum), χωρίς να έχει φανεί αντίστοιχη μείωση στο οργανικό φορτίο (τιμές DOC 6,15 mg/L και 5,84 mg/L αντίστοιχα και UV απορρόφησης 0,129 και 0,109 cm^{-1}). Μεταξύ αυτών των δόσεων, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.17-4.20, οι συγκεντρώσεις όλων των επιμέρους και των ολικών TAM βρέθηκαν κατά 70% μικρότερες μετά από 2 ώρες χλωρίωση. Από τη δόση 2 στη 2,5 mmol Al^{3+}/L η παραγωγή παρέμεινε σχεδόν σταθερή, όπως εξάλλου και οι τιμές του οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα, κατά την εφαρμογή της δόσης κροκιδωτικού 2 mmol Al^{3+}/L η συγκεντρώνση των ολικών TAM βρέθηκε 9 ppb στα 120 λεπτά χρόνο επαφής και 7,4 ppb στα 60 λεπτά. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις χλωροφορμίου που ανιχνεύτηκαν ήταν 5,4 ppb και 3,8 ppb. Κατά την εφαρμογή της δόσης 2,5 mmol Al^{3+}/L οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ολικών TAM ήταν 8,3 ppb και 6 ppb και του χλωροφορμίου 4,4 ppb και 3,7 ppb.



Σχήμα 4.19: Επίδραση της κροκίδωσης με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού στο σχηματισμό του βρωμοδιχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 (10mg/L δόση χλωρίου, 20°C, φυσικό pH)



Σχήμα 4.20: Επίδραση της κροκίδωσης με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού στο σχηματισμό του διβρωμοχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 (10mg/L δόση χλωρίου, 20°C, φυσικό pH)

Αξιοσημείωτο είναι ότι οι παραπάνω συγκεντρώσεις τριαλογονομεθανίων βρίσκονται σε παρόμοια επίπεδα με αυτές που ανιχνεύονται κατά τη χλωρίωση πόσιμων νερών. Πράγματι όσον αφορά στο δίκτυο ύδρευσης της πόλης των Χανίων σε δειγματοληψίες που γινόταν ανά εποχή τα έτη 1994 – 1996 τα ολικά τριαλογονομεθάνια και το χλωροφόρμιο είχαν ανιχνευτεί μέχρι 5 ppb και 2,5 ppb, αντίστοιχα (Κουκουράκη et al., 1997, Κουκουράκη και Διαμαντόπουλος, 1998). Παρόμοια αποτελέσματα είχαν δώσει δείγματα πόσιμου νερού από το δίκτυο ύδρευσης της Καρδίτσας και της Λάρισας: Στην Καρδίτσα τα ολικά ΤΑΜ και το χλωροφόρμιο που ανιχνεύτηκαν δεν ξεπερνούσαν τα 10,5 ppb και τα 9,8 ppb, αντίστοιχα, ενώ στη Λάρισα οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν 0,77 ppb και 0,16 ppb (Κουκουράκη και Διαμαντόπουλος, 1998). Σε παρόμοιες μελέτες που έχουν γίνει σε διάφορες πόλεις της Ελλάδας, οι συγκεντρώσεις των τριαλογονομεθανίων κυμαινόταν σε παρόμοια επίπεδα (Γκολφινόπουλος, 1998, Νικολάου, 2001).

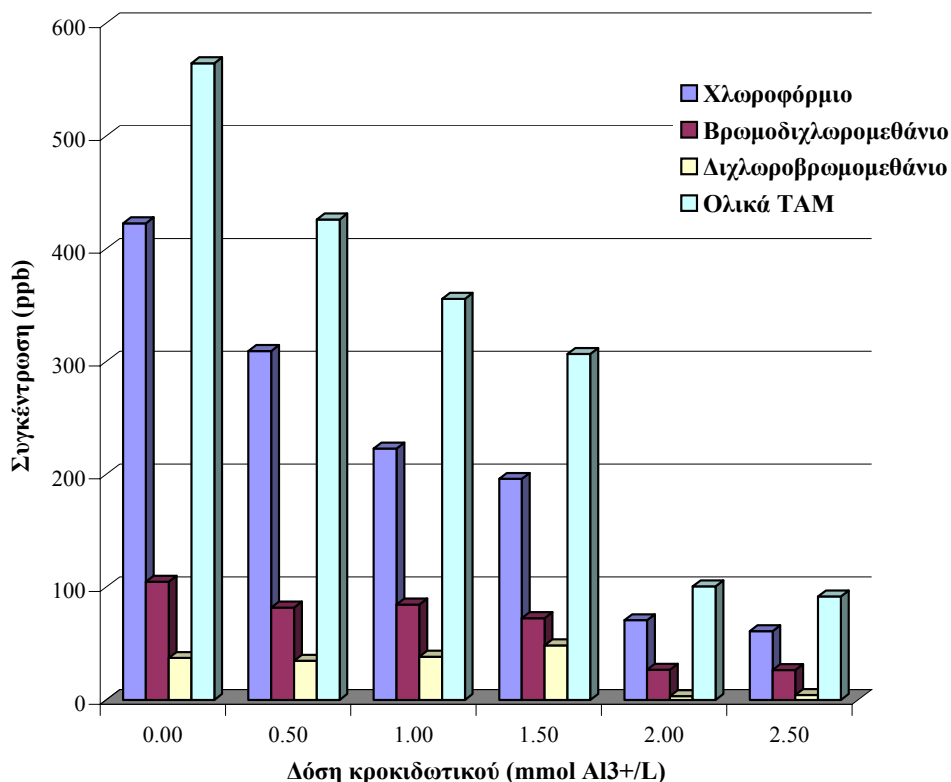
Ως βέλτιστη δόση κροκιδωτικού για τον έλεγχο των τριαλογονομεθανίων θεωρήθηκε η 2 mmol Al^{3+} /L (ή 500 mg/L alum), όπου οι συγκεντρώσεις του χλωροφορμίου και των ολικών ΤΑΜ βρέθηκαν συνολικά μικρότερες κατά 85%, του βρωμοδιχλωρομεθανίου και του διβρωμοχλωρομεθανίου γύρω στο 65-80%, ενώ περαιτέρω προσθήκη κροκιδωτικού δεν έδωσε καλύτερη απομάκρυνση. Αν και οι πρόδρομες ουσίες των τριαλογονομεθανίων σχεδόν εξαφανίστηκαν, αφού μειώθηκε τόσο πολύ η παραγωγή τους, η αντίστοιχη μείωση του DOC, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ήταν 42%.

Παρόμοια οι Oliver και Lawrence (1979) παρατήρησαν πάνω από 60% μείωση στην παραγωγή των ολικών ΤΑΜ μετά από κροκίδωση με alum, δηλ. απομάκρυνση των δύο τρίτων των πρόδρομων ουσιών των τριαλογονομεθανίων, ενώ η αντίστοιχη μείωση στο DOC ήταν μόλις 34%. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στην επιλεκτική μείωση των χουμικών ουσιών μέσω της κροκίδωσης. Για επιβεβαίωση, οι Oliver και Lawrence (1979) επιπλέον έδειξαν ότι κατά την κροκίδωση με alum σε υδατικά διαλύματα χουμικών και φουλβικών οξέων εμπορίου συγκέντρωσης 5mg/L, η απομάκρυνσή τους ξεπέρασε το 50%.

Οι Ivancev-Tumbas et al. (1999) μείωσαν το TOC υπόγειου ύδατος από 5 σε 1,4mg/L το μέγιστο, με εφαρμογή διαφόρων φυσικοχημικών μεθόδων συμπεριλαμβανομένης της κροκίδωσης με διάφορα κροκιδωτικά και δόσεις. Η παραγωγή του χλωροφορμίου μετά από 2 ώρες χλωρίωση με δόση 100 mg/L μειώθηκε κατά 75% με χρήση $FeCl_3$ ως κροκιδωτικό, ενώ η αντίστοιχη μείωση του TOC ήταν από 5 σε 2,8 mg/L. Συγκρίνοντας οι ίδιοι ερευνητές την κροκίδωση με άλλες μεθόδους ελέγχου του χλωροφορμίου, πιο αποτελεσματική θεωρήθηκε η προσρόφιση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα (η αντίστοιχη απομάκρυνση ήταν 90%).

Από τα Σχήματα 4.17 - 4.20 φάνηκε επίσης ότι η κινητική της αντίδρασης σχηματισμού κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 μεταβάλλοντας το οργανικό φορτίο μέσω της κροκιδώσης, σε γενικές γραμμές είναι παρόμοια με αυτή του δείγματος 1. Επίσης αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η παραγωγή τόσο των ολικών TAM, όσο και των επιμέρους τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση με 10mg/L δόση χλωρίου του δείγματος 2 σε DOC = 7,78 mg/L ήταν παρόμοια με την αντίστοιχη παραγωγή κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1, το οποίο είχε TOC = 7,74 mg/L (βλ. Σχήμα 4.1(γ)).

Στο Σχήμα 4.21 φαίνονται τα δυναμικά σχηματισμού των τριών τριαλογονομεθανίων (βρωμοφόρμιο δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα χλωριωμένο δείγμα) σε σχέση με τη δόση του κροκιδωτικού. Η τάση που επικράτησε ήταν παρόμοια με τη αυτή που παρατηρήθηκε μέχρι τις 2 ώρες χρόνο επαφής. Υπήρχε σταδιακή μείωση των δυναμικών σχηματισμού κατά 25% στα ολικά TAM μέχρι τη δόση κροκιδωτικού 1.5 mmolAl³⁺/L, ενώ στη συνέχεια από 1.5 σε 2 mmolAl³⁺/L η μείωση ήταν απότομη κατά 70%, όπου και σταθεροποιήθηκε. Και μετά από αυτά τα τεστ η βέλτιστη απομάκρυνση του δυναμικού σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων που επιτεύχθηκε ήταν συνολικά 87% με δόση κροκιδωτικού 2 mmolAl³⁺/L.



Σχήμα 4.21: Δυναμικά σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων σε σχέση με τη δόση του κροκιδωτικού

Και σ' αυτή την περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη την επιλεκτική απομάκρυνση των χουμικών ουσιών μέσω της κροκίδωσης και επιπλέον το υψηλότερο δυναμικό σχηματισμού τριαλογονομεθανίων που παρουσιάζουν τα χουμικά οξέα σε σχέση με τις υπόλοιπες οργανικές ουσίες, μπορεί να εξηγηθεί ένα τέτοιο ποσοστό μείωσης στα δυναμικά σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων (Reckhow and Singer, 1990). Γενικά η κροκίδωση με alum θεωρήθηκε από τους ίδιους ερευνητές αποτελεσματική μέθοδος μείωσης των δυναμικών σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων, και γενικά των παραπροϊόντων της χλωρίωσης που προέρχονται κυρίως από τις χουμικές ουσίες, αλλά τα νερά που προέκυψαν από τις κροκιδώσεις είχαν υψηλότερη αναλογία φουλβικών / χουμικών οξέων απ' ό,τι τα αρχικά.

Τέλος, σημαντικό ήταν να γίνει μία εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της κροκίδωσης στα επιμέρους TAM. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η απομάκρυνση όλων των τριαλογονομεθανίων στους προκαθορισμένους χρόνους επαφής ήταν πάνω από 65% με δόση κροκιδωτικού 2 mmol Al³⁺/L (ή 500 mg/L alum), άρα η κροκίδωση με αυτή τη δόση θεωρήθηκε αποτελεσματική για όλα τα ανιχνεύσιμα τριαλογονομεθάνια. Παρόμοια

απομάκρυνση παρατηρήθηκε και στα δυναμικά σχηματισμού τους. Τα αποτελέσματα αυτά δεν είναι σε συμφωνία με αντίστοιχα των Krasner et al. (1996) κατά την κροκίδωση επιφανειακών νερών με υψηλά επίπεδα ιόντων βρωμίου. Σύμφωνα με την εργασία τους, το βρωμοφόρμιο, καθώς και σε μικρότερο βαθμό τα βρωμοπαράγωγα, δεν απομακρύνθηκαν αποτελεσματικά σε αντίθεση με το χλωροφόρμιο. Έτσι θεώρησαν την κροκίδωση ως μη αποτελεσματική όσον αφορά στον έλεγχο των τριαλογονομεθανίων, αλλά ικανή να μεταβάλλει τα ποσοστά σχηματισμού των επιμέρους τριαλογονομεθανίων. Στην παρούσα εργασία τέτοιο συμπέρασμα δεν μπορεί να εξαχθεί, αφού βρωμοφόρμιο δεν ανιχνεύτηκε και οι ποσότητες των βρωμοπαράγωγων είναι πολύ μικρές σε σχέση με το χλωροφόρμιο.

