ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Συνεισφορά εντός κοίτης αποθέσεων κατσίγαρου στην ποιότητα του ποταμού Ευρώτα»

ΚΟΥΣΕΡΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
Δρ. Ν.ΝΙΚΟΛΑΙΔΗΣ
Δρ. Β.ΓΚΕΚΑΣ
Δρ. Ν. ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ

ΧΑΝΙΑ
2008

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Η παρούσα εργασία αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης και στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Η εκπόνησή της ξεκίνησε τον Οκτώβρη του 2006 και ολοκληρώθηκε το Δεκέμβρη του 2007 στο εργαστήριο «Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Νικόλαου Νικολαΐδη. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους ανθρώπους, που χωρίς τη καθοριστική συμβολή τους δεν θα ήταν δυνατή η επιτυχής ολοκλήρωσή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Νικόλαο Νικολαΐδη, για τη συνεχή και πολύτιμη συνεργασία κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Επίσης ευχαριστώ τη Φωτεινή Σταμάτη για την ευχάριστη συνεργασία, υποστήριξη και μετάδοση γνώσεων που μου προσέφερε όλον αυτό τον καιρό. Ακόμη της οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την αντοχή που επέδειξε όλο αυτό το διάστημα στους συχνούς «νευρικούς κλονισμούς» μου. Οφείλω επίσης να αναγνωρίσω τη διάθεση συνεργασίας που έδειξαν: η Ελπίδα Περουλάκη, ο Δανιήλ Μοραΐτης, η Ράνια Τζωράκη και η Κατερίνα Βαλτά από το εργαστήριο «Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών» του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους καθηγητές κ.κ. Ν. Καλογεράκη και Β. Γκέκα για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου οι οποίοι με στήριξαν και με στηρίζουν με κάθε τρόπο και τους φίλους μου για την ηθική υποστήριξη.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

1ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Περίληψη

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων (κατσίγαρος ή μούργα) αποτελούν ένα τεράστιο και συνεχώς διογκούμενο περιβαλλοντικό πρόβλημα σ' όλες τις ελαιοπαραραγωγικές χώρες λόγω της μεγάλης ποσότητας τους, του υψηλού οργανικού ρυπαντικού φορτίου και των ιδιαίτερων συστατικών τους (φαινολικές ενώσεις) που είναι δύσκολα αποδομήσιμα. Το αποτέλεσμα της ανεξέλεγκτης απόθεσής τους είναι η ρύπανση του εδάφους των ακτών και των υδάτων (επιφανειακών και υπογείων) με συνέπεια την υποβάθμιση των περιοχών αυτών.

Το πρόβλημα που δημιουργείται από αυτά τα απόβλητα καλούνται να το αντιμετωπίσουν κυρίως οι Μεσογειακές χώρες, όπου και παράγεται το μεγαλύτερο ποσοστό ελαιόλαδου. Η μελέτη του προβλήματος, καθώς η αντιμετώπιση του γίνεται προς το παρόν ασυντόνιστα, όπως επίσης και οι λύσεις που χρησιμοποιούνται ποικίλουν όχι μόνο από χώρα σε χώρα αλλά και από περιοχή σε περιοχή. Στην Ελλάδα το πρόβλημα είναι εκτεταμένο και οι αρνητικές επιπτώσεις εμφανίζονται εντονότερες οδηγώντας στην υποβάθμιση της ζωής και τη μείωση κάθε δυνατότητας οικονομικής ανάπτυξης. Οι λόγοι που συντελούν σ' αυτό είναι κυρίως οι εξής:

- Η διάρκεια της ελαιοκομικής περιόδου (3-4 μήνες).

- Ο μεγάλος αριθμός ελαιουργείων και η σημαντική συσσώρευση των αποβλήτων.
- Η μεγάλη χωροταξική διασπορά των ελαιουργείων.
- Η ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων στο περιβάλλον.
- Η αδυναμία των επικρατούντων μεθόδων να λύσουν ουσιαστικά το πρόβλημα και με τον πιο οικονομικό τρόπο.
- Τα περιθώρια επιβάρυνσης της τιμής του ελαιολάδου με το κόστος διάθεσης των αποβλήτων είναι περιορισμένα.

Οι βασικοί αποδέκτες της ρύπανσης που προκαλούν τα απόβλητα είναι κατά ποσοστό στον Ελλαδικό χώρο[1]:

- Περιοδικοί χείμαρροι 58,3%
- Έδαφος 19,8%
- Ποτάμι 6,0%
- Θάλασσα 5,3%
- Λίμνες 0,038%

Η διάθεση των υγρών αποβλήτων στους χείμαρρους και τα ποτάμια δημιουργεί μια σειρά από δυσμενή προβλήματα. Πέρα απ' την οπτική ρύπανση με το χρωματισμό των νερών και τη δυσοσμία δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στην πανίδα και στην χλωρίδα των ποταμών καθώς και στην ποιότητα του εδάφους.

Η καλλιέργεια της ελιάς είναι μια από τις πιο σημαντικές καλλιέργειες στο νομό Λακωνίας και η παραγωγή ελαιολάδου είναι ένας από τους σημαντικότερους τομείς της οικονομίας. Στην ευρύτερη περιοχή του νομού Λακωνίας λειτουργούν

169 ελαιουργεία από τα οποία τα 91 βρίσκονται στη περιοχή της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα, όπως προκύπτει από στοιχεία της Νομαρχίας Λακωνίας. Αρκετά από τα ελαιουργεία διαθέτουν τα απόβλητα τους ανεπεξέργαστα σε ρέματα και χείμαρρους ή και κατευθείαν στον ποταμό Ευρώτα δημιουργώντας σοβαρά προβλήματα ρύπανσης του ποταμού, των παρόχθιων περιοχών και του υπόγειου υδροφορέα. Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων έχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου, στερεών και αζώτου. Επίσης μπορεί να είναι τοξικά για μερικούς οργανισμούς, εξαιτίας του υψηλού περιεχομένου τους σε φαινόλες και του χαμηλού pH [2].

Η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2000/60 θεσπίζει ένα πλαίσιο δράσης για την προστασία των υδάτων (συμπεριλαμβανομένου τα επιφανειακά, υπόγεια, μεταβατικά και παράκτια ύδατα). Περιληπτικά οι περιβαλλοντικοί στόχοι που θέτει η οδηγία είναι (Οδηγία 2000/60/ΕΚ):

- Επίτευξη καλής οικολογικής και καλής χημικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων.
- Επίτευξη καλού οικολογικού δυναμικού και καλής χημικής κατάστασης των τεχνητών υδατικών συστημάτων.
- Επίτευξη καλής κατάστασης των υπόγειων υδάτων.

Η οδηγία 2000/60 απαιτεί την ανάπτυξη σχεδίων διαχείρισης σε επίπεδο λεκάνης απορροής και παράκτιας ζώνης καθώς και δράσεις αποκατάστασης. Στις δράσεις αποκατάστασης συμπεριλαμβάνονται και τεχνολογίες εξυγίανσης [4]. Το πρόβλημα της διάθεση τους κατσίγαρου σε ποταμούς και χείμαρρους αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα για τις μεσογειακές χώρες, που πρέπει να επιλυθεί, ώστε να επιτευχθεί η καλή χημική κατάσταση των υδάτων σύμφωνα τις απαιτήσεις της οδηγίας. Από την άλλη πλευρά, η σχετική βιβλιογραφία με τα προβλήματα των ελαιουργείων, περιστρέφεται, κύρια, γύρω από τα διαχειριστικά θέματα του κατσίγαρου και όχι γύρω από τις περιβαλλοντικές του επιπτώσεις. Για την εφαρμογή της οποιασδήποτε οικονομικά βιώσιμης τεχνολογίας επεξεργασίας του κατσίγαρου πριν τη διάθεσή του σε υδάτινους αποδέκτες, όπως επίσης και οικονομικά εφικτών τεχνολογιών εξυγίανσης ήδη επιβαρημένων ιζημάτων ποταμών είναι απαραίτητη η ποσοτικοποίηση των επιπτώσεων του κατσίγαρου. Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να μελετηθεί κατά πόσον τα απόβλητα των ελαιουργείων επιβαρύνουν και υποβαθμίζουν την ποιότητα των υδάτων του ποταμού Ευρώτα. Η μελέτη εστιάστηκε στην παρόχθια περιοχή του Ευρώτα, στην περιοχή Σκούρα, όπου εμφανίζει έντονο πρόβλημα δυσοσμίας κατά τους θερινούς μήνες λόγω του κατσίγαρου.

Για την εξυπηρέτηση του στόχου της εργασίας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ιζήματος από την κοίτη του ποταμού Ευρώτα στην περιοχή Σκούρα. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα κινητικά πειράματα εκχύλισης, διαλείποντος έργου, στα οποία μετρήθηκαν φαινόλες, ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), νιτρικά ιόντα, αμμωνιακά ιόντα, ολικό άζωτο καθώς επίσης και ολικές φαινόλες στο έδαφος. Ο στόχος της εργασίας αυτής είναι η αξιολόγηση του βαθμού αυτοκαθαρισμού του ποταμού από την ρύπανση που προκαλείται από τα απόβλητα των ελαιουργείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

2ο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Γενικά

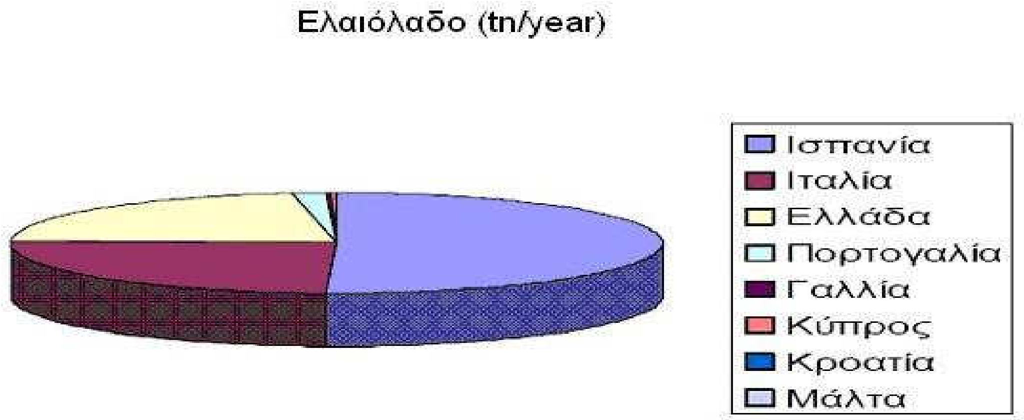
Στις μέρες μας η ελαιοκομία (ελαιοκαλλιέργεια, συγκομιδή, παραλαβή ελαιόλαδου, αποθήκευση, τυποποίηση) επιδρά στη ζωή των Μεσογειακών λαών καθώς και τη ρυθμίζει οικονομικά και κοινωνικά αφού εκατομμύρια άνθρωποι που κατοικούν γύρω από τη Μεσόγειο ασχολούνται αποκλειστικά ή παράλληλα με άλλες εργασίες, με την καλλιέργεια του ελαιόδεντρου και την εκμετάλλευση των προϊόντων του. Παραθέτοντας στη συνέχεια στοιχεία για την καλλιέργεια ελαιόδεντρων και την ποσότητα του ελαιολάδου που παράγεται στις Μεσογειακές χώρες μπορούμε να αντιληφθούμε τη σημασία της ελαιοκομίας[5].

Ποσοστό μεγαλύτερο του 95% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου, η οποία ανέρχεται σε 2,5 εκατομμύρια τόνους το χρόνο, προέρχεται από τις χώρες της Μεσογείου με αυτές που ανήκουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση να δίνουν το 75-80% της συνολικής παραγωγής [6]. Η μεγαλύτερη ελαιοπαραγωγός χώρα είναι η Ισπανία με την Ιταλία και την Ελλάδα να ακολουθούν. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση δραστηριοποιούνται περίπου 2.000.000 εταιρείες σε τομείς που αφορούν στις ελιές και στο ελαιόλαδο και επίσης χιλιάδες είναι οι κάτοικοι των χωρών αυτών που ασχολούνται με την καλλιέργεια της ελιάς η οποία είναι κυρίως οικογενειακή υπόθεση ακόμη και στις μέρες μας, παρ' όλο που η παραγωγή έχει πολλαπλασιαστεί τα τελευταία χρόνια [7].

Στην Ελλάδα, τώρα, ασχολούνται περίπου 450.000 οικογένειες με την καλλιέργεια και την επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Η παραγωγή ακολουθεί ένα κύκλο 2 ετών, όπου τον ένα χρόνο το δέντρο δίνει μεγάλη ποσότητα καρπού και τον άλλο πολύ μικρότερη, με αποτέλεσμα η παραγωγή να διαφέρει αρκετά από χρόνο σε χρόνο. Η μέση ετήσια παραγωγή ελαιόλαδου στην Ελλάδα είναι περίπου 400.000 τόνοι από τους οποίους οι 190.000 τόνοι εξάγονται. Η Ελλάδα είναι ο μεγαλύτερος εξαγωγέας εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου. Οι νομοί Μεσσηνίας και Ηρακλείου βρίσκονται στην πρώτη θέση παραγωγής ελαιόλαδου στην Ελλάδα [8].

Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή ελαιολάδου έχει αυξηθεί κατά ποσοστό 45%. Στην αύξηση αυτή συντέλεσαν αρκετοί παράγοντες όπως η εντατικοποίηση της καλλιέργειας με τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων, οι νέες τεχνολογίες επεξεργασίας του ελαιοκάρπου και η φύτευση ελαιοδέντρων σε εκτάσεις που μέχρι πρότινως χρησιμοποιούνταν για άλλες καλλιέργειες.

Στη συνέχεια ακολουθούν αναλυτικά τα στοιχεία για την παραγωγή ελαιολάδου στην Ευρωπαϊκή Ένωση καθώς και τη μεταβολή στην παραγωγή του ελαιολάδου κατά την δεκαετία 1990-92 —2000-02.



Σχήμα 2.1 Παραγωγή Ελαιολάδου στην Ευρωπαϊκή Ένωση [34].

Πίνακας 2.1 Μεταβολή στην παραγωγή του ελαιόλαδου κατά την τελευταία δεκαετία [6].

ΧΩΡΑ	Ελαιόλαδο(t) Μέσος όρος 2000-2	Ελαιόλαδο (tn) Μέσος όρος 1990-2	% Διαφορά
Ισπανία	1.095.700	618.360	77%
Ιταλία	505.256	461.297	10%
Ελλάδα	432.300	308.000	40%
Πορτογαλία	33.825	35.455	-5%
Γαλλία	3.267	2.167	51%
Κύπρος	3.333	1.602	108%
Κροατία	2.634	2.700	-2%
Μάλτα	0	3	-
Σύνολο στην Ε.Ε	2.076.315	1.429.584	45%
Σύνολο Παγκοσμίως	2.591.054	1.893.775	37%

2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας ελαιοκάρπου

Στο σημείο αυτό, γίνεται αναφορά στους δύο βασικούς τύπους ελαιουργείων και επομένως στον τρόπο διαχωρισμού του λαδιού από την ελαιοζύμη προκειμένου να δειχθεί ο τρόπος που παράγεται ο κατσίγαρος.

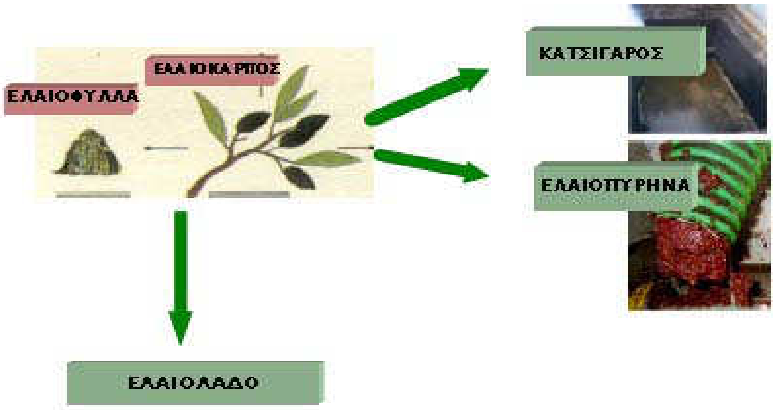
Οι μέθοδοι επεξεργασίας του ελαιοκάρπου είναι :

- η φυγοκεντρική (κύρια μέθοδος)
- η κλασσική (δευτερεύουσα μέθοδος)

Η φυγοκεντρική μέθοδος επεξεργασίας βασίζεται στο διαχωρισμό της υγρής και της στερεή φάσης μέσω φυγόκεντρων δυνάμεων. Η κλασσική μέθοδος επεξεργασίας βασίζεται μέσω υδραυλικής πίεσης. Η ποσότητα υγρών αποβλήτων που παράγονται από ένα κλασσικό ελαιοτριβείο είναι περίπου 3.25 m^3/(1000 kg ελιών) και για ένα φυγοκεντρικό είναι 5m^3/(1000 kg ελιών)[10].

2.3 Προϊόντα της ελαιουργίας.

Το προϊόν της ελαιουργίας είναι το ελαιόλαδο διαφόρων κατηγοριών και τα παραπροϊόντα που προκύπτουν είναι στερεά και υγρά απόβλητα.



Εικόνα 2.1 Τα προϊόντα και παραπροϊόντα της ελαιουργίας σε παραδοσιακά και φυγοκεντρικά ελαιουργεία

Στερεά απόβλητα: αποτελούνται από τον ελαιοπυρήνα ή πυρηνόξυλο. Ο ελαιοπυρήνας είναι το στερεό απόβλητο των ελαιουργείων που απομένει μετά την παραλαβή του λαδιού και τα φύλλα των ελαιόδεντρων που συγκομίσθηκαν μαζί με τον ελαιόκαρπο. Αποτελείται 1) από τα στερεά συστατικά του ελαιοκάρπου (εξωκάρπιο, σαρκώδες μεσοκάρπιο, αποξυλωμένο ενδοκάρπιο), 2) τα ελαιόφυλλα που έχουν μεταφερθεί μαζί με τον καρπό. Παλαιότερα, ο ελαιοπυρήνας που παραγόταν από τα ελαιουργεία, ήταν πλούσιος σε υπολείμματα λαδιού και την χρησιμοποιούσαν σαν καύσιμη ύλη και ως πρόσθετο σε ζωοτροφές. Στα σύγχρονα ελαιουργεία (φυγοκεντρικά), λόγω της μεγαλύτερης παραγωγής λαδιού, ο ελαιοπυρήνας είναι φτωχότερος σε λάδι και η κτηνοτροφική του αξία μειωμένη. Ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται σε ειδικές εγκαταστάσεις (πυρηνελουργεία) όπου υπόκειται σε ξήρανση και σε εκχύλιση με διάλυμα εξανίου για την παραγωγή του πυρηνελαίου [5].

Το πυρηνόξυλο που απομένει χρησιμοποιείται σαν καύσιμο υλικό όπου καλύπτει πλήρως ή μερικώς τις ενεργειακές ανάγκες ελαιουργείων, πυρηνελουργείων, θερμοκηπίων για θέρμανση, αγροτικών σπιτιών για παραγωγή ζεστού νερού καθώς επίσης προσφέρεται για κομποστοποίηση και για παρασκευή υψηλής ποιότητας φυτοχώματος[5].

Υγρά απόβλητα: που αποκαλούνται κατσίγαρος ή μούργα (Olive Oil Mill Wastewater, OOMW). Τα υγρά απόβλητα είναι το τυπικό απόβλητο των ελαιουργείων. Η διαχείρισή τους είναι ιδιαίτερα δυσχερής, αφού είναι πολύ επιβαρημένα από πλευράς οργανικού φορτίου, καθώς επίσης, και λόγω της μεγάλης ποσότητάς τους. Αυτά προέρχονται από το νερό και τα μαλακά μέρη της ελιάς. Επίσης προέρχονται από το πλύσιμο των ελιών, των μηχανημάτων και των χώρων ενός ελαιοτριβείου. Η χρήση νερού κατά την παραγωγική διαδικασία ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται, καθώς και στη γενικότερη πρακτική χρήσης νερού που ακολουθείται σε κάθε ελαιοτριβείο.

Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων (όγκος ανά μονάδα ελαιοκάρπου που υποβάλλεται σε επεξεργασία και περιεκτικότητάς τους σε διάφορα συστατικά) εξαρτώνται από την ολική χρήση νερού, την περιεκτικότητα του ελαιοκάρπου σε φυτικά υγρά, το ποσοστό των φυτικών υγρών που μεταφέρεται στα απόβλητα και την υγρασία του ελαιοπυρήνα, την περιεκτικότητα των διαφόρων συστατικών στα φυτικά υγρά και τέλος από το ποσοστό του ελαιολάδου και των στερεών στην ελαιοζύμη που δε διαχωρίζονται κατά την παραγωγική διαδικασία αλλά συμπαρασύρονται στο ρεύμα των αποβλήτων[11].

Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζεται αναλυτικότερα η παραγωγή και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων.

<u>Αέρια απόβλητα:</u> είναι τα απόβλητα που παράγονται από τα καυσαέρια τόσο από την καύση του ελαιοπυρήνα, όσο και αυτά από τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης. Μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα χωρίς να υποεκτιμηθεί η επιβάρυνση τους στην ατμόσφαιρα. Αυτό δικαιολογείται ως εξής;

- Τα ελαιοτριβεία χωροθετούνται εκτός αστικών περιοχών κατά κύριο λόγο με αποτέλεσμα να μην κινδυνεύουν οι κατοικημένες περιοχές που ενδεχομένως εκπέμπονται.
- Οι ποσότητες των αέριων αποβλήτων είναι πολύ μικρές σε σχέση με το τεράστιο όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη και επομένως η επιβάρυνση που επιφέρουν σε αυτόν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα [5].

2.4 Παραγωγή υγρών αποβλήτων ελαιουργείων

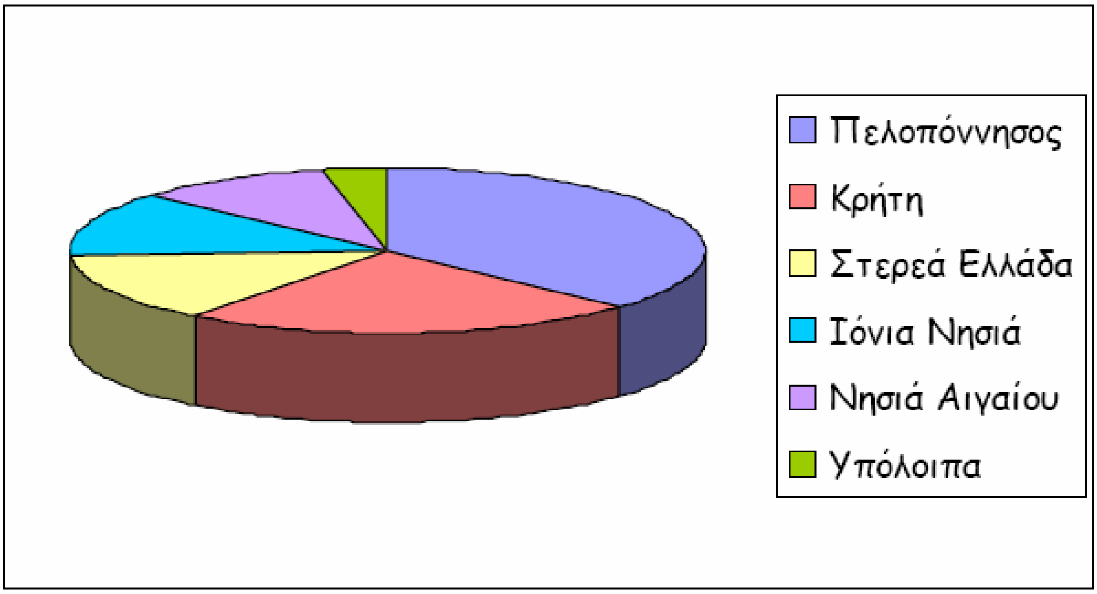
Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων έχουν δυσκολία στο χειρισμό τους. Σαν πηγή ρύπανσης τα απόβλητα αυτά υπάρχουν εδώ και χιλιάδες χρόνια, αλλά η επίδραση τους στο περιβάλλον είναι πολύ έντονη τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται στους παρακάτω λόγους:

- Στην αύξηση της παραγωγικότητας του ελαιόλαδου τα τελευταία χρόνια. Παρατηρώντας τον Πίνακα 2.1 φαίνεται ότι στην Ελλάδα την τελευταία δεκαετία έχουμε μία αύξηση της παραγωγής του ελαιολάδου της τάξης του 40% που σημαίνει και αύξηση του κατσίγαρου.

- Στην αύξηση του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων ανά μονάδα βάρους επεξεργαζόμενου ελαιοκάρπου λόγω της ευρείας διάδοσης ελαιουργείων φυγοκεντρικού τύπου.
- Στη μη ύπαρξη μιας προηγμένης και κοινά αποδεκτής μεθόδου απορρύπανσης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων, η οποία να είναι συγχρόνως και οικονομικά αποδεκτή.

Για να γίνει πιο κατανοητό το σοβαρό πρόβλημα που δημιουργείται από τον κατσίγαρο στη συνέχεια παραθέτονται ενδεικτικά μερικά μεγέθη για τα ελαιουργεία της Ελλάδας σε ότι αφορά το πλήθος, τη δυναμικότητα τους καθώς και τα απόβλητα που δίνουν.

Τα ελαιουργεία κατατάσσονται στην κατηγορία των βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων, στην ομάδα βιομηχανίας τροφίμων και στις υποομάδες μέσης όχλησης, αν η δυναμικότητά τους υπερβαίνει τους 50 t ελαιοκάρπου /ημέρα ελαιοκάρπου/ ημέρα [12]. Τα περισσότερα ελαιουργεία, με χαμηλή όχληση (δυναμικότητα μικρότερη των 50 t) συμπεριλαμβανομένων παραδοσιακών και φυγοκεντρικών, είναι δυναμικότητας από 10-20 t ελαιοκάρπου/ημέρα. Με μια δυναμικότητα 20 t ελαιοκάρπου/ ημέρα προκύπτουν ημερησίως, υγρά απόβλητα περίπου 8 m^3 και 15 m^3 αντίστοιχα. Στην Ελλάδα λειτουργούν 2.925 ελαιουργεία [7] και μόνο 20 από αυτά είναι μεγάλης δυναμικότητας. Περίπου τα 1100 από αυτά βρίσκονται στην Πελοπόννησο, 700 περίπου στην Κρήτη, 400 στην Στερεά Ελλάδα, 380 στα νησιά του Ιονίου, 300 περίπου στα νησιά του Αιγαίου και λίγα ακόμη στις υπόλοιπες περιοχές. Υπολογίζεται ότι στην Πελοπόννησο και την Κρήτη, από την διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου προκύπτουν 700.000 t και 400.000 t κατσίγαρου ανά έτος αντίστοιχα. Στο Σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η κατανομή των ελαιουργείων στον Ελλαδικό χώρο.



Σχήμα 2.2 Κατανομή ελαιουργείων στον Ελλαδικό χώρο [6].

2.5 Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων, ανήκουν στην κατηγορία των γεωργικών αποβλήτων και είναι ιδιαίτερα ρυπογόνα. Τα απόβλητα αυτά έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά [7]:

- Έντονο σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα.
- Οξεία συγκεκριμένη οσμή.
- Μεγάλο ποσοστό οργανικού φορτίου όπου μέρος αυτού είναι δύσκολα αποικοδομήσιμο με την αναλογία COD/BOD να κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 5.
- pH που κυμαίνεται από 3 εως 6 (ελαφρώς όξινο).
- Υψηλό περιεχόμενο σε πολυφαινόλες και στερεά υλικά.

- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων και το εύρος των τιμών τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.2 Γενικά χαρακτηριστικά κατσίγαρου [13]

General characteristics of olive oil wastewaters	
PH	4.5-6
BOD_5 (mg/l)	35 000-100 000
COD (mg/l)	40 000-195 000
TOC(mg/L)	22000-44000
Λιπίδια (mg/l)	300-23 000
Οργανική Ύλη (g l^{-1})	40-165
Ανόργανη/ορυκτή ύλη (g l^{-1})	5-14
Πολυφαινόλες (g l^{-1})	3 000-24 000
N (g l^{-1})	5-15
P (g l^{-1})	0.3-1.1
K(g l^{-1})	2.7-7.2
Ca (g l^{-1})	0.12-0.75
Mg (g l^{-1})	0.10-0.40
Na (g l^{-1})	0.04-0.90
Στερεά(%)	5.5-17.6

Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή των Ανωγείων, κοντά στην περιοχή μελέτης μας, από την Βαλτά Κ.(2008) [14] στα πλαίσια μεταπτυχιακής διπλωματικής, οι τιμές της συγκέντρωσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και φαινολών τη στιγμή που διαχωρίζεται ο κατσίγαρος από το ελαιόλαδο κατά την παραγωγική διαδικασία είναι 57.384, 24.285 και 6.337 mg/l αντίστοιχα, ενώ μετά την επεξεργασία της ασβέστωσης στην έξοδο του αγωγού είναι 1.796, 4.621 και 175 mg/l .

2.6 Μικροβιακά χαρακτηριστικά των φυτικών υγρών

Η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στον κατσίγαρο, είναι της τάξης των 105/ml. Οι πιο κοινοί είναι οι ψευδομονάδες ή μικροοργανισμοί που συνδέονται με την αποδόμηση και το μετασχηματισμό των πιο δύσκολα βιοαποδομήσιμων συστατικών. Έχουν επίσης βρεθεί ζύμες του είδους των σακχαρομύκητων, μύκητες όπως ο «Penicillium glaucum» και ο «Aspergillus niger» [15]. Η παρουσία των φαινολικών συστατικών, έχει σαν αποτέλεσμα την αντιμικροβιακή δραστικότητα του κατσίγαρου, πράγμα που επηρεάζει τις βιολογικές διαδικασίες επεξεργασίας του αποβλήτου.

2.7 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η διάθεση του κατσίγαρου σε υδάτινους αποδέκτες αλλά και στο έδαφος έχει δημιουργήσει αρκετά προβλήματα ρύπανσης και έχουν γίνει πολλές μελέτες για τις επιπτώσεις του στους οργανισμούς που ζουν στο νερό και στο έδαφος ή στις καλλιέργειες στα εδάφη αυτά. Στα προβλήματα αυτά έρχονται να προστεθούν και προβλήματα δυσοσμίας και οπτικής ρύπανσης. Η διάθεσή τους μπορεί να καταστρέψει τις ικανότητες αυτοκαθαρισμού των συστημάτων, στα οποία γίνεται η εναπόθεση μεταβάλλοντας τη βιολογική ισορροπία.