Για την επιβεβαίωση του σχηματισμού των επιμέρους τριαλογονομεθανίων έγινε μία μέτρηση των ιόντων βρωμίου του δείγματος και εκτιμήθηκαν οι σχετικές συγκεντρώσεις τους από τα διαγράμματα που προτείνουν οι Nokes et al. (1999). Σύμφωνα μ' αυτούς οι συγκεντρώσεις των επιμέρους τριαλογονομεθανίων δίνονται συναρτήσει του λόγου $[Br^-]/[Cl_2]$, όπου ως $[Br^-]$ ορίζεται η αρχική συγκέντρωση ιόντων βρωμίου στο δείγμα και ως $[Cl_2]$ ο «μέσος όρος» της συγκέντρωσης χλωρίου κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης, δηλ.

$$[Cl_2] = (\text{αρχική δόση χλωρίου} + \text{τελικό ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο})/2. \quad (4.2.1)$$

Στο δείγμα 2 η συγκέντρωση των ιόντων βρωμίου ήταν 204 ppb και το χλώριο κυμαινόταν μεταξύ 5,1-6,3 ppm, όπως προκύπτει θέτοντας στη σχέση 4.2.1 την αρχική δόση χλωρίου 10 ppm και τις τιμές του ελεύθερου υπολειμματικού χλωρίου που φαίνονται στον Πίνακα 27 του Παραρτήματος Γ.2. Έτσι για αυτή τη σειρά πειραμάτων ο λόγος $[Br^-]/[Cl_2]$ έπαιρνε τιμές από 0,03 έως 0,04. Με βάση αυτές τις τιμές του λόγου $[Br^-]/[Cl_2]$ από τα διαγράμματα των Nokes et al. (1999) προκύπτει ότι το χλωροφόρμιο θα έπρεπε να είναι η επικρατέστερη ουσία, βρωμοφόρμιο να μην ανιχνεύεται καθόλου, ενώ τα ποσοστά του βρωμοδιχλωρομεθανίου και του διβρωμοχλωρομεθανίου να κυμαίνονται περίπου στο 30 και 10%, αντίστοιχα. Αυτό πράγματι συνέβη στην παρούσα εργασία σε όλες τις χλωριώσεις του δείγματος 2 της δευτεροβάθμιας εκροής με δόση χλωρίου 10mg/L.

4.3 ΑΛΛΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΠΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΚΑΝ

Κατά την ανάλυση των τριαλογονομεθανίων στα χλωριωμένα δείγματα εμφανιζόταν συχνά μία κορυφή με χρόνο κατακράτησης γύρω στα 3,2 λεπτά που δεν αντιστοιχούσε στις γνωστές ουσίες. Τα θραύσματα μάζας της ουσίας αυτής, όπως προέκυψαν από τον ανιχνευτή MS, φαίνονται στο Παράρτημα Β κάτω από το χρωματογράφημα του δείγματος 2 μετά από 60 λεπτά χλωρίωση. Η ένωση αυτή είναι το διχλωροακετονιτρίλιο, όπως προέκυψε από τη σύγκριση των φασμάτων μάζας τους (βλ. Παράρτημα Β) με βάση τη βιβλιοθήκη φασμάτων μάζας NIST.

Το διχλωροακετονιτρίλιο, αν και δεν ανήκει στα τριαλογονομεθάνια, κατά την ανάλυση με τη συγκεκριμένη χρωματογραφική στήλη, τόσο στο GC/MS όσο και κατά την ποσοτικοποίηση με τη μέθοδο purge and trap/GC/ECD, εμφανίζεται σε παραπλήσιους χρόνους κατακράτησης λόγω της παρόμοιας φυσικοχημικής συμπεριφοράς με αυτά. Το σημείο βρασμού του είναι 112°C, άρα η πτητικότητα του είναι σχετικά υψηλή, το Μοριακό του Βάρος είναι 109,94, και ο συντακτικός του τύπος $H-CCl_2-C\equiv N$. Το σημείο βρασμού και η πολικότητά του είναι μεγαλύτερα από του βρωμοδιχλωρομεθανίου και μικρότερα από του διχλωροβρωμομεθανίου, έτσι δικαιολογείται η εμφάνισή του στο χρωματογράφημα μεταξύ των ενώσεων αυτών.

Το διχλωροακετονιτρίλιο, ως οργανικό παραπροϊόν της χλωρίωσης ανήκει στη γενικότερη κατηγορία των διαλογονοακετονιτριλίων (Dihaloacetonitriles-DHAN), τα οποία έχουν ευρέως μελετηθεί λόγω της καρκινογένεσης που προκαλούν (Ram, 1986). Συγκεκριμένα το διχλωροακετονιτρίλιο αναφέρεται ως αδύναμα βακτηριακό μεταλλαξιογόνο, ενώ το τριχλωροακετονιτρίλιο προκαλεί τερατογένεση σε ποντίκια (Cancho et al., 1999). Ο μηχανισμός της αντίδρασης σχηματισμού τους έχει μελετηθεί, και ως πρόδρομη ουσία της κατηγορίας αυτής θεωρείται το αμινοξύ αλανίνη, καθώς και χουμικές ή φουλβικές ουσίες που διαθέτουν τις χαρακτηριστικές ομάδες των αμινοξέων (Morris, 1986). Από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) δίνεται ως προτεινόμενη κατευθυντήρια τιμή του διχλωροακετονιτριλίου τα 90μg/L (Cancho et al., 1999).

4.4 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες αναπτύχθηκαν μαθηματικά μοντέλα με σκοπό την πρόβλεψη της παραγωγής των ολικών τριαλογονομεθανίων σε κάθε περίπτωση που μελετήθηκε.

Η εξαγωγή όλων των μοντέλων έγινε με μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης μέσω του προγράμματος Statgraphics plus έκδοση 2.1.

Αρχικά αναπτύχθηκαν δύο εκθετικά μοντέλα πρόβλεψης της παραγωγής των ολικών τριαλογονομεθανίων με βάση τις σειρές πειραμάτων απευθείας χλωρίωσης: το πρώτο αφορά στη χλωρίωση του δείγματος 1 της δευτεροβάθμιας εκροής (πλήρης νιτρικοποίηση), ενώ το δεύτερο στη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος (μερική νιτρικοποίηση). Ανεξάρτητη μεταβλητή και στα δύο μοντέλα ήταν η συγκέντρωση των ολικών τριαλογονομεθανίων. Ως εξαρτημένες μεταβλητές κάθε μοντέλου τέθηκαν οι λειτουργικές παράμετροι της χλωρίωσης που μελετήθηκαν σε κάθε περίπτωση, δηλ. ο χρόνος επαφής χλωρίου-λυμάτων, η δόση του χλωρίου, το pH και η θερμοκρασία για το δείγμα 1, και ο χρόνος επαφής χλωρίου-λυμάτων, η δόση χλωρίου και η νιτρικοποίηση για το συνθετικό δείγμα. Τα δύο μοντέλα περιγράφονται από τις εξισώσεις 4.4.1 και 4.4.2 για το δείγμα 1 της δευτεροβάθμιας εκροής και το συνθετικό δείγμα αντίστοιχα:

$$[\text{TTHM}] = k t^a [\text{Cl}_2]^b \text{pH}^c T^d \quad (4.4.1)$$

$$[\text{TTHM}] = k t^a [\text{Cl}_2]^b [\text{NH}_4\text{-N}]^e \quad (4.4.2)$$

όπου

$[\text{TTHM}]$	η συγκέντρωση των ολικών τριαλογονομεθανίων, $\mu\text{g/L}$,
t	ο χρόνος επαφής, min ,
$[\text{Cl}_2]$	η δόση χλωρίου, mg/L ,
T	η θερμοκρασία, $^\circ\text{C}$ και
$[\text{NH}_4\text{-N}]$	η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου των λυμάτων, mg/L .

Η μορφή των παραπάνω εξισώσεων είναι παρόμοια με τη μορφή εμπειρικών μοντέλων που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την πρόβλεψη των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση φυσικών νερών (Amy et al., 1987, Singer, 1994, Rathbun, 1996).

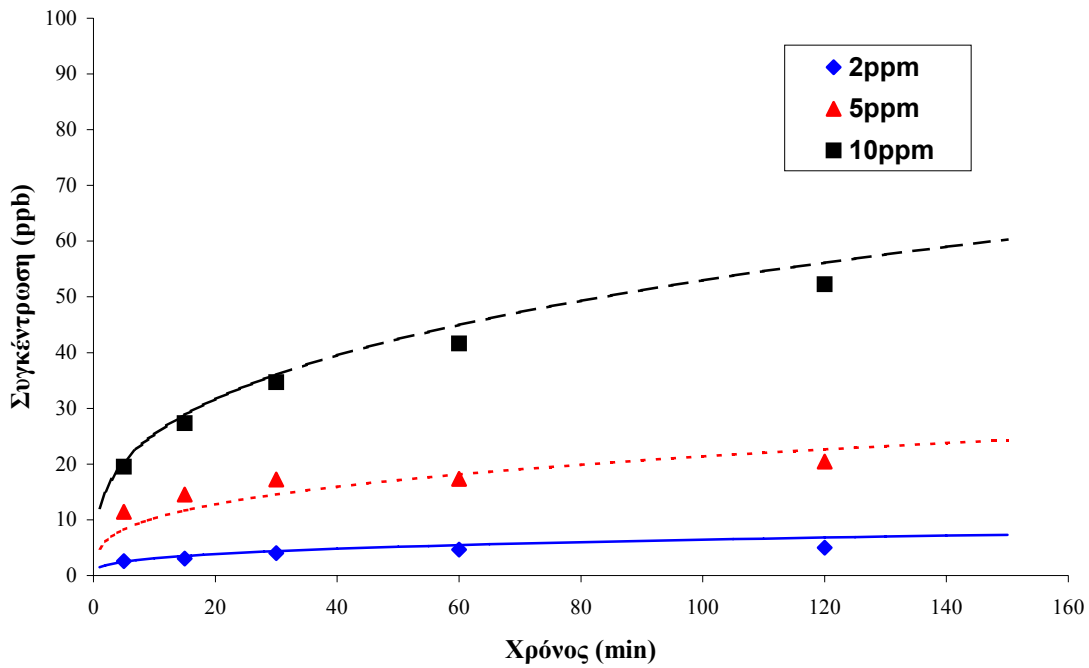
Οι τιμές των παραμέτρων k, a, b, c, d και e, οι οποίες εκτιμήθηκαν με τη μέθοδο Marquard κατά την ανάλυση παλινδρόμησης, το τυπικό σφάλμα (Standard Error of Estimates – SEE), το μέσο απόλυτο σφάλμα (Mean Absolute Error – MAE), ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient – R²) και ο δείκτης Durbin-Watson κάθε μοντέλου φαίνονται στον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Παράμετροι και στατιστικά στοιχεία των μοντέλων 4.4.1 και 4.4.2

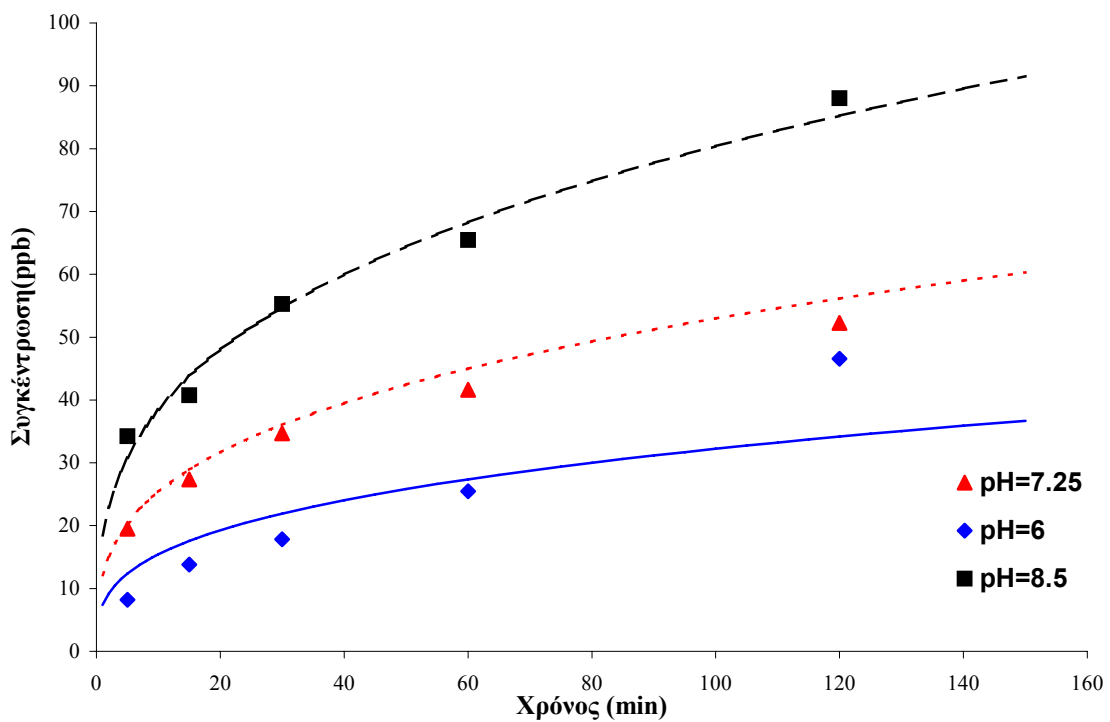
	Μοντέλο 4.4.1	Μοντέλο 4.4.2
SEE	3,57	1,28
MAE	2,45	0,89
R ² (%)	97,3	99
Durbin - Watson	1,76	1,19
k	0,000395±0,00045	0,2±0,062
a	0,32±0,039	0,28±0,031
b	1,31±0,245	1,24±0,093
c	2,62±0,333	-
d	0,71±0,235	-
e	-	-0,75±0,103

Τα Σχήματα 4.22 – 4.25 αποτελούν διαγράμματα προβλεπόμενων-παρατηρούμενων τιμών των δύο μοντέλων με βάση τις σειρές πειραμάτων απ'ευθείας χλωρίωσης. Γενικά και τα δύο μοντέλα κάνουν πολύ καλή προσομοίωση των πειραματικών τιμών. Οι προβλεπόμενες – παρατηρούμενες τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των διαγραμμάτων φαίνονται σε φύλλα του προγράμματος Excel στο Παράρτημα Δ.