2.7.1 Οπτική ρύπανση και πρόβλημα δυσοσμίας

Ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα είναι που προκύπτουν από την εναπόθεση του κατσίγαρου στο περιβάλλον είναι ο χρωματισμός των φυσικών νερών. Το χρώμα του κατσίγαρου οφείλεται στις τανίνες που περιέχονται στο φλοιό του ελαιοκάρπου και στον πολυμερισμό φαινολών χαμηλού μοριακού βάρους. Οι τανίνες δεν αποτελούν κίνδυνο για τους ανθρώπους, τα ζώα ή τα φυτά, αλλά δημιουργούν οπτική ρύπανση, όταν τα απόβλητα διοχετεύονται σε ποτάμια, χείμαρρους, αγρούς, αφού έχουν την ικανότητα να βάφουν το χώμα, σχεδόν ανεξίτηλα [16].

Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση στο ποτάμι Γκουανταλκιβίρ που διασχίζει την Ανδαλουσία όπου παράγεται και η μεγαλύτερη ποσότητα ελαιολάδου στην Ισπανία. Για αρκετά χρόνια, ο κατσίγαρος διοχετευόταν ανεξέλεγκτα εκεί, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο ποτάμι να αποκαλείται το μαύρο ποτάμι [7].

2.7.2 Επίδραση στα ύδατα και την υδρόβια ζωή

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν μεγάλο οργανικό φορτίο το οποίο δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στην υδρόβια ζωή. Χαρακτηριστικά αναφέρεται, ότι τα υγρά απόβλητα ενός ελαιουργείου, μέσης δυναμικότητας, συνολικού όγκου φυτικών αποβλήτων 50 m^3/day, με BOD 40 g/L, ισοδυναμούν με τα αστικά λύματα ενός οικισμού 30.000 κατοίκων όσον αφορά στη ρυπογόνο δύναμη [17]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η ελαιοκομική περίοδος διαρκεί 4 με 5 μήνες.

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για τη ρύπανση, τόσο σε θαλάσσια οικοσυστήματα, όσο και σε υδάτινους αποδέκτες γλυκού νερού. Από τη Βορεάδου Α. (1993) [12] στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής ανακοινώθηκαν οι επιπτώσεις στη μείωση της βιοποικιλότητας, όπου προέρχονται κυρίως από τα λιπίδια που σχηματίζουν στρώμα στην επιφάνεια του νερού και εμποδίζουν την είσοδο του φωτός και του οξυγόνου, από τη συσσώρευση στερεών συστατικών στον πυθμένα των χειμάρρων, από την εισχώρηση των στερεών συστατικών στο σώμα των υδρόβιων οργανισμών, από τη δράση τοξικών συστατικών όπως των φαινολών. Σε χείμαρρους με μεγάλη παροχή νερού και 7-8 μήνες παραμονής του νερού στη κοίτη, παρατηρήθηκε μείωση των ειδών στα ρυπασμένα από τον κατσίγαρο τμήματα της διαδρομής μέχρι και 41%, ενώ σε χειμάρρους με μικρότερη παροχή νερού έφθασε και στο 71% περίπου.

2.7.3 Επίδραση στα φυτά

Φαινόμενα φυτοτοξικότητας έχουν παρατηρηθεί λόγω των φαινολικών ενώσεων και των οργανικων οξέων όπως οξικό και φορμικό οξύ που περιέχονται στα απόβλητα των ελαιουργείων [18]. Ο κατσίγαρος εμποδίζει τη βλάστηση διάφορων σπόρων και την ανάπτυξη διαφόρων φυτών. Έχει επίσης παρουσιαστεί ότι η άμεση εφαρμογή ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων ελαιουργείων σε φυτά προκαλεί την πτώση των φύλλων και καρπών του φυτού. Στην πραγματικότητα τα συστατικά αυτά, δρουν με τέτοιο τρόπο, όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όταν δηλαδή γίνεται ανεξέλεγκτη απόθεση τους σε αγρούς, και όταν τα φυτά που αναπτύσσονται στα σημεία αυτά βρίσκονται σε βλαστικό στάδιο.

Σε χαμηλές όμως συγκεντρώσεις, δεν αποτελούν κίνδυνο για τα φυτά και γι' αυτό άλλωστε τα τελευταία χρόνια, γίνεται προσπάθεια χρησιμοποίησης των αποβλήτων αυτών σαν λίπασμα χωρίς να έχουν προηγούμενα υποστεί ιδιαίτερη επεξεργασία που να αλλοιώνει τη σύσταση τους.

2.7.4 Επίδραση στην ποιότητα του εδάφους

Η ποιότητα του εδάφους επηρεάζεται από τον κατσίγαρο ο οποίος αποτελείται από φαινόλες, οξέα, μέταλλα και οργανικές ουσίες. Αυτό θα μπορούσε να ανατρέψει την ισορροπία των μικροοργανισμών του εδάφους κι επομένως να επηρεάσει τη γονιμότητα του. Έχουν γίνει πολλές έρευνες οι οποίες αφορούν την επίδραση του κατσίγαρου στους μικροοργανισμούς του εδάφους και στον εμπλουτισμό του ή όχι σε θρεπτικά συστατικά.

Με βάση ορισμένες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει παρατηρηθεί ότι ο κατσίγαρος έχει αντιβακτηριδιακή δράση, ειδικά απέναντι σε βακτήρια που δημιουργούν σπόρια [19]. Όταν οι συγκεντρώσεις είναι μικρές προκαλείται αύξηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών (μύκητες, βακτήρια) πράγμα που υποδηλώνει έντονη βιοαποικοδόμηση, σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις, παρατηρήθηκαν μειώσεις σε πληθυσμούς συγκεκριμένων ειδών μυκήτων οι οποίοι είναι πολύ συχνοί στο έδαφος, ενώ αντίθετα, κάποιοι άλλοι οι οποίοι συναντώνται και στον κατσίγαρο πολλαπλασιάστηκαν με μεγάλο ρυθμό. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε διατάραξη της ισορροπίας της μικροβιακής χλωρίδας του εδάφους. Μετρήσεις που έγιναν σε φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εδάφους που είχε κατεργαστεί με κατσίγαρο έδειξαν αυξημένη αγωγιμότητα που δεν αντιστρεφόταν κατά τη χρονική διάρκεια των πειραμάτων, αυξημένες συγκεντρώσεις Na, K, Mg που αρχικά φαίνεται θετικό στοιχείο γιατί οδηγεί σε αυξημένη γονιμότητα εδάφους αλλά μακροπρόθεσμα μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις γιατί μπορεί να οδηγήσει σε αντικατάσταση του Ca του εδάφους από αυτά τα κατιόντα [19].

2.7.5 Αδιαπέρατο φιλμ

Τα λιπίδια των αποβλήτων δημιουργούν ένα αδιαπέρατο στο φως και στο οξυγόνο, φιλμ στην επιφάνεια των ποταμών, των όχθων και των παρακείμενων εδαφών. Η δημιουργία αυτού του φιλμ οδηγεί στην παρεμπόδιση ανάπτυξης των μικροοργανισμών στο νερό, της φυτικής ανάπτυξης στο έδαφος και δημιουργεί διάβρωση[20].

2.7.6 Διασπασιμότητα των οργανικών ενώσεων

Για την αποικοδόμηση των ενώσεων του άνθρακα (BOD5), τα βακτήρια εκτός από κάποια άλλα στοιχεία χρειάζονται άζωτο και φώσφορο. Η αναλογία BOD:N:P θα έπρεπε να είναι 100:5:1. Η βέλτιστη αυτή αναλογία δεν είναι πάντα δεδομένη, καθώς υπάρχει συνήθως περίσσεια φωσφόρου [20].

2.8 Είδος Ρύπανσης Κατσίγαρου για τα οικοσυστήματα

Αν ανατρέξουμε στη διεθνή βιβλιογραφία θα παρατηρήσουμε ότι οι επιπτώσεις της ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων ακολουθούν μερικούς βασικούς κανόνες. Εάν πρόκειται για οργανική ρύπανση, δηλαδή για οργανικά φορτία που μπορούν να αποικοδομηθούν μέσα στο νερό, παρατηρείται κατ 'αρχήν μια αισθητή μείωση του αριθμού των ειδών και της αφθονίας τους, αφού όλα τα ευαίσθητα στη ρύπανση είδη πεθαίνουν. Στη συνέχεια, όταν το οργανικό φορτίο μειώνεται, η λάσπη η οποία έχει συγκεντρωθεί στο πυθμένα των υδάτινων οικοσυστημάτων από την αποκόμηση των οργανικών ουσιών, ευνοεί την αύξηση των αφθονιών ορισμένων μόνο ζωικών ειδών [12].

Εάν πρόκειται για χημική ρύπανση, παρατηρείται επίσης μια μείωση του αριθμού των ζωϊκών ειδών και της αφθονίας τους, όπως συμβαίνει και με την οργανική ρύπανση. Είναι όμως πιθανόν είδη που απομακρύνονται λόγω οργανικής ρύπανσης, να μην απομακρύνονται λόγω της χημικής ρύπανσης. Στη συνέχεια όταν το τοξικό φορτίο που προκαλεί τη χημική ρύπανση αραιώνεται, δεν παρατηρείται αύξηση της αφθονίας ορισμένων ζωικών ειδών, όπως συμβαίνει στην οργανική ρύπανση, διότι δεν έχει συγκεντρωθεί οργανική λάσπη [12].

Εάν τέλος πρόκειται για συνδυασμό οργανικής και χημικής ρύπανσης, παρατηρείται και εδώ κατ' αρχήν, μια μείωση του αριθμού και της αφθονίας των ζωικών ειδών. Στη συνέχεια παρ' όλο που το μείγμα αραιώνεται, δεν παρατηρείται αύξηση της αφθονίας ορισμένων ζωικών ειδών, όπως συμβαίνει με την οργανική ρύπανση. Και τούτο διότι ενώ έχει συγκεντρωθεί οργανική λάσπη, δεν μπορεί αυτή να χρησιμοποιηθεί από τους ζωικούς οργανισμούς λόγω των περιεχομένων τοξικών ουσιών. Στην περίπτωση όμως που οι τοξικές ουσίες είναι οργανικής προέλευσης (όπως είναι οι φαινόλες), είναι πιθανόν με την αραίωσή τους, η πορεία των επιπτώσεων να ακολουθεί πλέον αυτή της οργανικής ρύπανσης. Οι φαινόλες έχει αποδειχθεί, ότι έχουν ακολουθήσει σε διάφορες μελέτες, την πορεία αυτή του «δίμορφου», όπως αναφέρεται, «αποτελέσματος» (two-fold effect) [12].

2.9 Χημική σύσταση κατσίγαρου

Στα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων συναντώνται συστατικά που προέρχονται από τον καρπό και από τη διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου. Επομένως, η σύσταση και η ποσότητα του κατσίγαρου, επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Τον τύπο του ελαιοτριβείου και συγκεκριμένα από τον τρόπο διαχωρισμού του λαδιού από την ελαιοζύμη.
- Την ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωριμότητας της και τον χρόνο αποθήκευσης της πριν από την επεξεργασία της.
- Τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων ή όχι.
- Την περιοχή καλλιέργειας της ελιάς.
- Τις κλιματολογικές συνθήκες.
- Το διαθέσιμο στο ελαιουργείο νερό, αφού κατά το πλύσιμο του καρπού είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μικρότερες ποσότητες νερού από τις συνηθισμένες.

Η μέση σύνθεση των αποβλήτων των ελαιουργείων είναι: 80 - 95% νερό και 5 - 15% στερεά. Το 1/2 ως τα 2/3 των στερεών είναι οργανικά, τα υπόλοιπα αδρανή συστατικά και ανόργανα άλατα.

Το οργανικό φορτίο αποτελούμενο κύρια από σάκχαρα, οργανικά οξέα και αμινοξέα, πολυφαινόλες, ταννίνες και λιπαρές ουσίες, είναι ιδιαίτερα «βαρύ» από την άποψη του οξυγόνου που απαιτείται για την βιοαποδόμηση του. Οι πολυφαινόλες, συστατικό κατ' ουσίαν του καρπού, συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες στα απόβλητα και τους προδίδει τοξικές ιδιότητες. Παράλληλα, ως δύσκολα βιοαποδομούμενες και απομακρυνόμενες ουσίες, οι πολυφαινόλες δημιουργούν το σοβαρότερο πρόβλημα των αποβλήτων. Θα πρέπει να σημειωθούν χρήσιμες ή και πολύτιμες ουσίες που περιέχονται όπως: αζωτούχα, αμμωνιακά, φωσφορούχα και καλιούχα άλατα κατάλληλα για λίπανση, καθώς και λάδι, λιπαρές ουσίες, πολυφαινόλες κ.α. [20]. Τα ίχνη των βαρέων μετάλλων που έχουν επίσης αναφερθεί στον κατσίγαρο (χαλκός, μαγγάνιο κ.α.), χωρίς όμως να γνωρίζουμε τις ακριβείς τους ποσότητες, πιθανόν να συμβάλλουν και αυτά στο τοξικό κλάσμα του κατσίγαρου.

2.10 Φαινόλες

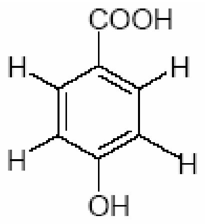
Οι φαινόλες είναι γνωστές στη βιβλιογραφία και σαν πολυφαινόλες ή πολυφαινολικές ενώσεις. Είναι ένα από τα κύρια συστατικά του κατσίγαρου και ενοχοποιούνται για τη δύσκολη επεξεργασία του, αφού είναι συστατικά που αποικοδομούνται δύσκολα παρουσιάζοντας αντιμικροβιακές και φυτοτοξικές ιδιότητες[5].

Αναλυτικότερα φαινολικές ενώσεις ονομάζονται οι ουσίες οι οποίες αποτελούνται από ένα βενζολικό δακτύλιο ο οποίος περιέχει απευθείας ενωμένες μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες. Στα φυτά έχουν βρεθεί περισσότερες από 4000 διαφορετικές φαινολικές ενώσεις [22]. Οι φαινόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο προέρχονται από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς και ανήκουν στο πολικό τμήμα του ελαιόλαδου. Η ποσότητα τους στο ελαιόλαδο ποικίλει και εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως το υψόμετρο της περιοχής καλλιέργειας του ελαιόδεντρου, τις κλιματολογικές συνθήκες (ύψος βροχοπτώσεων, θερμοκρασία), τις εργασίες κατά την καλλιέργεια, το βαθμό ωριμότητα του ελαιοκάρπου και τον τύπο του ελαιουργείου που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου [23].

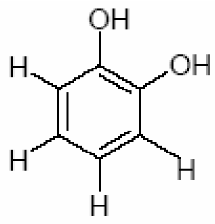
Η διάλυση των κολλοειδών ουσιών (πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών) οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές και συνυπάρχουν με τις φαινολικές συντελεί και στη μερική διάλυση των φαινολικών ουσιών κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο. Η διάλυση αυτή έχει σαν συνέπεια ένα μεγάλο μέρος των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στη σάρκα του καρπού, να απομακρύνονται με τα απόνερα.

Οι φαινολικές ενώσεις στο λάδι δεν περιέχουν στο μόριό τους περισσότερες από 1-2 υδροξυλομάδες. Οι φαινολικές ενώσεις, ελεύθερες ή εστεροποιημένες, περιέχονται στο πολικό μέρος του ελαιολάδου, το οποίο λαμβάνεται με εκχύλιση με μείγμα μεθανόλης-νερού [9]. Στους διάφορους τύπους ελαιολάδου έχουν βρεθεί περισσότερες από 20 πολυφαινόλες. Σε μεγάλες ποσότητες βρίσκονται η τυροσόλη και η υδρόξυ-τυροσόλη. Επίσης υπάρχουν παράγωγα του κινναμικού οξέος (ο-κουμαρικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, καφεικό οξύ, σιναπικό οξύ, 3- υδροξυ-4-μεθοξυκιναμικό οξύ), παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, γεντιστικό οξύ), φαινολικές αλκοόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη), σικιμικό οξύ, παράγωγα του φαινυλοξικού οξέος (p-φαινυλοξικό), και οι ενώσεις θυμόλη, καρβακρόλη και οι φλαβονοειδείς ενώσεις καμφερόλη, απιγενίνη, και κερκετίνη [22].

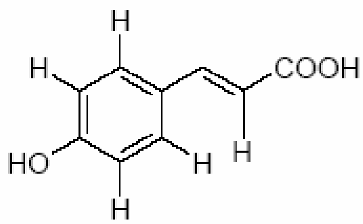
Οι φαινολικές ενώσεις που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για τον κατσίγαρο, φαίνονται στον Πίνακα 2.3 [21, 24, 25]. Οι φαινόλες είναι ευαίσθητες στο φως και την υψηλή θερμοκρασία, ενώ έχουν αντιοξειδωτική δράση, λόγω του φαινολικού τους δακτυλίου. Έτσι το ελαιόλαδο, πλούσιο σε πολυφαινόλες, παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στην οξείδωση. Αν και η παρουσία των φαινολικών ενώσεων έχει συνδεθεί με τη μεγάλη διάρκεια ζωής του ελαιολάδου, δεν γνωρίζεται πλήρως ποια συστατικά είναι υπεύθυνα για την αντιοξειδωτική του ικανότητα. Εκτός από την τυροσόλη και την υδροξυτυροσόλη που βρίσκονται σε μεγάλο βαθμό στο ελαιόλαδο, περιέχεται και ένα πλήθος από άλλα φαινολικά συστατικά, κάποια από αυτά σε πολύ μικρές ποσότητες, που είναι πιθανόν να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αντιοξειδωτική ικανότητα του ελαιολάδου [9].



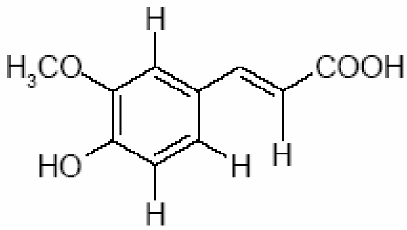
1. p-Υδροξυβενζοϊκό οξύ



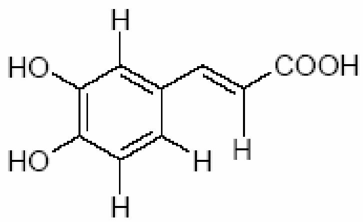
2. Βενζυλκατεχόλη



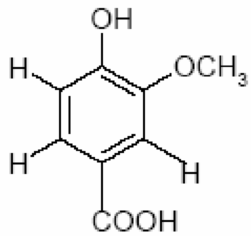
3. p-Κουμαρικό οξύ



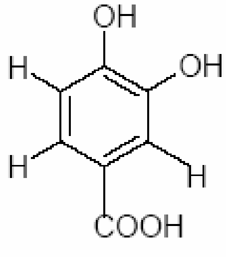
4. Φερουλικό οξύ



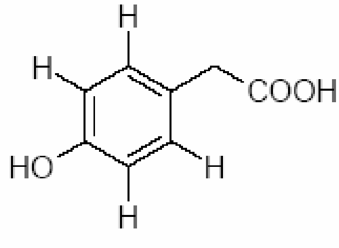
5. Καφεϊκό οξύ



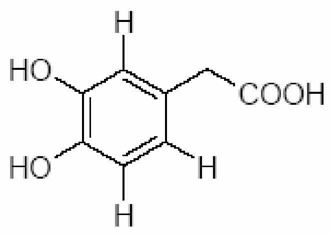
6. Βανιλικό οξύ



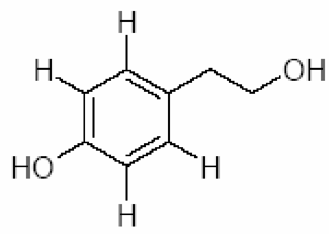
7. Πρωτοκατεχικό οξύ



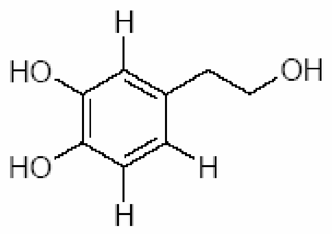
8. p-Υδροξυφαινολικό οξύ



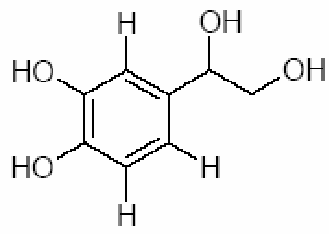
9. Ομοπρωτοκατεχικό οξύ



10. Τυροσόλη



11. Υδροξυτυροσόλη



12. 3,4-Διυδροξυφαινυλγλυκόλη

Πίνακας 2.3 Φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στον κατσίγαρο.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολών εκτός των άλλων προσδίδει και προστατευτικές ιδιότητες έναντι ασθενειών που πλήττουν τον άνθρωπο. Από επιδημιολογικές μελέτες γνωρίζουμε ότι η Μεσογειακή δίαιτα, πλούσια σε κατανάλωση λαδιού συμβάλει στη μείωση καρδιοαγγειακών παθήσεων και την εμφάνιση συγκεκριμένων μορφών καρκίνου οι οποίες είναι αυξημένες στις βόρειες Ευρωπαϊκές χώρες σε σχέση με τις νότιες Μεσογειακές [26].

Πέρα από τις προστατευτικές ιδιότητες των φαινολών μπορούν να δημιουργήσουν και σοβαρά προβλήματα στην υγεία. Μετά από κατάποση έχουν αναφερθεί παθήσεις όπως γαστροεντερικές ενοχλήσεις, προβλήματα στο συκώτι και τα νεφρά, νευρικοί σπασμοί, αρρυθμίες στην καρδιά, καρδιαγγειακό κλονισμό ακόμα και θάνατο. Η χαμηλότερη αναφερόμενη δόση με συνέπεια το θάνατο ήταν 4.8 g από κατάποση μέσα σε 10 λεπτά. Έχουν γίνει μελέτες ακόμη για καρκινογένεση σε ποντίκια αλλά αποτελέσματα για τους ανθρώπους δεν υπάρχουν μέχρι στιγμής. Προβλήματα μπορούν να δημιουργηθούν ακόμη και όταν έρθει σε επαφή με το δέρμα όπως ερεθισμός, εγκαύματα ακόμη και νέκρωση ιστών. Όρια για τη δερμική έκθεση δεν υπάρχουν [27].

2.11 Νομοθεσία

Στην Ελληνική νομοθεσία τα όρια ποιότητας του πόσιμου νερού προσδιορίζονται από προεδρικό διάταγμα που εκδόθηκε προς συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998 (Κοινή Υπουργική Απόφαση Υ2/2600/2001). Σύμφωνα με το διάταγμα αυτό η ανώτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων που επιτρέπεται στο πόσιμο νερό είναι 0,50 μg/L (εκτός της πενταχλωροφαινόλης).

Ακόμη σύμφωνα με την Οδηγία 78/659/ΕΟΚ για τη διάβρωση των ιχθύων η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση σε αμμωνιακά ιόντα (NH_3-N) στα επιφανειακά ύδατα για νερά σαλμονιδίων και κυπρινιδίων είναι 0.776 mg/L ενώ σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/ΕΚ για το πόσιμο νερό είναι 0.388mg/L. Για τα νιτρικά ιόντα (NO3-N) σύμφωνα επίσης με την Οδηγία 98/83/ΕΚ για το πόσιμο νερό η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή είναι 11,3 mg/L.

Στη συνέχεια δίνονται τα επιτρεπτά όρια που επικρατούν σε Ευρωπαϊκές χώρες για τη διάθεση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων σε διάφορους αποδέκτες. Θα πρέπει να τονιστεί ότι παρόλο που τα απόβλητα αυτά αποτελούν σημαντικό πρόβλημα για τις Μεσογειακές χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, δεν υπάρχει κοινή πολιτική για την αντιμετώπιση τους και ούτε βέβαια κοινά όρια για τη διάθεση τους σε διάφορους αποδέκτες.

4 Όρια για τη διάθεση του κατσίγαρου σε υδάτινους αποδέκτες σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες σε mg/]

	Διάθεση σε επιφανειακά νερά			**Διάθεση στη Θάλασσα**		**Διάθεση στο αποχετευτικό Δίκτυο**		
	Ελλάδα	Ιταλία	Κροατία	Ελλάδα	Κροατία	Ελλάδα	Ιταλία	Κροατία
pH	6-9	5.5-9.5	6.5-8	6-9	6.5-8	6-9	5.5-9.5	5-9.5
BOD	40	≤40	25	40	25	500	≤250	250
COD	1	≤160	125	120	125	1000	≤500	700
ολικά αιωρούμενα στερεά	40	≤80	35	50	35	500	≤200	80
Λίπη κ Έλαια	5		25	5	25	40	100	
Φαινόλες	0,5	≤0,5	0.1	0.5	0.1	5	≤1	10

2.12 Περιγραφή της Περιοχής Μελέτης

Η περιοχή μελέτης μας είναι η περιοχή Σκούρα, όπου ανήκει στο δήμο Θεραπνών. Η περιοχή αυτή περιλαμβάνει δύο χωριά, τη Σκούρα και την Πλατάνα όπου βρίσκονται νοτίως της Σπάρτης περίπου στο κέντρο της πεδιάδας της Σπάρτης. Η περιοχή είναι πλούσια σε ελαιόδεντρα. Στο χωριό Σκούρα υπάρχουν δύο ελαιοτριβεία με συνολικό αριθμό πελατών σύμφωνα με στοιχεία της Νομαρχίας Λακωνίας περίπου 500 και στο χωριό Πλατάνα ένα ελαιοτριβείο με αριθμό πελατών 400. Τα υγρά απόβλητα σχεδόν ανεπεξέργαστα από τα ελαιοτριβεία διατίθενται σε μικρό ρέμα, στη Σκούρα. Ο συνολικός όγκος των υγρών αποβλήτων ανέρχεται στα $32*10^5$ m^3.

Προκειμένου να αποτραπεί η εναπόθεση των ελαιουργικών αποβλήτων στους χείμαρρους, μια υποβάθμιση η οποία είχε προκαλέσει πληθώρα διαμαρτυριών του κοινού εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια μια φθηνή λύση. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή ο κατσίγαρος εναποτίθεται σε μια δεξαμενή και μαζί με ασβέστη αναδεύεται για αρκετή ώρα ώστε να γίνει ένα ομοιογενές μίγμα. Στη συνέχεια αυτό το μίγμα ρίχνεται σε φυσικούς αποδέκτες. Ο σκοπός αυτής της μεθόδου είναι να αυξηθεί το pH του κατσίγαρου και η κατακρίμνηση οργανικού φορτίου. Στη συνέχεια παρατίθεται η ακριβής μέθοδος επεξεργασίας του κατσίγαρου με τη μέθοδο αυτή.


Εικόνα 2.2-2.3 Μικρό ρέμα, στη Σκούρα, στο οποίο διατίθενται ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα ελαιουργείου

2.13 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων με κροκίδωση

Η μέθοδος που συνιστάται μέχρι σήμερα για μείωση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων των ελαιοτριβείων περιλαμβάνει εξουδετέρωση της οξύτητας σε συνδυασμό με κροκίδωση και στη συνέχεια καθίζηση.

Η εξουδετέρωση και η κροκίδωση μπορεί να γίνουν με προσθήκη γαλακτώματος ασβέστη (lime-slurry) σε σηπτική δεξαμενή συγκρατήσεως 30΄-60΄εφοδιασμένη με μηχανική ανάδευση.

Η καθίζηση πρέπει να είναι τουλάχιστον δύο ωρών με συνεχή αφαίρεση της λάσπης και άμεση διάθεση στους αγρούς, ή χώνευση και στράγγιση σε κλίνες ξηράνσεως. Η απαιτούμενη ποσότητα ασβέστη υπολογίζεται σε 5 Kg CaO/tn ελαιοκάρπου, ή ακόμη σε ποσοστό 2% CaO στα απόβλητα.

Η μέθοδος αυτή είναι πολύ αποτελεσματική. Ο ασβέστης χρησιμοποιείται συνεχώς γιατί μετατρέπεται σε θειικό ασβέστιο και παρασύρεται με τα απόβλητα. Ο υδράσβεστος παρουσιάζει δυσκολία στη ροή.

Παρόλα αυτά όμως παραμένει ανεπαρκής μέθοδος για την άμεση λύση του προβλήματος [11].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

3ο

ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΠΟΤΑΜΩΝ ΚΑΙ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

3.1 Ευτροφισμός

Ο ευτροφισμός είναι μία διαδικασία η οποία συμβαίνει λόγω της συσσώρευσης θρεπτικών στα φυσικά νερά (λίμνες ή ποτάμια). Είναι μία φυσική διαδικασία που συμβαίνει με γεωλογικούς ρυθμούς, η οποία όμως επιταχύνθηκε από την ανθρώπινη δραστηριότητα [29]. Λόγω της διάβρωσης του εδάφους και της βιολογικής παραγωγής, οι λεκάνες ιζηματογένεσης πληρώνονται με ιζήματα, σε διάστημα χιλιάδων χρόνων. Καθώς οι λίμνες πληρώνονται με φερτά υλικά, το μέσο βάθος και ο μέσος χρόνος παραμονής του υδατικού σώματος ελαττώνονται. Τα ιζήματα βρίσκονται σε μεγαλύτερη επαφή με τα υπερκείμενα ύδατα και τα θρεπτικά συστατικά ανακυκλώνονται υπό αναερόβιες συνθήκες μέσω διάχυσης. Με την επιπλέον προσθήκη των θρεπτικών συστατικών (ανθρωπογενής προέλευσης), η ανάπτυξη της άλγης επιταχύνεται ακόμα περισσότερο. Συνεπώς, μία διαδικασία που θα γινόταν σε χρονικό διάστημα της κλίμακας γεωλογικών χρόνων επιταχύνεται σε κλίμακα μερικών δεκαετιών και το υδατικό σύστημα παρουσιάζει υψηλή βιολογική δραστηριότητα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ευτροφισμός (Eutrophication) που προέρχεται από τον ελληνικό όρο που σημαίνει καλοθρεμμένος. Η διαδικασία αυτή έχει αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα του νερού, όπως (1) την υπερβολική ανάπτυξη φυτών με άμεση συνέπεια το πράσινο χρώμα των υδάτων, τη μειωμένη διαφάνεια και τον υπερβολικό αριθμό ζιζανίων, (2) την απώλεια του διαλυμένου οξυγόνου στο υπολίμνιο με άμεση συνέπεια τη δημιουργία ανοξικών συνθηκών, (3) την απώλεια βιοποικιλότητας, δηλαδή θάνατος των ψαριών. Λόγω του θανάτου των αλγών δημιουργούνται βακτήρια που τα αποσυνθέτουν, τα οποία χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο και μειώνουν τη συγκέντρωση αυτού σε υπερβολικό βαθμό με αποτέλεσμα την εξάλειψη των ψαριών και (4) δημιουργία οσμής και γεύσης [29].