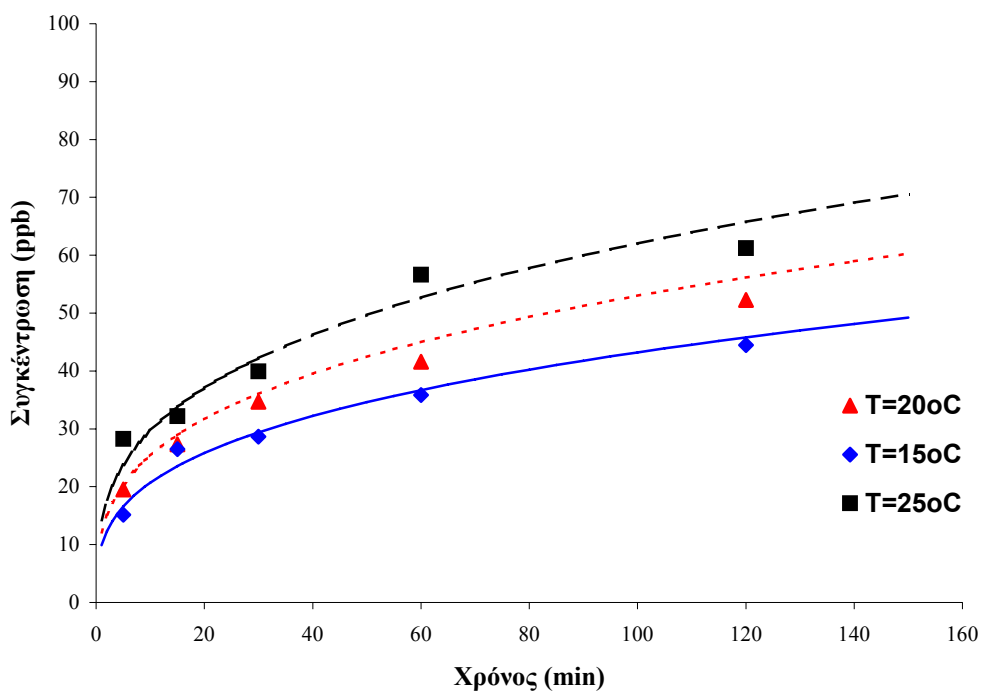
Στα Σχήματα 4.22, 4.23 και 4.24 που ακολουθούν φαίνεται η επίδραση της δόσης του χλωρίου, του pH και της θερμοκρασίας αντίστοιχα στο σχηματισμό των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1, όπως προβλέπεται από το μοντέλο 4.4.1. Και στα τρία αυτά σχήματα πάνω από το 83% των πειραματικών τιμών βρίσκεται εντός του 20% των προβλεπόμενων, γεγονός που δηλώνει ότι τα συμπεράσματα που έχουν εξαχθεί με βάση τις σειρές πειραμάτων της δευτεροβάθμιας εκροής πλήρους νιτρικοποίησης περιγράφονται ικανοποιητικά από το μοντέλο 4.4.1.



Σχήμα 4.22: Προσομοίωση με το μοντέλο 4.4.1 των πειραματικών τιμών των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 με τρεις δόσεις χλωρίου.

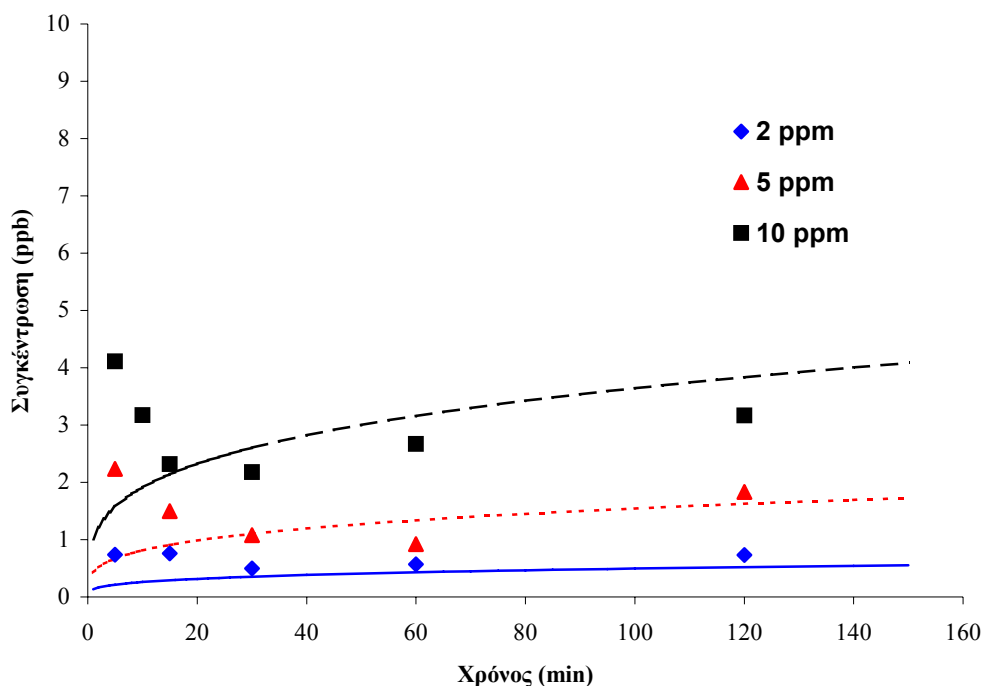


Σχήμα 4.23: Προσομοίωση με το μοντέλο 4.4.1 των πειραματικών τιμών των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος σε τρία pH.



Σχήμα 4.24: Προσομοίωση με το μοντέλο 4.4.1 των πειραματικών τιμών των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρεις θερμοκρασίες.

Όσον αφορά στην εφαρμογή του μοντέλου 4.2, το συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι γενικά προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα της παραγωγής τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2, εκτός από τις δύο πρώτες συγκεντρώσεις των ολικών τριαλογονομεθανίων σε κάθε δόση χλωρίου, δηλ. αυτές που μετρήθηκαν στους χρόνους επαφής λύματος-χλωρίου 5 και 15 λεπτά (Σχήμα 4.25). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τριαλογονομεθανίων που ανιχνεύτηκαν σε αυτούς χρόνους σε σχέση με τις αντίστοιχες στους υπόλοιπους δεν ήταν αναμενόμενες βάση της ταχύτητας σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων. Η εξήγηση που δόθηκε σε αυτή την περίπτωση (παράγραφος 4.1.1) είχε σχέση με τη φύση του δείγματος 2, δηλ. τη μερική νιτρικοποίηση, και αφορούσε τον ανταγωνισμό των αντιδράσεων σχηματισμού χλωραμινών με την αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων στα πρώτα στάδια. Επομένως είναι λογικό η παράμετρος αυτή να μην μπορεί να προβλεφθεί από ένα μοντέλο που δε λαμβάνει υπόψη τις επιπλέον αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτή την περίπτωση. Οι τιμές των συγκεντρώσεων όμως είναι τόσο μικρές (< 4,1ppb) που η εφαρμογή του μοντέλου 4.2 ακόμα και γι' αυτούς τους χρόνους δε θεωρείται εσφαλμένη.



Σχήμα 4.25: Προσομοίωση με το μοντέλο 4.4.2 των πειραματικών τιμών των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος με τρεις δόσεις χλωρίου.

Όσον αφορά στη χλωρίωση του δείγματος 2 μετά από τις δοκιμές κροκίδωσης (τριτοβάθμια επεξεργασία) δοκιμάστηκαν τρία εκθετικά μοντέλα πρόβλεψης της παραγωγής των ολικών τριαλογονομεθανίων. Ανεξάρτητη μεταβλητή και στα τρία μοντέλα ήταν η συγκέντρωση των ολικών τριαλογονομεθανίων, ενώ ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν είτε η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα ή η απορρόφηση στα 254 nm ή το γινόμενο τους. Οι δύο αυτές παράμετροι θεωρούνται κατάλληλοι δείκτες των πρόδρομων ουσιών των τριαλογονομεθανίων και έχουν χρησιμοποιηθεί σε μοντέλα πρόβλεψης κατά τη χλωρίωση φυσικών νερών με παρόμοιο τρόπο από άλλους ερευνητές (Amy et al., 1987, Rathbun, 1996). Τα τρία μοντέλα περιγράφονται από τις εξισώσεις 4.4.3, 4.4.4 και 4.4.5:

$$[\text{TTHM}] = k t^a (\text{DOC})^f \quad (4.4.3)$$

$$[\text{TTHM}] = k t^a (\text{UV-254})^g \quad (4.4.4)$$

$$[\text{TTHM}] = k t^a [(\text{DOC})(\text{UV-254})]^h \quad (4.4.5)$$

όπου	
[TTHM]	η συγκέντρωση των ολικών τριαλογονομεθανίων, $\mu\text{g/L}$,
t	ο χρόνος επαφής, min,
DOC	η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα, mg/L και
UV-254	η απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας στα 254 nm, cm^{-1} .

Οι τιμές των μη γραμμικών παραμέτρων k, a, f, g και h, οι οποίες εκτιμήθηκαν με τη μέθοδο Marquard κατά την ανάλυση παλινδρόμησης, το τυπικό σφάλμα (Standard Error of Estimates – SEE), το μέσο απόλυτο σφάλμα (Mean Absolute Error – MAE), ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient – R^2) και ο δείκτης Durbin-Watson κάθε μοντέλου φαίνονται στον πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Παράμετροι και στατιστικά στοιχεία των μοντέλων 4.4.3, 4.4.4 και 4.4.5

	Μοντέλο 4.4.3	Μοντέλο 4.4.4	Μοντέλο 4.4.5
SEE	11,41	7,29	9,09
MEA	9,52	6,1	7,75
R^2 (%)	66,5	86	79
Durbin – Watson	0,37	0,64	0,47
k	0,23±0,34	373,22±296	10,16±5,08
a	0,24±0,15	0,23±0,097	0,23±0,121
f	2±0,62		-
g		1,9±0,43	-
h			0,99±0,267