Όπως αναφέρθηκε, για την ανάπτυξη των αλγών απαιτείται η ύπαρξη πρωτογενών θρεπτικών συστατικών, κυριότερα από τα οποία είναι ο άνθρακας, το άζωτο, ο φώσφορος και το πυρίτιο. Είναι γνωστό, ότι η σχέση αζώτου/ φωσφόρου στους ιστούς των φυτοπλαγκτονικών και υδρόβιων φυτικών οργανισμών είναι, 1 άτομο φωσφόρου προς 16 άτομα αζώτου (N/P=16/1) και οι οργανισμοί καταναλώνουν αυτή την αναλογία θρεπτικών για να αναπτυχθούν. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η αναλογία των πρωτογενών θρεπτικών υλικών στη σύνθεση των φυκών[30].

Πίνακας 3.1 Πρωτογενή Θρεπτικά για τη Σύνθεση [30]

Τροφικό Υλικό	Σύνθεση βιομάζας φυκών, %κατα βάρος
Άνθρακας	35-50
Άζωτο	0.3-10
Φώσφορος	0.5-1.0
Πυρίτιο	0.1-14

Το άζωτο (N) και ο φώσφορος (P), αποτελούν στοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων, γι' αυτό και αναφέρονται ως θρεπτικά. Η διαθεσιμότητα των στοιχείων αυτών αποτελεί προϋπόθεση για την ανάπτυξη των οργανισμών αυτών. Ένα αρκετά σύνηθες φαινόμενο που οφείλεται στον μη επαρκή έλεγχο των φορτίων P και N που εισέρχονται σε ένα αποδέκτη, είναι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών, να υπερβαίνουν κάποια ανώτατα όρια. Σε αυτές τις περιπτώσεις έχουμε υπέρμετρη ανάπτυξη της υδρόβιας ζωής που οδηγεί σε συνθήκες ευτροφισμού. Έτσι, ο έλεγχος των φορτίων N και P που εισέρχονται στον αποδέκτη αποτελεί συχνά το βασικό στόχο των στρατηγικών διαχείρισης που αποβλέπουν στην πρόληψη του ευτροφισμού. Ιδιαίτερα στην περίπτωση επιφανειακών νερών, όπως λίμνες και αποστραγγιστικά κανάλια, συνήθως τα ολικά ετήσια φορτία P αποτελούν τον κρίσιμο και ως εκ τούτου τον περιοριστικό παράγοντα ευτροφισμού [30].

3.2 Ευτροφισμός Ποταμών

Ευτροφισμός σε ρέοντα ύδατα άρχισε να εμφανίζεται κατά τη δεκαετία του '70, ιδιαίτερα στις ανεπτυγμένες χώρες ως συνέπεια των αυξημένων επιπέδων θρεπτικών (φωσφορικών και νιτρικών) που εισέρχονταν στα ποτάμια. Στα μικρά ποτάμια ο ευτροφισμός οδηγεί στην ανάπτυξη μακρόφυτων, ενώ στα μεγάλα ποτάμια παράγεται φυτοπλαγκτόν και τα επίπεδα της χλωροφύλλης, μπορούν να φτάσουν σε πολύ υψηλές τιμές, πάνω από 200 mg/m^3 [30].

Ο ευτροφισμός μπορεί να προκαλέσει μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου και του pH στα ποτάμια κατά τη διάρκεια του εικοσιτετραώρου. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, η πρωτογενής παραγωγή (P) υπερβαίνει κατά πολύ τη βακτηριακή αποσύνθεση των νεκρών φυκών (R) και ο υπερκορεσμός σε οξυγόνο μπορεί να φτάσει το 200% ή παραπάνω, με τιμές pH που υπερβαίνουν το 10, νωρίς το απόγευμα. Κατά τη διάρκεια της νύχτας αυτό αντιστρέφεται και το επίπεδο του διαλυμένου οξυγόνου φτάνει στο 50% της τιμής κορεσμού του, ενώ το pH μπορεί να πέσει κάτω από 8,5.

Οι μεταβολές στην ποιότητα του νερού που προκαλούνται από τον ευτροφισμό μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα ψάρια ενός ποταμού. Αυτό γιατί εκλύεται αέρια αμμωνία η οποία είναι πολύ τοξική για τα ψάρια. Η μεγάλη ποσότητα φυτοπλαγκτόν σε ευτροφικά ποτάμια με μικρή ταχύτητα ροής μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην άμεση χρήση του ποταμού ως πηγή πόσιμου νερού ή νερού για χρήση σε άλλες διεργασίες [30].

3.3 Βιογεωχημικοί κύκλοι

Ο όρος βιογεωχημικός κύκλος αναφέρεται στις κυκλικές διαδρομές που πραγματοποιούν τα θρεπτικά συστατικά των οργανισμών και περιλαμβάνει τη διέλευσή τους από τους οργανισμούς και το αβιοτικό περιβάλλον. Η κυκλική ροή, την οποία ακολουθούν τα θρεπτικά συστατικά, είναι εξαιρετικής σημασίας για τη λειτουργία του οικοσυστήματος, καθώς η ενέργεια από μόνη της δεν είναι αρκετή. Αντίθετα, όμως με την ενέργεια, η οποία παρέχεται συνεχώς στο οικοσύστημα, τα θρεπτικά συστατικά υπάρχουν σε πεπερασμένη και συγκεκριμένη ποσότητα και δεν μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα. Έτσι η ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών επιβάλλεται από την ανάγκη συνεχούς λειτουργίας του οικοσυστήματος [31]. Αξίζει να σημειωθεί ότι το οξυγόνο και το υδρογόνο ανακυκλώνονται και αυτόνομα, σαν ανεξάρτητα στοιχεία, αλλά και μέσω του βιογεωχημικού κύκλου του νερού [3]. Τα τελευταία χρόνια οι ανθρώπινες δραστηριότητες ασκούν πιέσεις στα υδατικά οικοσυστήματα τα οποία δέχονται σε αρκετές περιπτώσεις φορτία θρεπτικών συστατικών πολλαπλάσια αυτών από φυσικές διαδικασίες με αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση τους. Αυξημένες συγκεντρώσεις θρεπτικών προκαλούν το φαινόμενο του ευτροφισμού αλλά και ασθένειες στον άνθρωπο [3].

3.4 Ο κύκλος του Αζώτου

Το άζωτο (N) είναι απαραίτητο για το σχηματισμό των πρωτεϊνών. Η μεταφορά των ενώσεων αζώτου μέσω υδατικών και χερσαίων συστημάτων (π.χ. λεκάνες απορροής) προσδιορίζεται από τον κύκλο του αζώτου. Το μοριακό άζωτο καταλαμβάνει το 79% του ατμοσφαιρικού αέρα. Εν τούτοις, αν και αφθονεί στην ατμόσφαιρα με τη μοριακή του μορφή, είναι χημικά αδρανές και δε μπορεί να διασπαστεί εύκολα από τους οργανισμούς. Οι περισσότεροι παραγωγικοί οργανισμοί μπορούν να απορροφήσουν μόνον τις δεσμευμένες μορφές του αμμωνιακού αζώτου (NH_4^+) και του νιτρικού αζώτου (NO_3^-). Έτσι, αν και το ατμοσφαιρικό N_2 αποτελεί τεράστιο ταμίευμα, ο κύκλος του N_2 και μαζί με αυτόν η διαδικασία της ζωής στον πλανήτη περιορίζονται από την ταχύτητα μετατροπής του ατμοσφαιρικού N_2 στις χρησιμοποιήσιμες δεσμευμένες μορφές του [33].

Οι κύριες γραμμές του κύκλου του αζώτου είναι η δέσμευση αέριου N_2, η αμμωνιοποίηση ή ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου, η νιτροποίηση της αμμωνιακής ρίζας και η απονιτροποίηση. Κάθε μια διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί από συγκεκριμένους μικροοργανισμούς [33].

Η διαταραχή του κύκλου του αζώτου από τον άνθρωπο και η συσσώρευση αζώτου στα υδάτινα οικοσυστήματα έχουν ως συνέπειες:

- Τον ευτροφισμό των υδατικών οικοσυστημάτων που έχουν ως περιοριστικό παράγοντα το άζωτο.
- Την επιβάρυνση υδάτινων σωμάτων (ποτάμια, λίμνες, θάλασσες, υπόγεια νερά) με νιτρικά ή με αμμωνία.

3.4.1 Μορφές αζώτου

Το άζωτο μπορεί να σχηματίσει διαφορετικές ενώσεις λόγω των διαφορετικών βαθμών οξείδωσης που παρουσιάζει. Η πλειοψηφία αυτών των φυσικών μετασχηματισμών των ενώσεων αζώτου είναι μικροβιακά ελεγχόμενες, όπως υπαγορεύεται από το βαθμό οξείδωσής τους. Έτσι όλες οι διαδικασίες μετατροπής του αζώτου σε διαφορετικές μορφές ολοκληρώνονται από διάφορες ομάδες και τύπους μικροοργανισμών που βρίσκονται στο έδαφος. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τους μικροοργανισμούς, όπως η θερμοκρασία, το διαθέσιμο οξυγόνο και η υγρασία, μπορούν να έχουν επιπτώσεις στο βαθμό στον οποίο οι μετατροπές αζώτου πραγματοποιούνται. Η αμμωνία NH_3, η αμμωνιακή ρίζα NH_4^+, το αέριο μοριακό άζωτο N_2, η νιτρώδης ρίζα NO_2^- και η νιτρική ρίζα NO_3^- είναι οι συνήθεις μορφές του αζώτου σε υδατικό και χερσαίο περιβάλλον [34].

Το άζωτο στο έδαφος βρίσκεται λοιπόν σε δυο κύριες μορφές, οι οποίες είναι:

(i) οργανική μορφή (πρωτεΐνες, αμίνες, αμίδια κ.λπ.)

(ii) ανόργανη μορφή

(α) αμμωνιακό-Ν στα αργιλικά ορυκτά

(b) μορφές ορυκτού-Ν όπως αμμώνιο NH_4^+, νιτρώδη NO_2^- και νιτρικά NO_3^- στο εδαφικό διάλυμα [32].

3.4.2 Ανοργανοποίηση – Αμμωνιοποίηση (Mineralization)

Το μεγαλύτερο ποσοστό του εδαφικού αζώτου, όπως προαναφέρθηκε, βρίσκεται στην οργανική μορφή (οργανικό υλικό) και είναι μη διαθέσιμο για τα φυτά. Αυτές οι οργανικές ενώσεις πρέπει να διασπαστούν από φυσικές βιολογικές διαδικασίες για να παραγάγουν τις διαθέσιμες για τα φυτά ορυκτές μορφές αμμωνίου και νιτρικού άλατος. Η μετατροπή των οργανικών μορφών (μη διαθέσιμη μορφή) του Ν στις ανόργανες ή ορυκτές μορφές (διαθέσιμη μορφή για τα φυτά) είναι γνωστή ως αμμωνιοποίηση ή ανοργανοποίηση (mineralization). Έτσι ορίζεται ως Ανοργανοποίηση ή Αμμωνιοποίηση η μετατροπή του οργανικού αζώτου (org-N) σε ανόργανη μορφή, αμμωνία NH_3 ή το προϊόν ιονισμού της, αμμωνιακή ρίζα NH_4^+. Η Αμμωνιοποίηση λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης ζωικών μικροβιακών και/ή φυτικών ιστών και βακτηριακού φορτίου [3].

Η αμμωνιοποίηση στο έδαφος είναι μια μικροβιακά ελεγχόμενη διεργασία, η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του εδάφους, της υγρασίας του εδάφους, του λόγου άνθρακα προς άζωτο και της παρουσίας κατάλληλων μικροοργανισμών που μπορούν να αποικοδομήσουν το οργανικό υπόλειμμα [35]. Στη μετατροπή αυτή συμμετέχουν βακτήρια, μύκητες και ακτινομύκητες.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε ότι οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν κάποιο ποσοστό από το ορυκτό Ν που παράγεται και το ενσωματώνουν στους οργανισμούς τους που δεν είναι διαθέσιμο πλέον για τα φυτά. Αυτή η διαδικασία καλείται ως ακινητοποίηση (immobilization). Οι διαδικασίες της ανοργανοποίησης και της ακινητοποίησης μπορούν να συμβαίνουν ταυτόχρονα στο έδαφος, ανάλογα με την αναλογία C:N της οργανικής ουσίας και άλλων εδαφικών περιβαλλοντικών συνθηκών [32].

3.4.3 Νιτροποίηση (Nitrification)

Η νιτροποίηση είναι η μικροβιακή οξείδωση της αμμωνιακής ρίζας NH_4^+ σε νιτρώδη ρίζα NO_3^- από τα αυτοτροφικά χημικοσυνθετικά βακτήρια Νιτροσομάδα και Νιτροβακτήριο. Τα βακτήρια αυτά είναι αυστηρά αερόβια και παίρνουν την απαιτούμενη ενέργεια οξειδώνοντας την αμμωνία σε νιτρικά [3]. Η νιτροποίηση του αμμωνίου σε νιτρική ρίζα είναι λοιπόν μια αερόβια μικροβιακά ελεγχόμενη αντίδραση. Κατά τη διάρκεια της νιτροποίησης δυο ιόντα υδρογόνου απελευθερώνονται για κάθε νιτρική ρίζα που σχηματίζεται. Ο σχηματισμός αμμωνίου κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης οργανικού φορτίου παράγει ένα ιόν υδροξυλίου. Η αμμωνιακή ρίζα επίσης επηρεάζεται από την επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους (π.χ. άργιλος, όξινη επιφάνεια) και η απορρόφηση και εκρόφησή της εξαρτάται από την υγρασία του εδάφους . Η διεργασία της απορρόφησης του αμμωνίου εντός όξινων επιφανειών μοντελοποιείται χρησιμοποιώντας ισόθερμες καμπύλες [35].

Αρχικά τα βακτήρια του γένους Nitrosomonas μετατρέπουν το αμμώνιο NH_4^+ σε νιτρώδη ρίζα σύμφωνα με την ακόλουθη ρίζα :

$$NH_4^+ + 1.5\ O_2 \rightarrow 2\ H + H_2O + NO_2^- + \text{ενέργεια}$$

Στη συνέχεια ,τα βακτήρια του γένους Nitrobacter μετατρέπουν τη νιτρώδη ρίζα σε νιτρική :

$$NO_2^- + 0.5\,O_2 \rightarrow NO_3^- + \text{ενέργεια}$$

Άτομα αζώτου N που παράγονται από την αμμωνιακή ρίζα NH_4^+ και από τη νιτρική ρίζα NO_3^- επιστρέφουν στην ατμόσφαιρα ως αέριο άζωτο N (N_2 ή N_2O) μέσω εξάτμισης και απονιτροποίησης [3].

Το φαινόμενο της βιολογικής μετατροπής της αμμωνίας σε νιτρικά αποτελεί σημαντική φάση του κύκλου του αζώτου αλλά και αξιόλογο παράγοντα ρύπανσης των υδατικών αποδεκτών. Μια επίπτωση της ρύπανσης είναι η αποξυγόνωση του νερού εξαιτίας της αερόβιας οξείδωσης [3].

3.4.4 Απονιτροποίηση (Denitrification)

Η απονιτροποίηση είναι γενικά μια μικροβιακά ελεγχόμενη διεργασία αναπνοής στην οποία λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της αναγωγής των νιτρικών σε N_2 και N_2O κατά την αναερόβια οξείδωση της οργανικής ύλης από επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς. Το N_2O ανάγεται σε N_2 με περαιτέρω βακτηριακή δράση ή με φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, καθιστώντας την απονιτροποίηση το τελευταίο μονοπάτι για να κλείσει ο κύκλος του αζώτου με επιστροφή του N_2 στην ατμόσφαιρα. Τα οξείδια του αζώτου λειτουργούν ως τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (TEAs Terminal Electron Acceptors). Τουλάχιστον 14 είδη απονιτροποιώντων βακτηρίων έχουν αναγνωρισθεί και είναι παρόντα σε αφθονία σε χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον κατά τη διάρκεια της διεργασίας της απονιτροποίησης [35]. Χωρίς την απονιτροποίηση όλο το άζωτο της ατμόσφαιρας θα είχε – μέσα στη μακρά ιστορία του Γαλάζιου Πλανήτη – δεσμευτεί στη ξηρά και στη θάλασσα με τη μορφή νιτρικών [31].

Η μικροβιακά ελεγχόμενη απονιτροποίηση αντιπροσωπεύεται από μια έκφραση κινητικής Michaelis-Menten απλού υποστρώματος , η οποία λαμβάνει υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας, την επίδραση της υγρασίας του εδάφους και τον παράγοντα της διαθεσιμότητας απονιτροποιώντων βακτηρίων. Η μικροβιακή ανάπτυξη και αναπνοή επίσης μοντελοποιείται με την κινητική Michaelis-Menten υπό τη συνεργιστική δράση της θερμοκρασίας, της περιεχόμενης υγρασίας, της συγκέντρωσης βιομάζας και της διαθεσιμότητας θρεπτικών [35].

Η πρόσληψη αμμωνιακών και νιτρικής ρίζας (NH_4^+ και NO_3^-)από τις ρίζες των φυτών είναι συνάρτηση του περιεχομένου του εδάφους σε νερό, σε θρεπτικά και του ρυθμού καταστροφής των θρεπτικών στο έδαφος. Επιπλέον, οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται συγκεκριμένοι στη ριζόσφαιρα επηρεάζουν άμεσα τους ρυθμούς πρόσληψης. Παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις όσον αφορά τους ρυθμούς πρόσληψης μεταξύ των ριζών NH_4^+ και NO_3^- με αμμωνιακή ρίζα να προσλαμβάνεται ταχύτερα από τα δέντρα [32].

Ένα ακόμα μονοπάτι, όπου η νιτρική ρίζα NO_3^- αφομοιωτικά μειώνεται προς αμμώνιο NH_4^+ είναι η αφομοιωτική απονιτροποίηση (dissimilatory denitrification). Παρόλα αυτά ,αυτή διεργασία απαιτεί περίσσεια οργανικού άνθρακα ως πηγή ενέργειας. Η απονιτροποίηση δύναται επίσης να είναι μια καταλυόμενη μη ενζυματική χημική αντίδραση, η οποία οδηγεί στην παραγωγή αερίου αζώτου N_2 υπό πλήρως αερόβιες και αβιοτικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1 Δειγματοληψία

Το υπό μελέτη ίζημα πάρθηκε από τον ποταμό Ευρώτα και συγκεκριμένα από τη θέση Σκούρα στις αρχές Οκτωβρίου 2006. Παρακάτω παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του ιζήματος, όπως επίσης και η πειραματική διαδικασία για την εκτίμηση των επιπτώσεων του κατσίγαρου που αποτίθεται στα ιζήματα του ποταμού Ευρώτα, ως δευτερογενής πηγή ρύπανσης οργανικού φορτίου.

4.2 Προσδιορισμός Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών του Ιζήματος

4.2.1 Φυσικά Χαρακτηριστικά Ιζήματος

Για το φυσικό χαρακτηρισμό του ιζήματος του ποταμού Ευρώτα στην περιοχή Σκούρα μετρήθηκαν στο εργαστήριο «Υδρογεωχημικης Μηχανικής και Αποκατάστασης εδαφών» οι ακόλουθες παράμετροι:

- Υγρασία
- Πυκνότητα επί ξηρού
- Πορώδες
- Κοκκομετρία

Όλες οι προαναφερθέντες παράμετροι μετρήθηκαν σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρατίθεται στο Παράρτημα Ι.

4.2.2 Χημικά Χαρακτηριστικά του Ιζήματος

Για το χημικό χαρακτηρισμό του ιζήματος μετρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Χημική σύσταση (μέταλλα - ιχνοστοιχεία) (XRF)
- Ολικό Kjeldahl άζωτο TKN (Nessler Method,8075)
- Οργανικός άνθρακας (Walkley Black Method)
- Ενεργός οξύτητα (pH)

Τα μέταλλα - ιχνοστοιχεία προσδιορίστηκαν με την χρήση εξοπλισμού (φασματόμετρο ακτίνων-Χ τύπου Siemens SRS303) του Εργαστηρίου «Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας» του Τμήματος των Μηχανικών Ορυκτών πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Σημειώνεται ότι η μέτρηση του οργανικού αζώτου με τη διαδικασία χώνευσης υγρών δειγμάτων για μέτρηση TKN έγινε με το όργανο DR/2010. Με τη μέθοδο αυτή υπολογίστηκε το ολικό οργανικό άζωτο που υπάρχει στο ίζημα μας. Για να υπολογίσουμε την τελική τιμή του TKN χρησιμοποιούμε τον τύπο:

ppm TKN = $\frac{75 \times A}{B \times C}$, όπου

ppm: mg/kg για στερεό δείγμα

A: η συγκέντρωση που μετρήθηκε από το φασματοφωτόμετρο (mg/L)

B: ποσότητα δείγματος για χώνευση (mL ή g εφόσον πρόκειται για στερεό)

C: όγκος ανάλυσης χωνευμένου δείγματος (mL)

Ακόμη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Walkey –Black, μια τεχνική υγρής καύσης, για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα του ιζήματος. Το δείγμα οξειδώνεται με διχρωμικό κάλιο και πυκνό θειικό οξύ (αναλογία 1:2). Μετά από 30 λεπτά η αντίδραση σταματά με την προσθήκη νερού. Το υπόλοιπο διχρωμικό κάλιο τιτλοδοτείται με θειικό σίδηρο. Η οργανική ουσία του εδάφους υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τη διαφορά μεταξύ του συνολικού όγκου του προστιθέμενου διχρωμικού άλατος και του όγκου που τιτλοδοτείται μετά από την αντίδραση. Με ένα τυφλό δείγμα βαθμονομείται ο θεϊκός σίδηρος. Θεωρείται ότι με τη μέθοδο αυτή οξειδώνεται περίπου το 70 % του οργανικού άνθρακα, οπότε και χρησιμοποιείται ένας συντελεστής διόρθωσης (1.334).

Ο υπολογισμός γίνεται με τους παρακάτω τύπους:

% εύκολα οξειδώσιμος οργανικός άνθρακας = (1-S/B)*10*0,3/Wt

% ολικός οργανικός άνθρακας = 1.334 % εύκολα οξειδώσιμος οργανικός άνθρακας

όπου,

B = μέσος όγκος του θειικού σιδήρου που απαιτείται για να τιτλοδοτήσει το τυφλό δείγμα, σε mL.

S = όγκος του θειικού σιδήρου που απαιτείται για να τιτλοδοτήσει το δείγμα, σε mL.

Wt = βάρος του ξηρού χώματος σε g.

4.3 Σχεδιασμός Πειραμάτων Εκχύλισης

Η ικανότητα εκχύλισης των ιζημάτων μελετήθηκε με κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (20 °C). Τα πειράματα έγιναν με διπλά δείγματα για κάθε ανάλυση, ώστε να υπολογιστεί η τυπική απόκλιση και να υπάρχει μεγαλύτερη αξιοπιστία στα αποτελέσματα ώστε να πραγματοποιηθεί ο απαραίτητος έλεγχος αξιοπιστίας, σύμφωνα με τα κριτήρια της EPA. Πιο συγκεκριμένα, για τον έλεγχο αξιοπιστίας γινόταν βαθμονόμηση των οργάνων που χρησιμοποιούνταν μια φορά τη μέρα. Τα πρότυπα βαθμονόμησης προετοιμάζονταν με σταδιακή αραίωση ενός πρότυπου διαλύματος κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Επιπρόσθετα, για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας, στην αρχή της ανάλυσης και μέτρησης των δειγμάτων, πριν από οποιοδήποτε άλλο δείγμα, αναλυόταν ένα τυφλό δείγμα για την αρχική βαθμονόμηση αλλά και για επαλήθευση της βαθμονόμησης. Τέλος, σημειώνεται ότι πραγματοποιήθηκαν πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης, για τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν.

Συνολικά έλαβαν χώρα 3 πειράματα εκχύλισης τα οποία περιγράφονται παρακάτω:

4.3.1 Πρώτο πείραμα εκχύλισης

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής:

- Ζύγιση 5 g ξηραμένου δείγματος (ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του ιζήματος ξηραίνεται σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του) και τοποθέτησή του σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL.
- Συμπλήρωση των πλαστικών φιαλιδίων με 100 mL διαλύματος που αντιπροσωπεύει το συνθετικό νερό του ποταμού Ευρώτα στη θέση Σκούρα.

Η χημική σύνθεση του συνθετικού νερού παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1. Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του συνθετικού νερού ήταν τα KCl, CaF2, MgSO4*7H2O, και NaHCO3. Η ρύθμιση του pH στην τιμή 7.71 έγινε με προσθήκη HCl 1.2 M. Η ιοντική ισχύς του διαλύματός ήταν ίση με 0,01 M. Η χημεία του νερού της περιοχής Σκούρας καθώς και οι συγκεντρώσεις των αλάτων παρατίθενται στο Παράρτημα ΙΙ .

Πίνακας 4.1 Χημική σύνθεση του συνθετικού νερού του ποταμού Ευρώτα στην περιοχή Σκούρα.

Κύρια ιόντα/κατιόντα	Συγκέντρωση, mM
Ca^{++}	2,545
Mg^{++}	0,893
Na^{+}	2,522
K^{+}	0,056
$HCO3^{-}$	2,522
SO_4^{--}	0,893
Cl^{-}	0,569

- Επώαση των φιαλιδίων σε θάλαμο στους 20 °C και ανάδευση τους στις 200 στροφές ανά λεπτό, για 8 ημέρες.
- Ανά τακτά χρονικά διαστήματα συλλογή δυο πανομοιότυπων πλαστικών φιαλιδίων με το δείγμα και το ίδιο εκχειλιστικό μέσο. Τα δείγματα συλλέγονταν στις τρεις πρώτες ημέρες ανά διάστημα 12 ωρών και εν συνεχεία σε διάστημα 24 ωρών.
- Τοποθέτηση υπερκείμενου υγρού στη φυγόκεντρο για καθίζηση ιζήματος και διευκόλυνση της διήθησης.
- Διήθηση του υπερκείμενου υγρού με τη χρήση φίλτρου των 0.45 μm .
- Ανάλυση του διηθήματος με τη χρήση φασματοφωτόμετρου Hack 2010 για ολικό οργανικό άνθρακα (Direct Method Patent Pending, 10129), Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD Reactor Digestion Method), αμμωνιακό άζωτο (NH3-N, Salicylicate Method, 10023), νιτρικό άζωτο (NO3-N, Cadmium Reduction Method, 8039), νιτρώδες άζωτο

(NO_2-N, Diazotization Method, 8507), ολικό άζωτο (TNT Persulfate Digestion Method, 10071) και φαινόλες (Folin Ciocalteu). Οι μέθοδοι αυτοί περιγράφονται στην Παράγραφο 4.4.

4.3.2 Δεύτερο πείραμα εκχύλισης

Το δεύτερο πείραμα εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με την ίδια πειραματική διαδικασία. Η διάρκεια επώασης επιμηκύνθηκε από 8 σε 68 ημέρες. Επίσης επιλέχθηκε ο λόγος ιζήματος/υγρού να είναι 1/40. Έτσι τοποθετήθηκαν στα πλαστικά φιαλίδια 2,5 g ξηραμένου ιζήματος και συμπληρώθηκαν τα υπόλοιπα 2,5 g με άμμο διαμέτρου κόκκων 0.5-2 mm. Η χημεία του διαλύματος παρέμεινε η ίδια. Το διήθημα αναλύθηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου Hack 2010 για ολικό οργανικό άνθρακα (Direct Method Patent Pending, 10129), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD Reactor Digestion Method), αμμωνιακό άζωτο (NH_3-N, Salicylicate Method, 10023), νιτρικό άζωτο (NO_3-N, Cadmium Reduction Method, 8039), νιτρώδες άζωτο (NO_2-N, Diazotization Method, 8507), ολικό άζωτο (TNT Persulfate Digestion Method, 10071) και φαινόλες (Folin Ciocalteu).

4.3.3 Τρίτο πείραμα εκχύλισης

Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε παράλληλα με το δεύτερο πείραμα. Η συνολική διάρκεια είναι η ίδια καθώς και η ποσότητα ιζήματος και άμμου που τοποθετείται για εκχύλιση. Η μόνη διαφορά είναι ότι σε αυτό το πείραμα προστέθηκε διάλυμα οξικού νατρίου ($C_2H_3NaO_2$ – $3H_2O$), συγκέντρωσης 0.0567 g/L. Με την προσθήκη οξέως ενισχύουμε το σύστημα μας με άνθρακα. Την ποσότητα αυτή την επιλέξαμε γιατί θέλαμε να προσθέσουμε 10 mg/L άνθρακα. Το διήθημα αναλύθηκε για τις ίδιες παραμέτρους όπως και στα δύο προηγούμενα πειράματα.

4.3.4 Βοηθητικά πειράματα και αναλύσεις

Έγιναν μετρήσεις για τις πρώτες τέσσερις ημέρες του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής, χρησιμοποιώντας τα όργανα Orion 9107 pH και ORP meter καθώς και Orion 081010 DO meter. Το σύντομο αυτό πείραμα έγινε για να δούμε την οξειδοαναγωγική ικανότητα του δείγματος καθώς και τα επίπεδα του διαλυμένου οξυγόνου που υπάρχουν.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ένα βραχυπρόθεσμο κινητικό πείραμα διάρκειας 7 ημερών με 2,5 g άμμου και το ίδιο εκχειλιστικό μέσο. Το πείραμα αυτό έγινε για να πιστοποιηθεί ότι δεν υπάρχει επιρροή της άμμου στα αποτελέσματα των δύο παραπάνω πειραμάτων. Τα αποτελέσματα από αυτό το σύντομο πείραμα παραθέτονται στο Παράρτημα ΙΙ.

Επίσης μετρήθηκαν οι ολικές φαινόλες στο έδαφος κάνοντας εκχύλιση σε συσκευή Soxlet. Στη συσκευή αυτή τοποθετείται το δείγμα μέσα σε ένα φίλτρο και διαδοχικά περνάει ο διαλύτης (διχλωρομεθάνιο) σε πολλούς κύκλους (έξι κύκλους την ώρα). Στη συνέχεια μετά από ένα 24ωρο συλλέγεται το εκχύλισμα με το διχλωρομεθάνιο το οποίο εξατμίζεται. Κατόπιν τοποθετείται το συμπύκνωμα σε στήλη διαχωρισμού όπου ρίχνεται διαλύτης (ακετόνη για το λόγο ότι είναι πιο πολική και εκχυλίζει τις φαινόλες) ώστε να πάρουμε από το συμπύκνωμα τις φαινόλες που υπάρχουν. Στη συνέχεια μετριούνται τα διαφορετικά κλάσματα με τη συνήθη μέθοδο απορρόφησης (μέθοδος Folin Ciocalteu). Τέλος προστίθενται οι φαινόλες που βρέθηκαν σε όλα τα κλάσματα για το κάθε δείγμα.