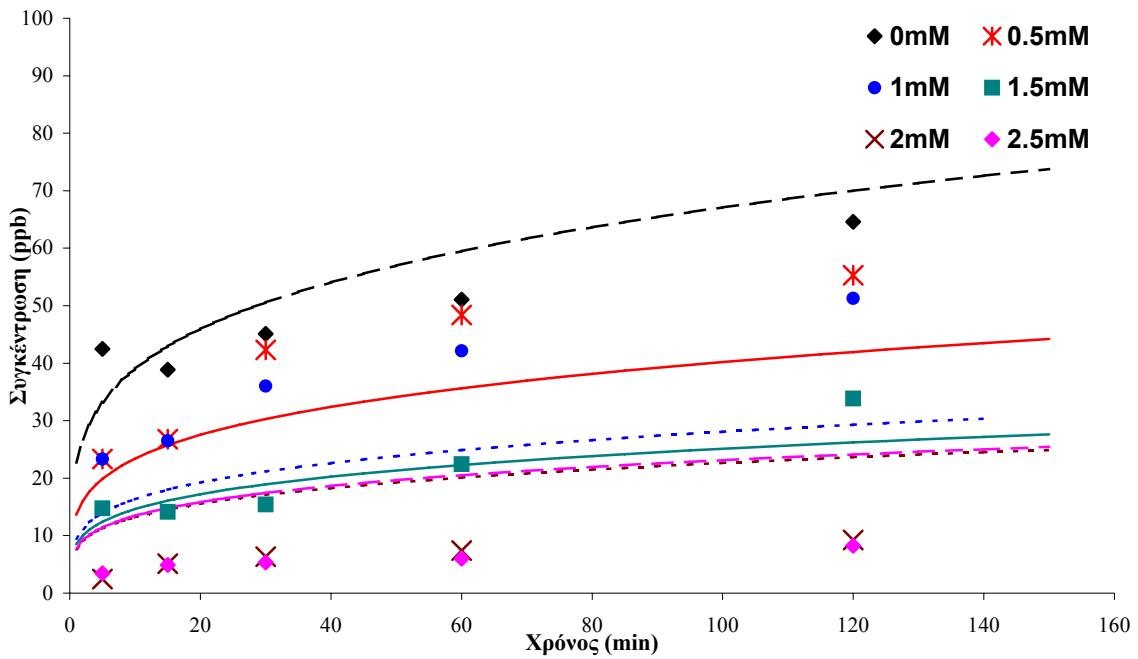
Παρόλο που οι τιμές που παίρνουν οι εξαρτημένες μεταβλητές των τριών μοντέλων διαφέρουν, και στις τρεις περιπτώσεις τα μοντέλα ήταν της ίδιας φύσης, αφού τόσο η παράμετρος του οργανικού άνθρακα όσο και η παράμετρος της απορρόφησης στα 254 nm εκφράζουν την οργανική ύλη, δηλ. τις πρόδρομες ουσίες των τριαλογονομεθανίων. Επίσης βάση των εκθετών f και g των μοντέλων 4.4.3 και 4.4.4 αντίστοιχα, οι οποίοι έχουν μέση τιμή 2 και 1,9 αντίστοιχα, φαίνεται ότι και τα δύο μοντέλα είναι δεύτερης τάξης ως προς την

οργανική ύλη. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και για το μοντέλο 4.4.5, στο οποίο ο συντελεστής h είναι περίπου 1, αλλά αφορά στο γινόμενο των δύο παραμέτρων.

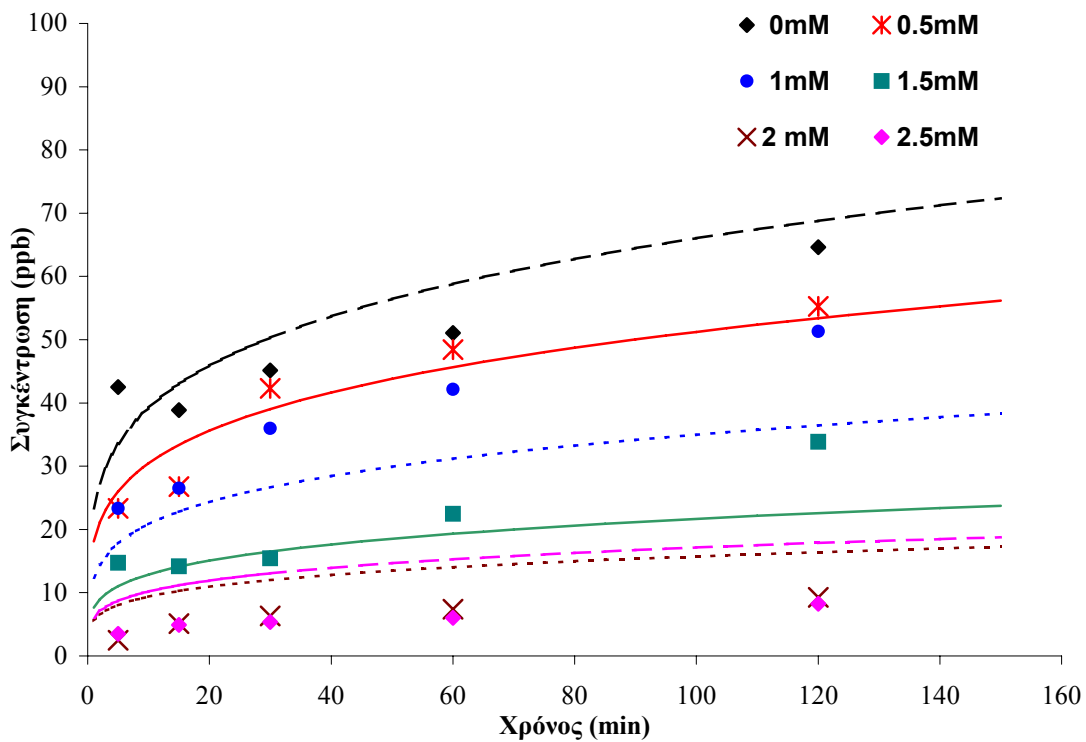
Τα Σχήματα 4.26, 4.27 και 4.28 αποτελούν τα διαγράμματα προβλεπόμενων-παρατηρούμενων τιμών κάθε μοντέλου κατά τη χλωρίωση μετά τις δοκιμές κροκιδώσης με τις διάφορες δόσεις κροκιδωτικού του δείγματος 2. Οι προβλεπόμενες – παρατηρούμενες τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των διαγραμμάτων φαίνονται σε φύλλα του προγράμματος Excel στο Παράρτημα Δ.

Γενικά και τα τρία μοντέλα κάνουν σχετικά καλή προσομοίωση των πειραματικών τιμών μέχρι και τη δόση κροκιδωτικού 1,5 mM. Στις σειρές πειραμάτων, όπου οι δόσεις του κροκιδωτικού ήταν 2 και 2,5 mM, οι συγκεντρώσεις των ολικών τριαλογονομεθανίων που ανιχνεύτηκαν ήταν αρκετά μικρότερες από τις προβλεπόμενες όλων των μοντέλων. Παρόμοιο αποτέλεσμα αναφέρθηκε και στη συζήτηση των αποτελεσμάτων (παράγραφος 4.2.2), όπου το ποσοστό απομάκρυνσης των τριαλογονομεθανίων σε αυτές τις δόσεις κροκιδωτικού ήταν αρκετά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης, τόσο του οργανικού άνθρακα, όσο και της απορρόφησης στα 254 nm. Το συμπέρασμα ήταν ότι μέσω της κροκιδώσης με τέτοιες δόσεις γίνεται επιλεκτική μείωση των χουμικών ουσιών, οι οποίες αποτελούν τις πρόδρομες ενώσεις των τριαλογονομεθανίων. Επομένως, η συμπεριφορά των μοντέλων σε αυτές τις δόσεις κροκιδωτικού δεν είναι αδικαιολόγητη, αφού τα μοντέλα λαμβάνουν υπόψη το σύνολο της οργανικής ύλης (είτε ως διαλυμένο οργανικό άνθρακα είτε ως απορρόφηση στα 254 nm) και όχι το συγκεκριμένο μέρος της, που αποτελεί τις πρόδρομες ουσίες των τριαλογονομεθανίων.

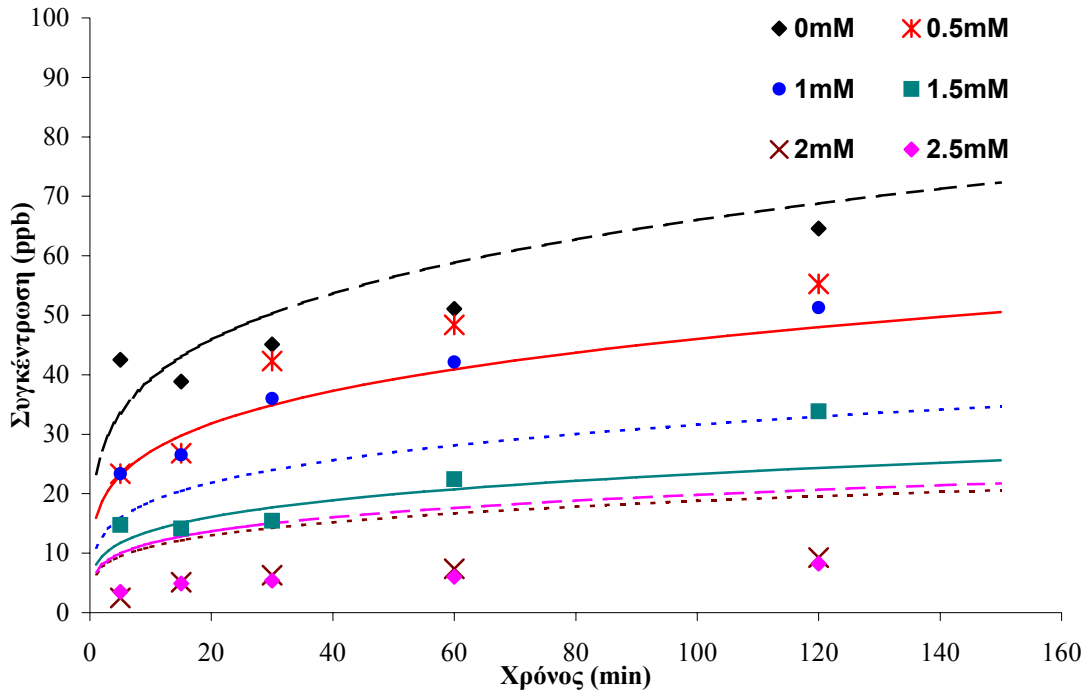
Μεταξύ των μοντέλων, λίγο καλύτερη προσομοίωση κάνει το μοντέλο 4.4.4 δηλ. αυτό που περιλαμβάνει μόνο την απορρόφηση στα 254nm (Σχήμα 4.27), το οποίο εξάλλου παρουσιάζει και υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης (R^2) από τα υπόλοιπα. Συγκεκριμένα, το 60% των πειραματικών τιμών βρίσκεται εντός του 20% των προβλεπόμενων για το μοντέλο 4.4.4., ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά των πειραματικών τιμών για το μοντέλο 4.4.3 και 4.4.5 ήταν 40% και 47% αντίστοιχα. Το συμπέρασμα αυτό έχει πρακτική σημασία στην εφαρμογή ενός τέτοιου μοντέλου πρόβλεψης της παραγωγής των τριαλογονομεθανίων, διότι η μέτρηση της απορρόφησης στα 254 nm είναι πολύ πιο εύκολη, γρήγορη και οικονομική από τη μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα.



Σχήμα 4.26: Προσομοίωση με το μοντέλο 4.4.3 των πειραματικών τιμών των ολικών τριαλονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 μετά από επεξεργασία με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού.



Σχήμα 4.27: Προσομοίωση με το μοντέλο 4.4.4 των πειραματικών τιμών των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 μετά από επεξεργασία με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού.