4.4 Περιγραφή πρότυπων μεθόδων

Παρακάτω περιγράφονται εν συντομία οι πρότυπες μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων

Ολικός οργανικός άνθρακας, TOC

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) προσδιορίστηκε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο. Η μέθοδος 10129, για νερό, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων (C) από 0-20 mg/L (TOC ,LR) και η μέθοδος 10128, για νερό, απόβλητα και θαλασσινό νερό συγκεντρώσεων (C) από 20-700 mg/L (TOC, HR). Το TOC καθορίζεται αρχικά αναδεύοντας το δείγμα υπό ελαφρώς όξυνες συνθήκες για την απομάκρυνση του μη οργανικού άνθρακα. Έπειτα το προετοιμασμένο δείγμα προστίθεται σε δοκιμαστικά φιαλίδια μαζί με τα αντιδραστήρια και μια αμπούλα και χωνεύεται στους 105 °C για 2 ώρες. Στο εξωτερικό φιαλίδιο ο οργανικός άνθρακας του δείγματος χωνεύεται από υπερθειϊκό και οξύ για τη δημιουργία CO_2. κατά τη διάρκεια της χώνευσης το CO_2 διαχέεται σε ένα πεχαμετρικό αντιδραστήριο στην εσωτερική αμπούλα. Η απορρόφηση CO_2 από το αντιδραστήριο δημιουργεί ανθρακικό οξύ. Το ανθρακικό οξύ αλλάζει το pH του δείκτη ο οποίος με τη σειρά του αλλάζει χρώμα. Το πόσο αλλάζει το χρώμα σχετίζεται με την αρχική ποσότητα άνθρακα στο δείγμα. Η μέγιστη απορρόφηση πραγματοποιείται στα 600 nm. Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα. Στην περίπτωση αυτή το τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται για το μηδενισμό του οργάνου. Ενδεικτικά στο Παράρτημα ΙΙ παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης. Το όριο ανίχνευσης της πρώτης μεθόδου είναι τα 0.3 mg/L C ενώ της δεύτερης είναι 4 mg/L C.

Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, COD

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) προσδιορίστηκε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 8000, για νερά, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων COD από 0-150 mg/L. Κατά την διαδικασία, το δείγμα θερμαίνεται για 2 ώρες με ένα ισχυρό οξειδωτικό, το διχρωμικό ποτάσιο. Τα οξειδωτικά συστατικά αντιδρούν μειώνοντας το διχρωμικό ιόν ($Cr_2O_7^{2-}$) σε πράσινο χρωμικό ιόν. Η μέγιστη απορρόφηση είναι στα 620 nm (Hach). Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα. Στην περίπτωση αυτή το τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται για το μηδενισμό του οργάνου. Ενδεικτικά στο Παράρτημα ΙΙ παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης. Το όριο ανίχνευσης είναι 3.65 mg/L COD.

Αμμωνιακό άζωτο, NH3-N

Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10023, για νερό, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων NH_3-N από 0-2,5 mg/L (NITROGEN AMMONIA, LR). Η μέθοδος βασίζεται την ανάλυσή τους στην αντίδραση των ιόντων της αμμωνίας με το χλώριο για το σχηματισμό μονοχλωραμίνης. Η μονοχλωραμίνη στη συνέχεια αντιδρά με σαλικυλικό οξύ και παράγεται 5-αμινοσαλικυλικό, το οποίο παρουσία καταλύτη νιτροκυανιδίου οξειδώνεται σχηματίζοντας ένα μπλε σύμπλοκο. Το μπλε χρώμα αναμειγνύεται με το κίτρινο χρώμα από την περίσσεια του αντιδραστηρίου που βρίσκεται στο διάλυμα και τελικά προκύπτει ένα πράσινο διάλυμα. Η μέγιστη απορρόφηση εμφανίζεται στα 655 nm(Hach). Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα. Στην περίπτωση αυτή το τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται για το μηδενισμό του οργάνου. Ενδεικτικά στο Παράρτημα II παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης. Το όριο ανίχνευσης είναι 25 μg/L NH3-N.

Νιτρικό άζωτο, NO3-N

Το νιτρικό άζωτο προσδιορίστηκε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 10020 για νερά και απόβλητα, για εύρος συγκεντρώσεων NO_3-N από 0-30 mg/L (NITRATE, HR). Η ανάλυση βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ιόντων με ένα χρωμοτροπικό οξύ κάτω από εξαιρετικά όξινες συνθήκες, όπου προκύπτει ένα κίτρινο προϊόν με μέγιστη απορρόφηση στα 410 nm. Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα. Ενδεικτικά στο Παράρτημα II παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα 267 μg/L NO_3-N. .

Νιτρώδες άζωτο, NO2-N

Ο προσδιορισμός του νιτρώδους αζώτου έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 8507, για νερά, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων NO_2-N από 0-0,500 mg/L (NITRITE LR). Η ανάλυση βασίζεται στην αντίδραση των νιτρωδών ιόντων του δείγματος με ένα σουλφανιλικό οξύ για το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου diazonium άλατος. Το άλας αυτό στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με χρωμοτροπικό οξύ και παράγεται ένα ροζ σύμπλοκο, το οποίο είναι ευθέως ανάλογο με την ποσότητα των νιτρωδών στο διάλυμα. Η απορρόφηση πραγματοποιείται στα 507 nm (Hach). Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα. Ενδεικτικά στο Παράρτημα ΙΙ παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα 4 μg/L NO_2-N.

Ολικό άζωτο, Total-N

Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 10071, για νερά, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων N από 0-25 mg/L. Κατά τη διαδικασία μια αλκαλική χώνεψη με υπερθειϊκό μεταβάλλει όλες τις μορφές αζώτου σε νιτρικά. Προσθέτεται μεταδιθειώδες νάτριο μετά την χώνεψη για να εξαφανίσει τις προσμίξεις οξειδίων αλογόνων. Στην συνέχεια τα νιτρικά αντιδρούν με χλωρομοτροπικό οξύ υπό ισχυρές όξινες συνθήκες, ώστε να δημιουργήσουν ένα κίτρινο σύμπλεγμα. Η μέγιστη απορρόφηση πραγματοποιείται στα 410 nm (Hach). Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα. Στην περίπτωση αυτή το τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται για το μηδενισμό του οργάνου. Ενδεικτικά στο Παράρτημα ΙΙ παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης.

Φαινόλες

Η μέτρηση των φαινολών γίνεται σύμφωνα με γνωστή μέθοδο Folin Ciocalteu. Κατά τη μέθοδο αυτή παρασκευάζεται διάλυμα γαλλικού οξέος και ανθρακικού νατρίου.

Διάλυμα γαλλικού οξέος: Σε μια ογκομετρική φιάλη των 100 mL διαλύονται 0,5 g ξηρού γαλλικού οξέος σε 10 mL αιθανόλη και συμπληρώνονται μέχρι τελικού όγκου 100mL.

<u>*Διάλυμα ανθρακικού νατρίου*</u>: Διαλύονται 200 g άνυδρου ανθρακικού νατρίου σε 800 mL νερού και βράζονται. Αφού αφεθούν να ψυχθούν, προστίθενται μερικοί ακόμη κρύσταλλοι ανθρακικού νατρίου. Ύστερα από 24 ώρες γίνεται φιλτράρισμα και προστίθεται νερό μέχρι το 1 L.

Εφόσον έχουν προετοιμαστεί κατάλληλα τα δείγματα, δημιουργείται μια καμπύλη βαθμονόμησης. Ο όγκος του δείγματος που χρησιμοποιείται είναι 1.6 mL. Στη συνέχεια στο δείγμα προστίθενται 100 μL από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu και ακολουθεί καλή ανάμιξη. Αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα μεταξύ 30 δευτερολέπτων με 8 λεπτά προστίθενται 300 μL διαλύματος ανθρακικού νατρίου. Στη συνέχεια γίνεται ανάμιξη και τα διαλύματα μένουν για 2 ώρες στους 20 ^{o}C απουσία φωτός. Τέλος, οι μετρήσεις της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονται με φασματοφωτόμετρο (UV mini 1240 της εταιρείας Shimadzu) έναντι τυφλού δείγματος στα 765 nm. Ενδεικτικά στο Παράρτημα ΙΙ παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα 0.0402 mg/L φαινόλες.

4.5 Όργανα μέτρησης

4.5.1 Πεχάμετρο

Όλες οι μετρήσεις του pH έγιναν με φορητό πεχάμετρο της εταιρίας Orion 9107 pH και ORP meter.

Εικόνα 4.1 Φορητό pH/mV/ORP/Temperature Meter, 9107 Orion μοντέλο 250A.

4.5.2 Αναδευτήρας

Τα πειράματα τύπου batch πραγματοποιήθηκαν στον αναδευτήρα στις 200 στροφές το λεπτό σε θερμοκρασία δωματίου.

Εικόνα 4.2 Αναδευτήρας.

4.5.3 Ζυγαριά

Για τη μέτρηση όλων των απαραίτητων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων για τη δημιουργία των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η ψηφιακή ζυγαριά ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:

Εικόνα 4.3 Ψηφιακή Ζυγαριά Ακριβείας.

4.5.4 Φασματοφωτόμετρο

Για την ανάλυση του διηθήματος για τα στοιχεία που μετρήθηκαν χρησιμοποιήθηκε φασματοφοτόμετρο DR/2010 της εταιρείας HACH.

Εικόνα 4.4 Φασματοφωτόμετρο DR/2010 της εταιρίας HACH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

5ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Φυσικοχημικός Προσδιορισμός

- **Υγρασία, πυκνότητα, πορώδες και pH του ιζήματος**

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας χρησιμοποιείται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του υλικού το οποίο ξηραίνεται στους 110 °C σε φούρνο έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του (πρακτικά για 12 ώρες). Η απώλεια μάζας του δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση. Η υγρασία του ιζήματος εκτιμήθηκε ότι ήταν 43%. Το πορώδες υπολογίστηκε ότι ήταν 46% και η ξηρή πυκνότητα 90.87% Το pH του υπό μελέτη ιζήματος προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο που παρατίθεται στο παράρτημα I για καρστικά ιζήματα στην τιμή 7.31. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνολικά στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας. 5.1 Συνολικά αποτελέσματα της υγρασίας, πυκνότητας, του πορώδους και pH του ιζήματος.

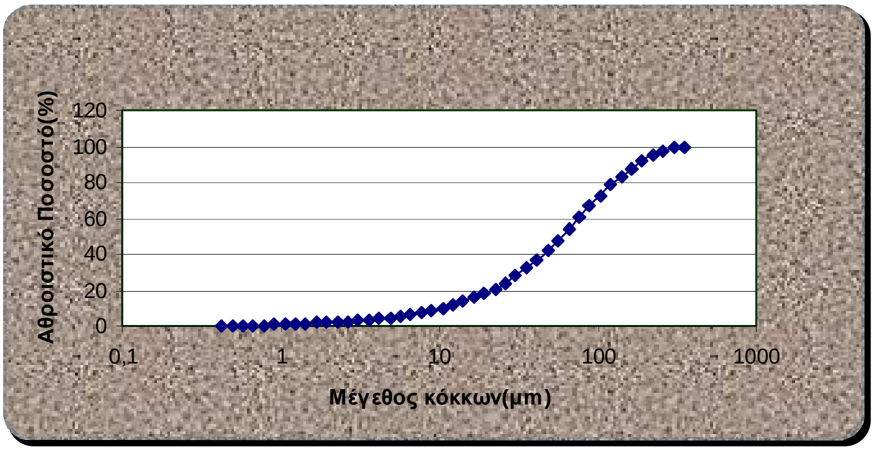
Παράμετρος	**Τιμή**
Υγρασία, %	43
Ξηρή Πυκνότητα, Kg/m^3	908.7
Πορώδες, %	46
pH	7.31

- **Κοκκομετρία**

Η κοκκομετρική ανάλυση για τα εδάφη πραγματοποιήθηκε σύστημα Διαθλαστικών Ακτινών Λέιζερ (Laser Diffraction), καθώς το ίζημα ήταν πολύ λεπτόκοκκο. Η κατανομή του λεπτόκοκκου κλάσματος που προκύπτει με το Laser αφενός είναι κατανομή κατ' όγκο και αντιπροσωπεύει την διάμετρο σφαίρας ισοδύναμου όγκου με τον υπό μέτρηση κόκκο. Ο χαρακτηρισμός του ιζήματος έγινε με βάση τις αθροιστικές κοκκομετρικές καμπύλες και το τρίγωνο ταξινόμησης εδαφών (USDA Soil Textural Triangle).

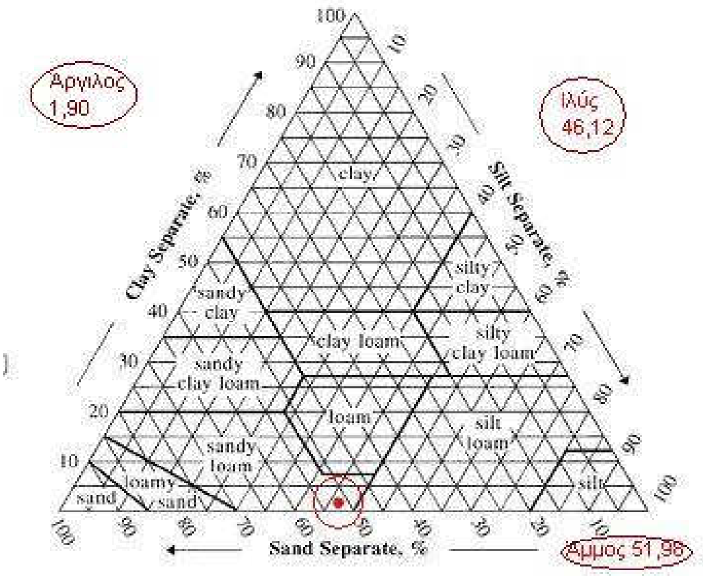
Χαρακτηρισμός με βάση τις αθροιστικές κοκκομετρικές καμπύλες: Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη που προέκυψε για το υπό μελέτη ίζημα. Παρατηρείται ότι η καμπύλη αποκλίνει της κανονικής σιγμοειδούς καμπύλης και παρουσιάζει απότομη μετάβαση από τα λεπτόκοκκα στα αδρόκοκκα κλάσματα. Ακόμη, τα λεπτόκοκκα κλάσματα παρουσιάζουν ομοιομορφία, ενώ τα αδρόκοκκα κλάσματα δεν παρουσιάζουν μεγάλη ομοιομορφία. Τέλος, το ίζημα συνολικά χαρακτηρίζεται ανομοιόμορφο (Συντελεστής ομοιομορφίας, U = 7.28). d_{50} = 59.25 μm

Χαρακτηρισμός: αμμοειδής αργιλώδης ιλύς



Διάγραμμα 5.1 Κοκκομετρική αθροιστική καμπύλη ιζήματος Σκούρας.

Χαρακτηρισμός του ιζήματος με βάση το τρίγωνο ταξινόμησης εδαφών (USDA Soil Textural Triangle): Το ίζημα χαρακτηρίζεται ως αμμώδης πηλός (sandy loam)(Σχήμα 5.1). Πιο συγκεκριμένα η κοκκομετρική του σύσταση του ιζήματος είναι είναι άργιλος (clay, <0,002 mm), 1.90 %, ιλύς (silt, 0.002<d<0.063 mm), 46.12 %, και άμμος (sand, 0.063<d<2 mm), 51.98 %



Σχήμα 5.1 Τρίγωνο Ταξινόμησης εδαφών για το ίζημα της Σκούρας.