Σχήμα 4.28: Προσομοίωση με το μοντέλο 4.4.5 των πειραματικών τιμών των ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 μετά από επεξεργασία με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ▶ Κατά τη χλωρίωση σε εργαστηριακό επίπεδο δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένων αστικών λυμάτων σχηματίστηκαν τριαλογονομεθάνια ως παραπροϊόντα, με το χλωροφόρμιο να ξεπερνά το 60% των ολικών τριαλογονομεθανίων σε όλες τις σειρές πειραμάτων.
- ▶ Γενικά η παραγωγή των τριαλογονομεθανίων αυξανόταν προοδευτικά όσο αυξανόταν ο χρόνος επαφής χλωρίου / λυμάτων. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν για τη δόση χλωρίου 10ppm σε όλους τους χρόνους επαφής και ακολουθούσαν οι αντίστοιχες για τις δόσεις χλωρίου 5 ppm και 2 ppm.
- ▶ Κατά τη χλωρίωση των δευτεροβάθμιων εκροών η παραγωγή των τριαλογονομεθανίων ήταν μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη στο δείγμα που είχε υποστεί πλήρη νιτριοποίηση σε σχέση με το μερικώς νιτριοποιημένο δείγμα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην κατανάλωση του ελεύθερου χλωρίου από το αμμωνιακό άζωτο προς σχηματισμό χλωραμινών, όπου η παρουσία και των δύο μορφών χλωρίου, ελεύθερου και δεσμευμένου (χλωραμίνες), μειώνει σημαντικά την παραγωγή τριαλογονομεθανίων.
- ▶ Η ταχύτητα της αντίδρασης σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων βρέθηκε μεγάλη, αφού η μεγαλύτερη ποσότητα τριαλογονομεθανίων σχηματίστηκε μέσα στα πρώτα 30 λεπτά σε όλες τις σειρές πειραμάτων. Η εμφάνιση κάποιων μέγιστων συγκεντρώσεων τριαλογονομεθανίων στα 5 πρώτα λεπτά της αντίδρασης στην περίπτωση του μερικώς νιτριοποιημένου δείγματος αποδόθηκε σε ανταγωνιστική δράση των αντιδράσεων σχηματισμού χλωραμινών με την αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων στα πρώτα στάδια.
- ▶ Η αύξηση του pH της αντίδρασης επηρέασε σημαντικά την αντίδραση σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων, ενώ αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C δεν έδειξε αξιοσημείωτη διαφορά στην παραγωγή τους.
- ▶ Η χρήση της τεχνικής της κροκίδωσης ως τριτοβάθμια επεξεργασία φάνηκε να είναι αποτελεσματική για τον έλεγχο των τριαλογονομεθανίων. Τόσο η απομάκρυνση της οργανικής ύλης, όσο και η απομάκρυνση των τριαλογονομεθανίων αυξανόταν με την αύξηση της δόσης του κροκιδωτικού μέχρι τη δόση 2 mmol Al³⁺ / L, η οποία θεωρήθηκε βέλτιστη, αφού σε

μεγαλύτερες δόσεις δεν επιτεύχθηκε περαιτέρω απομάκρυνση. Επιρόσθετα η μείωση των τριαλογονομεθανίων ήταν αξιοσημείωτη (σχεδόν 90%) για τις δόσεις κροκιδωτικού πάνω από 1,5 mmol Al³⁺ / L, όπου οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν σε παρόμοια επίπεδα με αυτές που παράγονται κατά τη χλωρίωση του πόσιμου νερού. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην επιλεκτική απομάκρυνση των πρόδρομων ουσιών των τριαλογονομεθανίων από το σύνολο της οργανικής ύλης κατά την κροκίδωση με τέτοιες δόσεις κροκιδωτικού.

► Με τις συγκεκριμένες συνθήκες ανάλυσης, εκτός από τα τριαλογονομεθάνια, ανιχνεύτηκε η ένωση διχλωροακετονιτρίλιο ως παραπροϊόν της χλωρίωσης.

► Για την πρόβλεψη της παραγωγής των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση τόσο των δευτεροβάθμια, όσο και των τριτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων αναπτύχθηκαν εμπειρικά μοντέλα. Και τα δύο μοντέλα που αφορούσαν στις δευτεροβάθμιες εκροές, ένα για το δείγμα πλήρους νιτριοποίησης και ένα για το δείγμα μερικής νιτριοποίησης, προσομοίωσαν τα πειραματικά δεδομένα αρκετά ικανοποιητικά. Όσον αφορά στις τριτοβάθμιες εκροές, τα μοντέλα που δοκιμάστηκαν βασιζόταν είτε στη συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα, είτε στην απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας ή σε συνδυασμό των δύο. Βάση των στατιστικών αποτελεσμάτων λίγο καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών τιμών έδωσε το μοντέλο στο οποίο γινόταν χρήση μόνο της απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Κανένα από τα τρία μοντέλα δεν μπόρεσε να προβλέψει τη σημαντική μείωση των τριαλογονομεθανίων κατά την εφαρμογή δόσεων κροκιδωτικού πάνω από 1,5 mmol Al³⁺ / L.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

■ Σημαντικό θέμα για έρευνα, σε μια εποχή που επιβάλλεται η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων, αποτελεί η μελέτη και άλλων τεχνικών τριτοβάθμιας επεξεργασίας, όπως η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και η διήθηση με μεμβράνες, σε σχέση με τον έλεγχο των τριαλογονομεθανίων.

■ Οι εναλλακτικές μέθοδοι απολύμανσης των λυμάτων σε συνδυασμό με το σχηματισμό, τον έλεγχο και τις επιδράσεις στην υγεία των παραπροϊόντων που προκύπτουν κατά περίπτωση είναι παράμετροι που επίσης χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση.

■ Τέλος, η ομαδοποίηση των οργανικών παραπροϊόντων με σκοπό τον προσδιορισμό κάποιων δεικτών για την παραγωγή τους (screening tests) θα οδηγούσε σε πιο εύκολο, γρήγορο και οικονομικό έλεγχο της παρουσίας των παραπροϊόντων της χλωρίωσης και γενικότερα κάθε μορφής απολύμανσης.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abd El-Shafy M. and A. Grunwald (2000). THM formation in water supply in south Bohemia, Czech republic. *Water Research*, 34, 3453-3459.

Aggazzotti G. and G. Predieri (1986). Survey of Volatile Halogenated Organics (VHO) in Italy. *Water Research*, 20, 959.

Amy G.L., Minear R.A. and W.J. Cooper (1987). Testing and validation of a multiple nonlinear regression model for predicting trihalomethane formation potential. *Water Research*, 21, 649-659.

Amy G.L., J.M. Thomson, L. Tan, M.K. Davis and S.W. Krasner (1990). Evaluation of THM precursor contributions from agricultural drains. *Journal AWWA*, Jan. 1990, 57-64.

Amy G.L., Tant L. and M.K. Davis (1991). The effect of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Water Research*, 25, 191-202.

APHA, AWWA, WEF (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edn., APHA, AWWA, WEF, Washington DC, USA.

Blum D.J.W., Suffet I.H. and J.P. Duguet (1994). Quantitative structure-activity relationship using molecular connectivity for the activated carbon adsorption of organic chemicals in water. *Water Research*, 28, 687-699.

- Bruchet A., Anselme C., Duguet J.P. and J. Mallevalle (1989). Effect of Humic Substances on the Treatment of Drinking Water. In: I.H. Suffet and P. Mac Carthy, (Eds). *Advances in Chemistry*, Series 219, American Chemical Society, Washington DC, USA.
- Canadian Council of Resource and Environment Ministers (1992). *Canadian Water Quality Guidelines*, Canada.
- Cancho B., Ventura F. and M.T. Galceran (1999). Behavior of Halogenated Disinfection By-Products in the Water Treatment Plant of Barcelona, Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 63, 610-617.
- Clark R.M. (1998). Chlorine demand and TTHM formation kinetics: A second-order model. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 124 (1), 16-24.
- Cowman G.A. and P.C. Singer (1994). Effect of bromide ion on haloacetic acid separation resulting from chlorination and chloramination of humic extracts. *Journal AWWA*, 86.
- Edzwald J.K. (1986). Conventional Water Treatment and Direct Filtration: Treatment and Removal of Total Organic Carbon and Trihalomethane Precursors. In: N.M. Ram, E.J. Calabrese and R.F. Christman (Eds). *Organic carcinogens in drinking water*, John Wiley & Sons, USA, pp 199-236.
- Edzwald J.K. and J.E. Tobiason (1999). Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Wat. Sci. Technol.*, 40, 63-70.
- El-Dib M.A. and R. K. Ali (1995). THMs formation during chlorination of raw Nile river water. *Water Research*, 29, 375-378.
- EPA, 2000: Drinking Water Standards and Health Advisors. In:
<http://www.epa.gov/ost/drinking/standards/>

EPA, 2001: National Primary Drinking Water Standards, Office of Water. In:

<http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>

Galapate R.P., Baes A.U., Ito K., Iwase K. and M. Okada (1999). Trihalomethanes formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters. *Water Research*, 33, 2555-2560.

Gallard H. and U. Gunten (2002). Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research*, 36, 65-74.

Garcia Villanova R.J., Garcia C., Gomez A., Garcia M.P. and R. Ardanuy (1997). Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: II. In the distribution system. *Water Research*, 31, 1405-1413.

Huang W.-J. and H.-H. Yeh (1999). Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon. *Water Research*, 33, 65-72.

Ivancez-Tumbas I., Dalmacija B., Tamas J. and E. Karlovic (1999). The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter. *Water Research*, 33, 3715-3722.

Jafvert, C.T. and R.L. Valentine (1992). Reaction Scheme for the chlorination of Ammoniacal Water. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 577.

Jekel M.R. and P.V. Roberts (1980). Total Organic Halogen as a Parameter for the Characterization of Reclaimed Waters: Measurement, Occurrence, Formation and Removal. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 970-975.

Johnson J.D. and J.N. Jensen (1986). THM and TOX formation, routes, rates and precursors. *Journal AWWA*, 78, 156-161.

- Katz A., Narkis N., Orshansky F., Friedland E. and Y. Kott (1994). Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times. *Water Research*, 10, 2133-2138.
- Korich, D.G. et al. (1990). Effects of Ozone, Chlorine Dioxide, Chlorine and Monochloramine on *Cryptosporidium parvum* Oocyst Viability. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 1423.
- Koukouraki E.E., Berkhoudt R.A. and E. Diamadopoulos (1997). Determination of volatile chlorination by-products in drinking water in Greece. *Fresenius Environ. Bull.*, 6, 160-165.
- Krasner S.W., McGuire M.J., Jacangelo J.G., Patania N.L., Reagan K.M. and E.M. Aieta (1989). The occurrence of Disinfection By-Products in US Drinking Water. *Journal AWWA*, 81, 41.
- Krasner S.W., Crou J.P., Buffle J. and E.M. Perdue (1996). Three approaches for characterizing NOM. *Journal AWWA*, Jun. 1996, 66-79.
- Krasner S.W., Scilimenti M.J., Chinn R., Chowdhury Z.K. and D.M. Owen (1996). The impact of TOC and Bromide on Chlorination By-Product Formation. In: R.A. Minear and G.L. Amy (Eds). *Disinfection By-Products in Water Treatment*, Lewis Publishers, USA, pp 59-90.
- Lam et al. (1994). Chemicals in California Drinking Water: Source of contamination, Risk Assessment and Drinking Water Standards. In: R.G.M. Wang (Eds). *Water Contamination and Health*, Marcel Dekker, Inc., USA, pp 15-44
- Matsui Y., Yuasa A. and F.-S. Li (1999). Pretreatment effects on activated carbon adsorption of humic substances: Distributed fictive component analysis. *Wat. Sci. Technol.*, 40, 223-230.

- Morris J.C. (1986). Aqueous Chlorine in the Treatment of Water Supplies. In: N.M. Ram, E.J. Calabrese and R.F. Christman (Eds). *Organic carcinogens in drinking water*, John Wiley & Sons, Inc., USA, pp 33-54.
- Nokes C.J., Fenton E. and C.J. Randall (1999). Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters. *Water Research*, 33, 3557-3568.
- Odegaard H., Eikebrokk B. and R. Storhaug (1999). Processes for the removal of the humic substances from water – An overview based on Norwegian experiences. *Wat. Sci. Technol.*, 40, 37-46.
- Oliver B.G. and J. Lawrence (1979). Haloforms in drinking water: A study of precursors and precursor removal. *Journal AWWA*, 71, 161-162.
- Oliver B.G. and D. B. Shindler (1980). Trihalomethanes from the Chlorination of Aquatic Algae. *Envir. Sci. Technol.*, 14, 1502.
- O'Melia C.R., Becker W.C. and K.-K. Au (1999). Removal of humic substances by coagulation. *Wat. Sci. Technol.*, 9, 47-54.
- Oxenford J.L. (1996). Disinfection By-Products: Current Practices and Future Directions. In: R.A. Minear and G.L. Amy (Eds). *Disinfection By-Products in Water Treatment*, Lewis Publishers, USA, pp 3-16.
- Pomes M.L., Green W.R., Thurman, E.M., Orem, W.H. and H.E. Lerch (1999). DBP formation potential of aquatic humic substances. *Journal AWWA*, 91, 103-114.
- Rathbun R.E. (1996). Regression equations for disinfection by-products for the Mississippi, Ohio and Missouri rivers. *The Science of the Total Environment*, 191, 235-244.

- Reckhow D.A. and P.C. Singer (1986). Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation. In: *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 5, Lewis Publishers, USA, pp 1229-1257.
- Reckhow D.A. and P.C. Singer (1990). Chlorination by-products in drinking waters: From formation potentials to finished water concentrations. *Journal AWWA*, 82, 173-180.
- Reckhow D.A., Singer P.C. and R.L. Malcolm (1990). Chlorination of humic materials: by-product formation and chemical interpretations. *Env. Sci. Technol.*, 24, 1655.
- Richardson S.D., Thruston A.D. and T.W. Colette (1994). Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection by-products in Drinking Water. *Env. Sci. Technol.*, 28, 592-599.
- Rook J.J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment Examination*, 23, 234.
- Rook J.J. (1976). Haloforms in Drinking Water. *Journal AWWA*, 68, 168.
- Rook J.J. and A.A. Grass (1978). Bromide oxidation and Organic Substitution in Water Treatment. *Journal Envir. Sci. Health*, A13, 91.
- Sawyer N. Clair, Perry L. McCarty and Gene F. Parkin (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*, 4th edn., Mc Graw Hill, Inc., USA.
- Siddiqui M., Amy G., Ryan J. and W. Odem (2000). Membranes for the control of natural organic matter from surface waters. *Water Research*, 34, 3355-3370.
- Singer P. (1994). Control of disinfection by-products in drinking water. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 120(4), 727-744.

Sketchell J., Peterson H.G. and N. Christofl (1995). Disinfection by-product formation after biologically assisted gas treatment of water supplies with different bromide and DOC content. *Water Research*, 29, 2635-2642.

Stevens A.A. et al. (1984). Disinfectant chemistry in drinking water. In: *Safe Drinking Water: The impact of chemicals on a limited resource*, R. G. Rice, Lewis Publishers, USA.

Stevens A.A. et al. (1989). Formation and Control of Non-Trihalomethane Disinfection By-products. *Journal AWWA*, 81, 54.

Toxicology Data Network (2002). In: <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>

Trussell A.R. and M.D. Umphres (1978). The formation of Trihalomethanes. *Journal AWWA*, 70, 604.

Volk C., Bell K., Ibrahim E., Verges D., Amy G. and M. Lechevallier (2000). Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Water Research*, 12, 3247-3257.

Weber W.J._R (1972). *Physicochemical processes for water quality control*, John Wiley & Sons, Inc., USA.

WEF (1996). *Wastewater disinfection*, Water Environment Federation Alexandria, VA, USA.

Winstrom A.O., Chou T., Chang D.P.Y. and Schloeder E.D. (1996). A method for measuring haloform formation during wastewater chlorination. *Water Research*, 30, 3146-3151.

Wolfe R.L. (1990). Ultraviolet disinfection of potable water. *Envir. Sci. Technol.*, 24, 768.

- Γκολφινόπουλος Σ.Κ. (1998). Παράμετροι σχηματισμού των τριαλογονοπαραγώγων του μεθανίου στο πόσιμο νερό (πτητικές οργανικές ενώσεις στο πόσιμο νερό). *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
- Διαμαντόπουλος Ε. (1998). Τεχνολογίες ελέγχου του σχηματισμού των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, Πρακτικά Ημερίδας «*Έλεγχος των Παραπροϊόντων Χλωρίωσης στο πόσιμο νερό*», 13/2/1998, Χανιά.
- Κουκουράκη Ε. και Ε. Διαμαντόπουλος (1998). Προσδιορισμός οργανοαλογονωμένων παραπροϊόντων της χλωρίωσης σε πόσιμα νερά της Ελλάδας. Πρακτικά Ημερίδας «*Έλεγχος των Παραπροϊόντων Χλωρίωσης στο πόσιμο νερό*», 13/2/1998, Χανιά.
- Λέκκας Θ. (1996). *Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών πόρων*. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
- Νικολάου Ν. (2001) Οργανικά παραπροϊόντα χλωρίωσης στο πόσιμο νερό. *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. Επικίνδυνα παραπροϊόντα χλωρίωσης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β. Φάσματα μάζας και ενδεικτικά χρωματογραφήματα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ. Πίνακες αποτελεσμάτων

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ. Φύλλα Excel με τις προβλεπόμενες τιμές των μοντέλων
πρόβλεψης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.

Πίνακας 1: Καρκινογόνος δράση και τοξικολογικές επιδράσεις των παραπροϊόντων της χλωρίωσης (Πηγές: EPA, 2000; EPA, 2001; Toxicological Data Network, 2002)

Ουσία	Ομάδα Κατάταξης ¹	Τοξικολογικές επιδράσεις	RfD ² (mg/kg/d)	DWELL ³ (mg/L)
Χλωροφόρμιο	B2	Ηπατοτοξικό, νεφροτοξικό	0.01	0.4
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	B2	Ηπατοτοξικό, νεφροτοξικό	0.02	0.7
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	C	Ηπατοτοξικό, μεταλλαξιγόνο	0.02	0.7
Βρωμοφόρμιο	B2	Ηπατοτοξικό, νεφροτοξικό	0.02	0.7
Διχλωροοξικό οξύ	B2	Νευροτοξικό, οφθαλμολογικές βλάβες		
Τριχλωροοξικό οξύ	C	Ηπατοτοξικό	0.1	4.0
Διχλωροακετονιτρίλιο	C	Μεταλλαξιγόνο	0.008	0.3
Τριχλωροακετονιτρίλιο		Μεταλλαξιγόνο		
Βρωμοχλωροακετονιτρίλιο		Μεταλλαξιγόνο		
Διβρωμοακετονιτρίλιο	C		0.02	0.8
Χλωροπικρίνη		Μεταλλαξιγόνο		
2-Χλωροφαινόλη	D	Θνησιγονία	0.005	0.2
2,4-Διχλωροφαινόλη	D		0.003	0.1
2,4,6-Τριχλωροφαινόλη	B2			
Υδρίτης Χλωράλης	C	Ηπατοτοξικό	0.0002	0.06
Αλογονοαλδεΐδες		Μεταλλαξιγόνες		
Αλογονοκετόνες		Μεταλλαξιγόνες		

1). Ομάδα B2: Ενδεχομένως καρκινογόνο στον άνθρωπο (επαρκή στοιχεία από έρευνες σε ζώα και ανεπαρκή ή καθόλου στοιχεία για ανθρώπους) Ομάδα C: Πιθανώς καρκινογόνο στον άνθρωπο (περιορισμένα στοιχεία από έρευνες σε ζώα και ανεπαρκή ή καθόλου στοιχεία για ανθρώπους) Ομάδα D: Δεν ταξινομείται ως προς την καρκινογόνο δράση του στον άνθρωπο (ανεπαρκή ή καθόλου στοιχεία από έρευνες).

2). RfD (Reference Dose): Εκτίμηση ημερήσιας έκθεσης του ανθρώπου μέσω αναπνοής που δεν επιφέρει σημαντικό κίνδυνο δυσμενών επιπτώσεων καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του.

3). DWELL (Drinking Water Equivalent Level): Συγκέντρωση έκθεσης του ανθρώπου μέσω του πόσιμου νερού που δεν προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.

Φάσματα μάζας και ενδεικτικά χρωματογραφήματα.. Με τη σειρά που παρατίθενται:

1. Φάσμα μάζας χλωροφορμίου.
2. Φάσμα μάζας βρωμοδιχλωρομεθανίου.
3. Φάσμα μάζας διβρωμοχλωρομεθανίου.
4. Φάσμα μάζας βρωμοφορμίου.
5. Χρωματογράφημα από GC/MS πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 10 μg/L σε κάθε τριαλογονομεθάνιο (MIC mode) και χρονική εμφάνιση των προεπιλεγμένων ιόντων για κάθε τριαλογονομεθάνιο (2 σελίδες).
6. Χρωματογράφημα από GC/ECD πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 10 μg/L σε κάθε τριαλογονομεθάνιο με την αναφορά του.
7. Χρωματογράφημα του δείγματος 2 μετά από 60 λεπτά χλωρίωση (TIC mode) και τα θραύσματα μάζας της άγνωστης ουσίας με χρόνο κατακράτησης 3.213 λεπτά.
8. Σύγκριση του φάσματος μάζας της άγνωστης ουσίας με το φάσμα μάζας του διχλωροακετονιτριλίου.
9. Χρωματογράφημα από IC/CD πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 200 μg/L σε ιόντα βρωμίου.
10. Πίνακας βαθμονόμησης για την κατασκευή της πρότυπης ευθείας στη μέθοδο μέτρησης των ιόντων βρωμίου (0-1000 μg/L).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.

Γ.1 ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΠ' ΕΥΘΕΙΑΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ

Γ.1.1. Αποτελέσματα επίδρασης δόσης και νιτρικοποίησης

Πίνακας 1: Μετρήσεις τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 με δόση χλωρίου 2mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Χλωροφόρμιο (μg/L)	Βρωμοδιχλωρο-μεθάνιο(μg/L)	Διβρωμοχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Ολικά TAM (μg/L)
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	1,78	0,74	0,05	2,57
15	2,13	0,84	0,07	3,03
30	2,90	1,03	0,08	4,01
60	3,34	1,21	0,10	4,65
120	3,62	1,30	0,10	5,02

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 2: Μετρήσεις τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 με δόση χλωρίου 5mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Χλωροφόρμιο (μg/L)	Βρωμοδιχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Διβρωμοχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Ολικά TAM (μg/L)
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	7,41	3,14	0,89	11,44
15	9,02	4,36	1,13	14,51
30	10,79	5,00	1,42	17,22
60	10,21	5,96	1,20	17,37
120	11,92	7,10	1,41	20,44

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 3: Μετρήσεις τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 με δόση χλωρίου 10mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Χλωροφόρμιο (μg/L)	Βρωμοδιχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Διβρωμοχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Ολικά ΤΑΜ (μg/L)
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	12,68	5,50	1,33	19,50
15	16,58	8,46	2,31	27,35
30	21,82	10,28	2,61	34,70
60	26,34	12,20	3,08	41,62
120	33,10	15,17	3,99	52,27

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 4: Μετρήσεις τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος με δόση χλωρίου 2mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Χλωροφόρμιο (μg/L)	Βρωμοδιχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Διβρωμοχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Ολικά ΤΑΜ (μg/L)
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	0,71	0,01	0,01	0,74
15	0,73	0,02	0,01	0,76
30	0,47	0,02	0,01	0,50
60	0,55	0,01	0,01	0,57
120	0,69	0,02	0,02	0,73

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 5: Μετρήσεις τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος με δόση χλωρίου 5mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Χλωροφόρμιο (μg/L)	Βρωμοδιχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Διβρωμοχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Ολικά ΤΑΜ (μg/L)
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	2,17	0,05	0,01	2,23
15	1,44	0,05	0,01	1,50
30	1,04	0,02	0,02	1,08
60	0,88	0,02	0,01	0,92
120	1,76	0,06	0,01	1,83

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 6: Μετρήσεις τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος με δόση χλωρίου 10mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Χλωροφόρμιο (μg/L)	Βρωμοδιχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Διβρωμοχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Ολικά ΤΑΜ (μg/L)
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	3,88	0,21	0,01	4,11
15	2,19	0,11	ΔΑ	2,32
30	1,98	0,18	0,01	2,18
60	2,37	0,27	0,01	2,67
120	3,01	0,14	0,00	3,17

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 7: Μετρήσεις ελεύθερου και ολικού χλωρίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (Πλήρης Νιτρικοποίηση) και του συνθετικού δείγματος (Μερική Νιτρικοποίηση) με δόση χλωρίου 2mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Ελεύθερο χλώριο (mg/L)		Ολικό χλώριο (mg/L)	
	Πλ. Νιτρικοπ.	Μερ.Νιτρικοπ.	Πλ. Νιτρικοπ.	Μερ.Νιτρικοπ.
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	0,11	0,19	0,29	2,03
15	0,10	0,18	0,25	1,98
30	0,05	0,18	0,20	1,86
60	0,03	0,16	0,15	1,83
120	0,00	0,09	0,11	1,68

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 8: Μετρήσεις ελεύθερου και ολικού χλωρίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (Πλήρης Νιτρικοποίηση) και του συνθετικού δείγματος (Μερική Νιτρικοποίηση) με δόση χλωρίου 5mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Ελεύθερο χλώριο (mg/L)		Ολικό χλώριο (mg/L)	
	Πλ. Νιτρικοπ.	Μερ.Νιτρικοπ.	Πλ. Νιτρικοπ.	Μερ.Νιτρικοπ.
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	0,70	0,83	0,69	5,45
15	0,12	0,74	0,52	5,07
30	0,04	0,79	0,40	4,97
60	0,02	0,67	0,29	4,86
120	ΔΑ	0,29	0,30	4,60

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 9: Μετρήσεις ελεύθερου και ολικού χλωρίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 (Πλήρης Νιτρικοποίηση) και του συνθετικού δείγματος (Μερική Νιτρικοποίηση) με δόση χλωρίου 10mg/L (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Ελεύθερο χλώριο (mg/L)		Ολικό χλώριο (mg/L)	
	Πλ. Νιτρικοπ.	Μερ.Νιτρικοπ.	Πλ. Νιτρικοπ.	Μερ.Νιτρικοπ.
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	4,70	4,55	5,82	10,25
15	3,20	4,26	4,92	10,04
30	2,97	3,43	4,36	9,90
60	1,55	1,89	3,41	9,86
120	1,28	1,26	2,68	9,93

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 10: Μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου κατά τη χλωρίωση του συνθετικού δείγματος σε τρεις δόσεις χλωρίου (TOC=7,74mg/L, pH = 7,25, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)		
	Δόση χλωρίου 2ppm	Δόση χλωρίου 5ppm	Δόση χλωρίου 10 ppm
0	5,24	5,24	5,24
5	4,92	5,03	4,94
15	4,90	4,91	4,90
30	4,85	4,89	4,87
60	4,81	4,78	4,70
120	4,73	4,70	4,69

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Γ.1.2. Αποτελέσματα επίδρασης pH

Πίνακας 11: Μετρήσεις ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρία pH (TOC=7,74mg/L, δόση χλωρίου 10mg/L, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Ολικά TAM (μg/L)		
	pH = 6	pH = 7.25	pH = 8.5
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	6,01	19,50	34,23
15	10,79	27,35	40,75
30	13,51	34,70	55,29
60	20,34	41,62	65,47
120	46,54	62,27	88,04

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 12: Μετρήσεις χλωροφορμίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρία pH (TOC=7,74mg/L, δόση χλωρίου 10mg/L, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Χλωροφόμιο (μg/L)		
	pH = 6	pH = 7.25	pH = 8.5
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	4,26	12,68	22,20
15	7,63	16,58	26,38
30	9,14	21,82	35,27
60	13,42	26,34	42,39
120	25,80	33,10	41,72

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 13: Μετρήσεις βρωμοδιχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρία pH (TOC=7,74mg/L, δόση χλωρίου 10mg/L, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Βρωμοδιχλωρομεθάνιο (μg/L)		
	pH = 6	pH = 7.25	pH = 8.5
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	1,36	5,50	9,75
15	2,61	8,46	11,17
30	3,69	10,28	15,48
60	6,02	12,20	17,70
120	17,58	25,17	40,77

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 14: Μετρήσεις διβρωμοχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρία pH (TOC=7,74mg/L, δόση χλωρίου 10mg/L, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Διβρωμοχλωρομεθάνιο (μg/L)		
	pH = 6	pH = 7.25	pH = 8.5
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	0,39	1,33	2,17
15	0,55	2,31	3,04
30	0,67	2,61	4,34
60	0,90	3,08	5,12
120	3,16	3,99	5,18

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Γ.1.3. Αποτελέσματα επίδρασης θερμοκρασίας

Πίνακας 15: Μετρήσεις ολικών τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρεις θερμοκρασίες (TOC=7,74mg/L, δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,25)

Χρόνος (min)	Ολικά ΤΑΜ (μg/L)		
	15°C	20°C	25°C
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	15,15	19,50	28,27
15	26,47	27,35	35,20
30	28,65	34,70	39,92
60	35,84	41,62	56,62
120	44,49	52,27	61,25

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 16: Μετρήσεις χλωροφορμίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρεις θερμοκρασίες (TOC=7,74mg/L, δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,25)

Χρόνος (min)	Χλωροφόμιο (μg/L)		
	15°C	20°C	25°C
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	9,53	12,68	21,47
15	16,65	16,58	23,61
30	18,49	21,82	25,77
60	22,79	26,34	36,15
120	28,82	33,10	38,05

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 17: Μετρήσεις βρωμοδιχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρεις θερμοκρασίες (TOC=7,74mg/L, δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,25)

Χρόνος (min)	Βρωμοδιχλωρομεθάνιο (μg/L)		
	15°C	20°C	25°C
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	4,37	5,50	6,04
15	7,77	8,46	9,61
30	8,08	10,28	11,04
60	10,44	12,20	16,13
120	12,60	15,17	17,74

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 18: Μετρήσεις διβρωμοχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 1 σε τρεις θερμοκρασίες (TOC=7,74mg/L, δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,25)

Χρόνος (min)	Διβρωμοχλωρομεθάνιο (μg/L)		
	15°C	20°C	25°C
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	1,24	1,33	0,75
15	2,04	2,31	1,98
30	2,07	2,61	3,11
60	2,60	3,08	4,34
120	3,07	3,99	5,45

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 19: Μετρήσεις δυναμικών σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων κατά τη χλωρίωση δύο φορές του δείγματος 1 (Πλήρης Νιτρικοποίηση) και του συνθετικού δείγματος (Μερική Νιτρικοποίηση)

Δείγματα	Χλωροφόρμιο (μg/L)	Βρωμοδιχλωρο- μεθάνιο (μg/L)	Διβρωμοχλωρο- μεθάνιο (μg/L)	Ολικά ΤΑΜ (μg/L)
Πλ. Νιτρικοπ. 1	185	33	11	229
Πλ. Νιτρικοπ. 2	191	35	11	238
Μερ. Νιτρικοπ. 1	40	7	ΔΑ	47
Μερ. Νιτρικοπ. 2	38	7	1	45

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Γ.2. ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ

Πίνακας 20: Μετρήσεις διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) μετά από κροκιδώσεις του δείγματος 2 με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού

Δόσεις κροκιδωτικού (mmol Al ³⁺ /L)	DOC (mg/L)
0	10,05
0,1	9,49
0,25	8,02
0,5	7,78
0,75	7,53
1	6,5
1,5	6,15
2	5,84
2,5	5,9

Πίνακας 21: Μετρήσεις απορρόφησης στα 254nm μετά από κροκιδώσεις του δείγματος 2 με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού

Δόσεις κροκιδωτικού (mmol Al ³⁺ /L)	A στα 254nm (cm ⁻¹)
0	0,232
0,1	0,221
0,25	0,214
0,5	0,203
0,75	0,196
1	0,166
1,5	0,129
2	0,109
2,5	0,114

Πίνακας 22: Μετρήσεις ολικών TAM κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 σε πέντε διαφορετικά επίπεδα DOC μετά από κροκιδώσεις (δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,22, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Ολικά TAM (μg/L)					
	DOC=10,05 mg/L	DOC=7,78 mg/L	DOC=6,5 mg/L	DOC=6,15 mg/L	DOC=5,84 mg/L	DOC=5,9 mg/L
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	42,50	26,00	23,34	14,73	2,46	3,48
15	38,86	26,79	26,51	14,15	5,10	4,90
30	45,12	42,29	36,00	15,43	6,32	5,36
60	51,07	48,41	42,14	22,46	7,39	6,03
120	64,61	55,28	51,30	33,86	9,09	8,26

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 23: Μετρήσεις χλωροφορμίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 σε πέντε διαφορετικά επίπεδα DOC μετά από κροκιδώσεις (δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,22, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Χλωροφόρμιο (μg/L)					
	DOC=10,05 mg/L	DOC=7,78 mg/L	DOC=6,5 mg/L	DOC=6,15 mg/L	DOC=5,84 mg/L	DOC=5,9 mg/L
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	29,54	12,85	14,66	11,70	1,78	2,79
15	25,16	13,33	15,63	9,38	1,98	2,85
30	27,52	21,93	20,69	8,17	3,01	3,50
60	30,62	23,73	22,13	11,58	3,83	3,71
120	39,32	27,39	26,22	15,01	5,39	4,37

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 24: Μετρήσεις βρωμοδιχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 σε πέντε διαφορετικά επίπεδα DOC μετά από κροκιδώσεις (δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,22, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Βρωμοδιχλωρομεθάνιο (μg/L)					
	DOC=10,05 mg/L	DOC=7,78 mg/L	DOC=6,5 mg/L	DOC=6,15 mg/L	DOC=5,84 mg/L	DOC=5,9 mg/L
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	8,68	7,50	4,93	3,03	0,69	0,69
15	9,41	7,98	6,15	3,52	0,91	1,26
30	11,47	12,52	9,09	4,04	1,17	1,10
60	13,83	14,60	12,02	6,32	1,77	1,20
120	17,49	16,67	14,34	11,63	2,52	2,46

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 25: Μετρήσεις διβρωμοχλωρομεθανίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 σε πέντε διαφορετικά επίπεδα DOC μετά από κροκιδώσεις (δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,22, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Διβρωμοχλωρομεθάνιο (μg/L)					
	DOC=10,05 mg/L	DOC=7,78 mg/L	DOC=6,5 mg/L	DOC=6,15 mg/L	DOC=5,84 mg/L	DOC=5,9 mg/L
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	4,28	5,32	3,75	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
15	4,29	5,48	4,73	1,25	1,18	0,79
30	6,13	7,85	6,23	3,21	1,79	0,76
60	6,61	10,09	7,99	4,56	2,15	1,12
120	7,80	11,22	10,74	7,22	2,20	1,43

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 26: Μετρήσεις δυναμικών σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων κατά τις χλωριώσεις του δείγματος 2 μετά από κροκιδώσεις με διάφορες δόσεις κροκιδωτικού

Δόσεις κροκιδωτικού	Χλωροφόρμιο (μg/L)	Βρωμοδιχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Διβρωμοχλωρο-μεθάνιο (μg/L)	Ολικά ΤΑΜ (μg/L)
0 mmol Al ³⁺ /L	423	105	37	565
0,5 mmol Al ³⁺ /L	309	82	35	426
1 mmol Al ³⁺ /L	196	72	38	306
1,5 mmol Al ³⁺ /L	223	84	48	355
2 mmol Al ³⁺ /L	71	27	3	101
2,5 mmol Al ³⁺ /L	61	27	4	92

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

Πίνακας 27: Μετρήσεις ελεύθερου χλωρίου κατά τη χλωρίωση του δείγματος 2 σε πέντε διαφορετικά επίπεδα DOC μετά από κροκιδώσεις (δόση χλωρίου 10mg/L, pH = 7,22, θερμοκρασία 20°C)

Χρόνος (min)	Ελεύθερο χλώριο (mg/L)					
	DOC=10,05 mg/L	DOC=7,78 mg/L	DOC=6,5 mg/L	DOC=6,15 mg/L	DOC=5,84 mg/L	DOC=5,9 mg/L
0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5	2,00	2,56	2,61	2,55	2,60	1,54
15	1,97	2,01	2,53	1,84	1,64	1,19
30	0,83	1,94	2,12	1,70	0,95	0,85
60	0,32	1,66	1,49	1,55	0,77	0,61
120	0,23	1,34	1,41	1,53	0,48	0,55

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύτηκε

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.

t(min)	2PPM DATA	2PPM Model 1	5ppm DATA	5ppm Model 1	10ppm DATA	10ppm Model 1	Ph=6 DATA	Ph=6 Model 1	Ph=8,5 DATA	Ph=8,5 Model 1	T=15 DATA	T=15 Model 1
1		1,47		4,89		12,13		7,38		18,42		9,90
2		1,84		6,11		15,15		9,22		22,99		12,36
3		2,09		6,95		17,24		10,49		26,18		14,07
4		2,30		7,63		18,91		11,51		28,70		15,43
5	2,57	2,47	11,44	8,19	19,50	20,31	8,18	12,36	34,23	30,82	15,15	16,57
7		2,75		9,12		22,61		13,76		34,33		18,45
8		2,87		9,52		23,60		14,36		35,83		19,26
9		2,98		9,88		24,51		14,92		37,20		20,00
10		3,08		10,22		25,35		15,43		38,48		20,68
12		3,26		10,84		26,87		16,35		40,79		21,93
14		3,43		11,39		28,23		17,18		42,85		23,03
15	3,03	3,50	14,51	11,64	27,35	28,86	13,83	17,56	40,75	43,81	26,47	23,55
16		3,58		11,88		29,46		17,93		44,72		24,04
18		3,72		12,34		30,59		18,62		46,44		24,96
20		3,84		12,76		31,64		19,26		48,03		25,82
22		3,96		13,16		32,62		19,85		49,52		26,62
24		4,07		13,53		33,54		20,42		50,92		27,37
26		4,18		13,88		34,41		20,95		52,24		28,08
28		4,28		14,21		35,24		21,45		53,49		28,75
30	4,01	4,38	17,22	14,53	34,7	36,03	17,85	21,93	55,29	54,69	28,65	29,40
35		4,60		15,27		37,85		23,04		57,45		30,88
40		4,80		15,93		39,50		24,04		59,96		32,23
45		4,98		16,54		41,02		24,96		62,27		33,47
50		5,15		17,11		42,43		25,82		64,40		34,62
55		5,31		17,64		43,74		26,62		66,40		35,69
60	4,65	5,46	17,37	18,14	41,62	44,97	25,46	27,37	65,47	68,27	35,84	36,70
65		5,60		18,61		46,14		28,08		70,04		37,65
70		5,74		19,06		47,25		28,76		71,72		38,55
75		5,87		19,48		48,30		29,40		73,32		39,41
80		5,99		19,89		49,31		30,01		74,85		40,24
85		6,11		20,28		50,28		30,60		76,32		41,02
90		6,22		20,65		51,20		31,16		77,73		41,78
95		6,33		21,01		52,10		31,71		79,08		42,51
100		6,43		21,36		52,96		32,23		80,39		43,21

105		6,53		21,70		53,79		32,74		81,66		43,89
110		6,63		22,02		54,60		33,23		82,88		44,55
115		6,73		22,34		55,38		33,71		84,07		45,19
120	5,02	6,82	20,44	22,64	52,27	56,14	46,54	34,17	88,04	85,22	44,49	45,81
125		6,91		22,94		56,88		34,62		86,34		46,41
130		6,99		23,23		57,60		35,06		87,43		47,00
140		7,16		23,79		58,98		35,90		89,53		48,13
150		7,32		24,32		60,30		36,70		91,53		49,20
t(min)	DATA 2PPM	Model 1 2PPM	DATA 5ppm	Model 1 5ppm	DATA 10ppm	Model 1 10ppm	DATA Ph=6	Model 1 Ph=6	DATA Ph=8,5	Model 1 Ph=8,5	DATA T=15	Model 1 T=15

T=25	T=25	Part. 2ppm	Part. 2ppm	Part. 5ppm	Part. 10ppm	Part. 10ppm
DATA	Model 1	DATA	Model 2	DATA	Model 2	Model 2
	14,21		0,14		0,42	1,00
	17,73		0,17		0,52	1,22
	20,19		0,19		0,58	1,36
	22,14		0,20		0,63	1,48
28,27	23,78	0,74	0,21	2,23	0,67	1,57
	26,48		0,24		0,73	1,73
	27,63		0,24		0,76	1,80
	28,70		0,25		0,79	1,86
	29,68		0,26		0,81	1,91
	31,46		0,27		0,85	2,01
	33,05		0,29		0,89	2,10
32,20	33,79	0,76	0,29	1,50	0,91	2,14
	34,50		0,30		0,92	2,18
	35,82		0,31		0,95	2,25
	37,05		0,32		0,98	2,32
	38,20		0,32		1,01	2,38
	39,28		0,33		1,03	2,44
	40,30		0,34		1,06	2,50
	41,26		0,35		1,08	2,55
39,92	42,18	0,5	0,35	1,08	1,10	2,60
	44,32		0,37		1,15	2,72
	46,25		0,38		1,19	2,82
	48,03		0,40		1,23	2,91
	49,68		0,41		1,27	3,00
	51,21		0,42		1,30	3,08
56,62	52,66	0,57	0,43	0,92	1,34	3,16
	54,03		0,44		1,37	3,23
	55,32		0,45		1,40	3,30
	56,56		0,46		1,42	3,36
	57,74		0,47		1,45	3,42
	58,87		0,47		1,47	3,48
	59,95		0,48		1,50	3,54
	61,00		0,49		1,52	3,59
	62,01		0,50		1,54	3,64

	62,99		0,50		1,56		3,69
	63,93		0,51		1,58		3,74
	64,85		0,51		1,60		3,79
61,25	65,74	0,73	0,52	1,83	1,62	3,17	3,83
	66,60		0,53		1,64		3,88
	67,44		0,53		1,66		3,92
	69,06		0,54		1,70		4,00
	70,60		0,55		1,73		4,08
DATA	Model 1	DATA	Model 2	DATA	Model 2	DATA	Model 2
T=25	T=25	Part. 2ppm	Part. 2ppm	Part. 5ppm		Part. 10ppm	Part. 10ppm

t(min)	0 DOSE	0 DOSE	0 DOSE	0 DOSE	0,5mM	0,5mM	0,5mM	0,5mM	1mM	1mM	1mM	1mM
	DATA	Model 3	Model 4	Model 5	DATA	Model 3	Model 4	Model 5	DATA	Model 3	Model 4	Model 5
1		22,73	23,32	23,44		13,62	18,10	15,96		9,51	12,35	10,96
2		26,75	27,27	27,49		16,03	21,17	18,72		11,19	14,45	12,85
3		29,42	29,89	30,18		17,63	23,20	20,54		12,31	15,83	14,11
4		31,48	31,90	32,24		18,86	24,75	21,95		13,17	16,90	15,07
5	42,50	33,17	33,55	33,94	23,34	19,88	26,04	23,11	23,34	13,88	17,77	15,86
7		35,90	36,20	36,67		21,51	28,09	24,96		15,02	19,17	17,14
8		37,05	37,30	37,81		22,20	28,95	25,74		15,50	19,76	17,68
9		38,09	38,31	38,85		22,82	29,73	26,45		15,93	20,30	18,16
10		39,04	39,23	39,80		23,40	30,45	27,10		16,33	20,78	18,61
12		40,75	40,88	41,51		24,42	31,73	28,26		17,05	21,66	19,40
14		42,25	42,33	43,01		25,32	32,86	29,28		17,67	22,43	20,10
15	38,86	42,94	43,00	43,70	26,79	25,73	33,37	29,75	26,51	17,96	22,78	20,42
16		43,60	43,63	44,35		26,13	33,86	30,19		18,24	23,11	20,73
18		44,82	44,81	45,57		26,86	34,78	31,02		18,75	23,74	21,30
20		45,95	45,89	46,68		27,53	35,61	31,78		19,22	24,31	21,82
22		46,99	46,89	47,72		28,16	36,39	32,49		19,66	24,84	22,31
24		47,96	47,82	48,68		28,74	37,11	33,14		20,06	25,33	22,76
26		48,87	48,69	49,59		29,29	37,79	33,76		20,44	25,79	23,18
28		49,73	49,51	50,44		29,80	38,43	34,34		20,80	26,23	23,58
30	45,12	50,54	50,29	51,25	42,29	30,29	39,03	34,89	36	21,14	26,64	23,95
35		52,40	52,07	53,10		31,40	40,42	36,15		21,92	27,59	24,82
40		54,08	53,67	54,75		32,41	41,65	37,28		22,62	28,43	25,59
45		55,59	55,12	56,26		33,32	42,78	38,30		23,25	29,20	26,30
50		56,99	56,45	57,64		34,15	43,81	39,24		23,84	29,90	26,94
55		58,28	57,68	58,91		34,92	44,76	40,11		24,38	30,55	27,54
60	51,07	59,48	58,82	60,10	48,41	35,65	45,65	40,92	42,14	24,88	31,16	28,09
65		60,61	59,89	61,22		36,32	46,49	41,68		25,35	31,73	28,62
70		61,68	60,91	62,27		36,96	47,27	42,40		25,80	32,26	29,11
75		62,68	61,86	63,27		37,56	48,01	43,07		26,22	32,77	29,57
80		63,64	62,77	64,22		38,14	48,72	43,72		26,62	33,25	30,02
85		64,55	63,64	65,12		38,69	49,39	44,33		27,00	33,71	30,44
90		65,43	64,47	65,98		39,21	50,03	44,92		27,37	34,15	30,84
95		66,26	65,26	66,81		39,71	50,65	45,48		27,72	34,57	31,23
100		67,07	66,02	67,60		40,19	51,24	46,02		28,05	34,97	31,60

105		67,84	66,75	68,36		40,66	51,81	46,54		28,38	35,36	31,95
110		68,59	67,46	69,10		41,10	52,35	47,04		28,69	35,73	32,30
115		69,31	68,14	69,81		41,53	52,88	47,52		28,99	36,10	32,63
120	64,61	70,00	68,80	70,49	55,28	41,95	53,39	47,99	51,3	29,28	36,44	32,95
125		70,68	69,43	71,16		42,36	53,89	48,44		29,57	36,78	33,26
130		71,33	70,05	71,80		42,75	54,37	48,88		29,84	37,11	33,56
140		72,59	71,23	73,04		43,50	55,29	49,72		30,36	37,74	34,14
150		73,77	72,35	74,21		44,21	56,16	50,52		30,86	38,33	34,69
t(min)	DATA	t, DOC	t, ABS	t, (DOC*ABS)	DATA	t, DOC	t, ABS	t, (DOC*ABS)	DATA	t, DOC	t, ABS	t, (DOC*ABS)
	0 DOSE	0 DOSE	0 DOSE	0 DOSE	0,5mM	0,5mM	0,5mM	0,5mM	1mM	1mM	1mM	1mM

1,5mM	1,5mM	1,5mM	1,5mM	2mM	2mM	2mM	2mM	2,5mM	2,5mM	2,5mM	2,5mM
DATA	Model 3	Model 4	Model 5	DATA	Model 3	Model 4	Model 5	DATA	Model 3	Model 4	Model 5
	8,51	7,65	8,09		7,67	5,56	6,51		7,83	6,05	6,87
	10,02	8,95	9,49		9,03	6,50	7,63		9,22	7,08	8,06
	11,02	9,81	10,41		9,93	7,13	8,38		10,14	7,76	8,85
	11,79	10,47	11,13		10,63	7,60	8,95		10,85	8,28	9,45
14,73	12,42	11,01	11,71	2,46	11,20	8,00	9,42	3,48	11,43	8,71	9,95
	13,44	11,88	12,65		12,12	8,63	10,18		12,37	9,40	10,75
	13,87	12,25	13,05		12,51	8,89	10,50		12,77	9,68	11,09
	14,26	12,58	13,41		12,86	9,13	10,79		13,13	9,95	11,39
	14,62	12,88	13,74		13,18	9,35	11,05		13,46	10,19	11,67
	15,26	13,42	14,32		13,76	9,75	11,53		14,04	10,61	12,17
	15,82	13,90	14,84		14,27	10,09	11,94		14,56	10,99	12,61
14,15	16,08	14,11	15,08	5,10	14,50	10,25	12,13	4,90	14,80	11,16	12,81
	16,33	14,32	15,30		14,72	10,40	12,31		15,03	11,33	13,00
	16,79	14,71	15,72		15,14	10,68	12,65		15,45	11,63	13,36
	17,21	15,06	16,11		15,51	10,94	12,96		15,84	11,91	13,69
	17,60	15,39	16,47		15,87	11,18	13,25		16,19	12,17	13,99
	17,96	15,70	16,80		16,19	11,40	13,52		16,53	12,41	14,27
	18,30	15,98	17,11		16,50	11,61	13,77		16,84	12,64	14,54
	18,62	16,25	17,41		16,79	11,80	14,01		17,14	12,85	14,79
15,43	18,93	16,51	17,68	6,32	17,07	11,99	14,23	5,36	17,42	13,06	15,02
	19,62	17,09	18,32		17,70	12,42	14,74		18,06	13,52	15,57
	20,25	17,62	18,89		18,26	12,80	15,20		18,64	13,93	16,05
	20,82	18,09	19,41		18,77	13,14	15,62		19,16	14,31	16,49
	21,34	18,53	19,89		19,24	13,46	16,00		19,64	14,65	16,90
	21,82	18,93	20,33		19,68	13,75	16,36		20,08	14,97	17,27
22,46	22,27	19,31	20,74	7,39	20,09	14,02	16,69	6,03	20,50	15,27	17,62
	22,70	19,66	21,13		20,47	14,28	17,00		20,89	15,55	17,95
	23,10	19,99	21,49		20,83	14,52	17,29		21,26	15,81	18,26
	23,47	20,31	21,83		21,17	14,75	17,57		21,60	16,06	18,55
	23,83	20,60	22,16		21,49	14,97	17,83		21,93	16,30	18,83
	24,17	20,89	22,47		21,80	15,17	18,08		22,25	16,52	19,09
	24,50	21,16	22,77		22,09	15,37	18,32		22,55	16,74	19,34
	24,81	21,42	23,05		22,38	15,56	18,55		22,84	16,94	19,59
	25,11	21,67	23,33		22,65	15,74	18,77		23,11	17,14	19,82

	25,40	21,91	23,59		22,91	15,91	18,98		23,38	17,33	20,04
	25,68	22,14	23,84		23,16	16,08	19,19		23,64	17,51	20,26
	25,95	22,37	24,09		23,40	16,25	19,38		23,89	17,69	20,47
33,86	26,21	22,58	24,32	9,25	23,64	16,40	19,57	8,26	24,13	17,86	20,67
	26,47	22,79	24,55		23,87	16,55	19,76		24,36	18,03	20,86
	26,71	22,99	24,78		24,09	16,70	19,94		24,58	18,19	21,05
	27,18	23,38	25,20		24,51	16,98	20,28		25,02	18,49	21,41
	27,63	23,75	25,61		24,91	17,25	20,60		25,43	18,78	21,75
DATA	t, DOC	t, ABS	t, (DOC*ABS)	DATA	t, DOC	t, ABS	t, (DOC*ABS)	DATA	t, DOC	t, ABS	t, (DOC*ABS)
1,5mM	1,5mM	1,5mM	1,5mM	2mM	2mM	2mM	2mM	2,5mM	2,5mM	2,5mM	2,5mM