- **Μέταλλα - ιχνοστοιχεία (XRF), ολικό kjeldahl άζωτο και ολικός άνθρακας (Walkley Black Method)**

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στους Πίνακες 5.2 και 5.3.

Πίνακας 5.2 Προσδιορισμός Μετάλλων και Ιχνοστοιχείων και ολικού άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου (%).

Αποτελέσματα μεθόδου XRF	
Na_2O	0.00
MgO	0.700
K_2O	1.065
CaO	7.847
TiO_2	0.374
MnO	0.048
Fe_2O_3	3.332
Al_2O_3	9.535
SiO_2	60.817
P_2O_5	0.353
Sum	84.070
LOI	15.971

*Το μηδέν στο Νάτριο σημαίνει κάτω από το όριο ανίχνευσης περίπου 1,5%

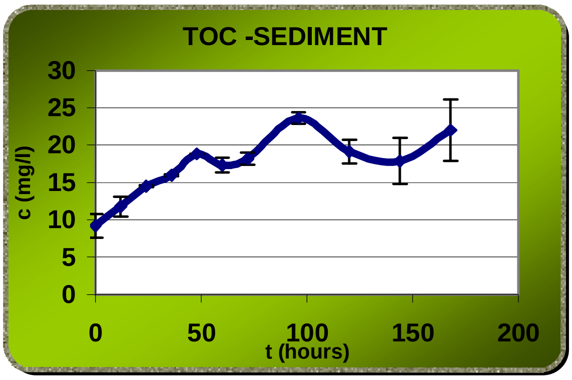
Πίνακας 5.3 Προσδιορισμός ολικού kjeldahl αζώτου και οργανικού άνθρακα

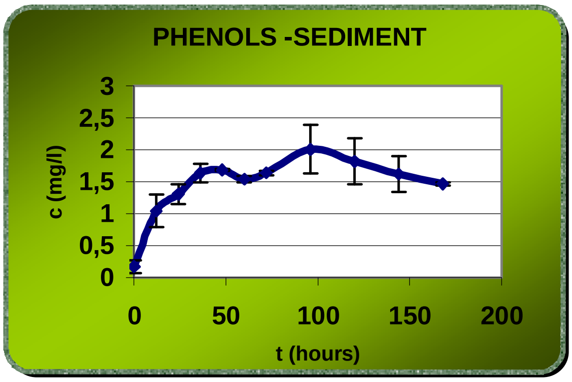
	mg/kg
N	1712.08
C	12931 ± 1638

5.2 Αποτελέσματα του πρώτου πειράματος εκχύλισης.

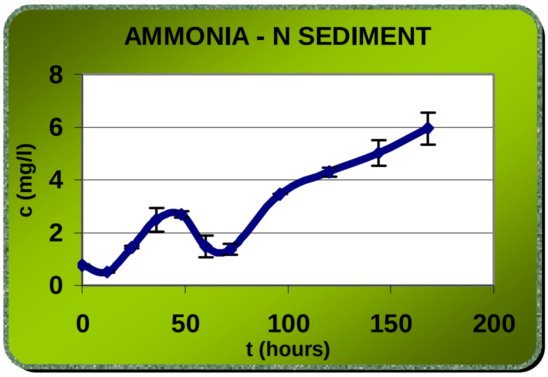
Το πείραμα αυτό είναι ένα βραχυπρόθεσμο κινητικό πείραμα εκχύλισης, 8 ημερών. Ο λόγος ιζήματος/υγρού είναι 1/20. Στα Διαγράμματα 5.2 έως 5.8 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι εκχυλίσιμες από το υπό μελέτη ίζημα, συγκεντρώσεις σε ολικό οργανικό άνθρακα, φαινόλες, αμμωνιακό άζωτο, νιτρικό άζωτο, νιτρώδες άζωτο, ολικό άζωτο και χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο φαινόλες αντίστοιχα, όπως προέκυψαν από το πρώτο πείραμα εκχύλισης. Τέλος, στο Διάγραμμα 5.9 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια του πειράματος.

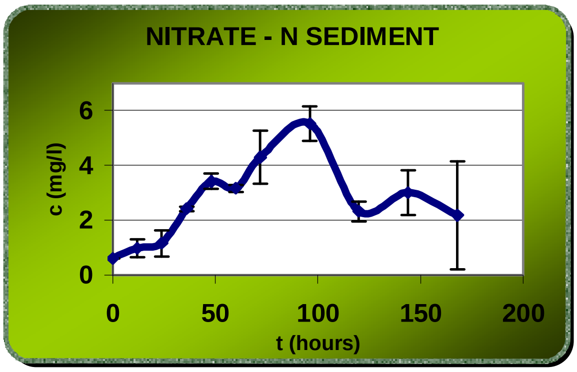
Σύμφωνα με τα παρακάτω διαγράμματα μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα. Παρατηρείται ότι η εκχύλιση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) παρουσιάζει αυξητική τάση της τάξης του 120% για τις 8 πρώτες μέρες. Η συγκέντρωση των φαινολών που εκχειλίζονται από το ίζημα αυξάνεται μέχρι την τέταρτη ημέρα (96 ώρες) και εν συνεχεία έχει μια μικρή πτώση. Παρόμοια συμπεριφορά υπάρχει και στη συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Στην αρχή η συγκέντρωση παρουσιάζει αύξηση μέχρι την τρίτη ημέρα (62 ώρες) και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Όσο αφορά στην εκχύλιση των αμμωνιακών και των νιτρικών ιόντων παρατηρώντας τα γραφήματα βλέπουμε ότι και τα αμμωνιακά και τα νιτρικά ιόντα εκχειλίζονται με αυξητικό ρυθμό τις πρώτες τέσσερις ημέρες. Στη συνέχεια υπάρχει μία πτώση στα νιτρικά, ενώ η αμμωνία συνεχίζει να αυξάνεται. Το ολικό άζωτο αρχικά αυξάνεται και εν συνεχεία σταθεροποιείται. Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από τις αναλύσεις του δείγματός μας για νιτρώδη ιόντα δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι πολύ μικρές με αποτέλεσμα να μην δημιουργούν λόγο περαιτέρω εξέτασης και ανάλυσης. Παρ' όλα αυτά η διάρκεια του πειράματος ήταν πολύ μικρή και για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε το δεύτερο πείραμα διάρκειας 68 ημερών.



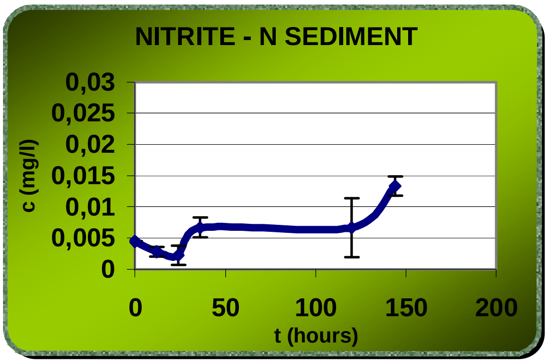


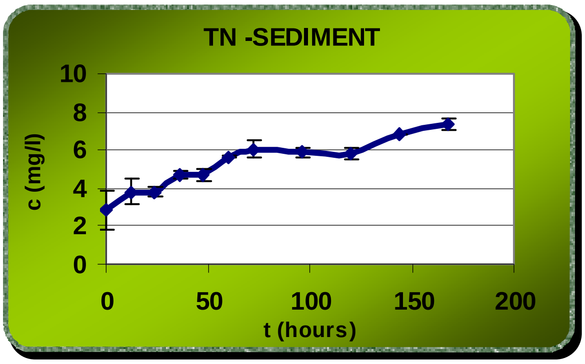
Διάγραμμα 5.2-5.3 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση οργανικού άνθρακα (TOC) και φαινολών (phenols) κατά τη διάρκεια του πρώτου πειράματος εκχύλισης.



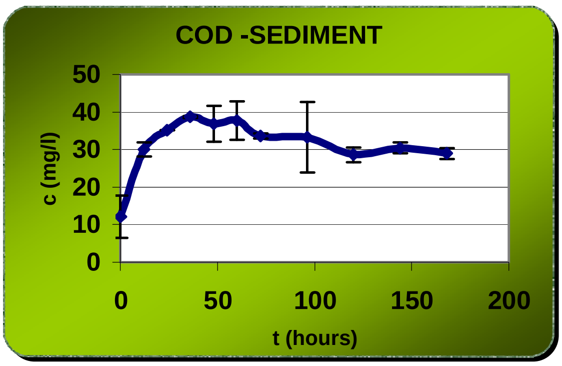


Διάγραμμα 5.4-5.5 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (Ammonia-N) και νιτρικού αζώτου (Nitrate-N)κατά τη διάρκεια του πρώτου πειράματος εκχύλισης.

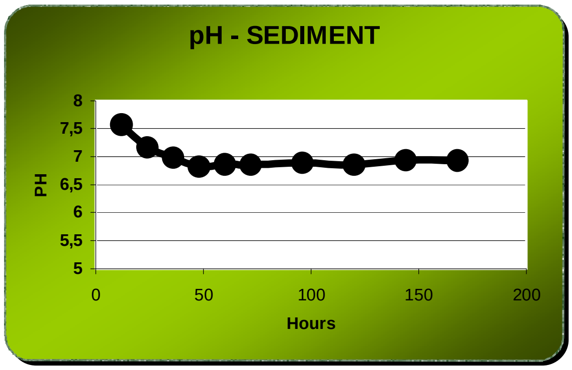




Διάγραμμα 5.6-5.7 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου (Nitrite-N) και ολικού αζώτου(TN) κατά τη διάρκεια του πρώτου πειράματος εκχύλισης.



Διάγραμμα 5.8 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) κατά τη διάρκεια του πρώτου πειράματος εκχύλισης.



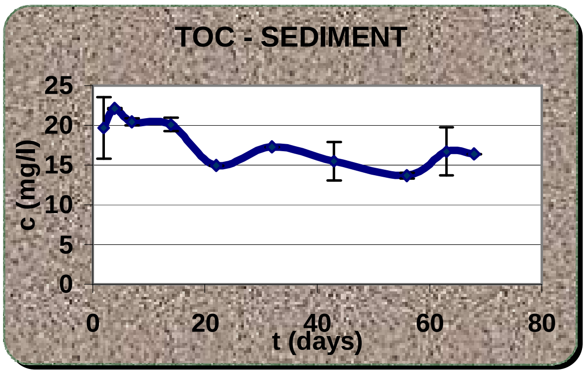
Διάγραμμα 5.9 Διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια του πρώτου πειράματος εκχύλισης.

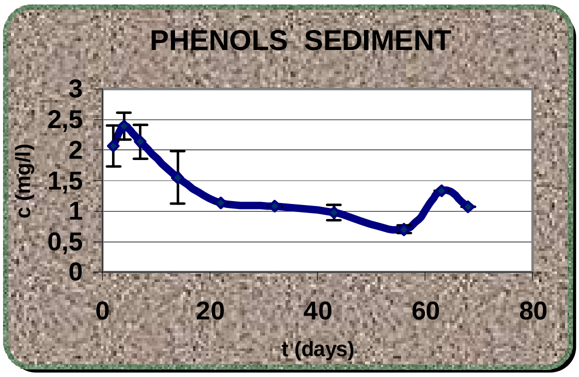
5.3 *Αποτελέσματα του δεύτερου πειράματος εκχύλισης*

Το πείραμα αυτό είναι ένα μακροπρόθεσμο κινητικό πείραμα εκχύλισης, 68 ημερών. Ο λόγος ιζήματος/υγρού είναι 1/40. Σε αυτή την περίπτωση, έχουν προστεθεί σε κάθε μικρό αντιδραστήρα (μπουκαλάκι) και 2.5 g άμμου. Η άμμος που προστέθηκε δεν επηρεάζει καθόλου τα αποτελέσματα, όπως επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα ενός σύντομου κινητικού πειράματος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε μόνο άμμος (τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα ΙΙ). Στα διαγράμματα 5.10 έως 5.15 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι εκχυλίσιμες, από το υπό μελέτη ίζημα, συγκεντρώσεις σε ολικό οργανικό άνθρακα, φαινόλες, αμμωνιακό άζωτο, νιτρικό άζωτο, νιτρώδες άζωτο, ολικό άζωτο και χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο αντίστοιχα, όπως προέκυψαν από το δεύτερο πείραμα εκχύλισης. Τέλος, στο διάγραμμα 5.16 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια του πειράματος.

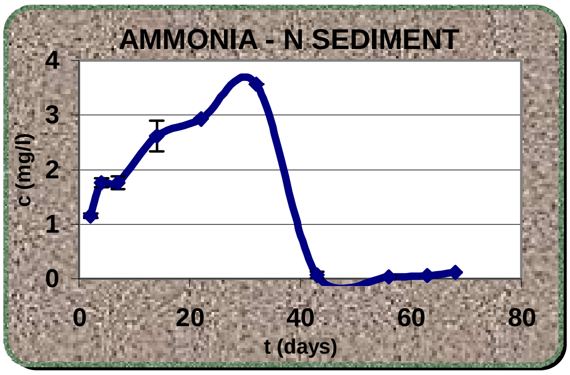
Τα αποτελέσματα του εν λόγω πειράματος, καθώς η διάρκεια του ήταν αρκετά μεγαλύτερη από το πρώτο είναι πιο αντιπροσωπευτικά για την αξιολόγηση των διεργασιών που συμβαίνουν στο ίζημα. Παρατηρείται ότι οι φαινολικές ενώσεις ενώ αρχικά έχουν μία αύξηση τις πρώτες τέσσερις με πέντε ημέρες στη συνέχεια μειώνονται συνεχώς. Παρόμοια συμπεριφορά ακολουθεί και ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) όπου αν και τις πρώτες τέσσερις ημέρες υπάρχει μια μικρή αύξηση, εν συνεχεία υπάρχει μια σχετική μείωση. Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος μειώνεται. Η μείωση των παραπάνω που παρατηρείται δηλώνει αποδόμηση της οργανικής ύλης και του οργανικού φορτίου. Το οργανικό άζωτο με τη διαδικασία της ανοργανοποίησης μετατρέπεται σε αμμωνία. Στη συνέχεια παρατηρείται πτώση του αμμωνιακού αζώτου και απότομη αύξηση των νιτρικών. Η αύξηση αυτή παρουσιάζεται την 32^{η} ημέρα, και πιθανότατα οφείλεται στη διαδικασία της νιτροποίησης και αποτελεί ένδειξη αερόβιων συνθηκών. Τις τελευταίες ημέρες παρατηρείται πτώση των νιτρικών ιόντων το οποίο ίσως να οφείλεται σε απονιτροποίηση που υφίστανται τα νιτρικά. Το ολικό άζωτο παραμένει σταθερό.

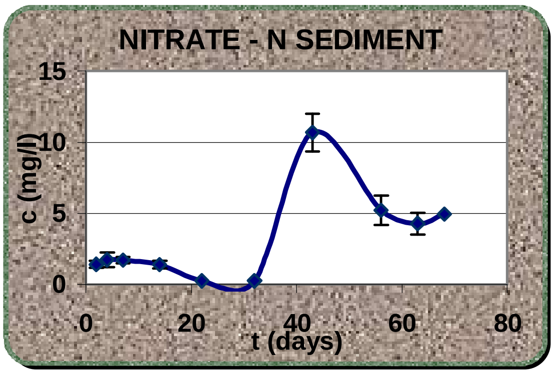
Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε μία συνεχόμενη ροή από την οργανική στην ανόργανη φάση. Το pH παρέμεινε σχετικά σταθερό γύρω στην τιμή 7.1.



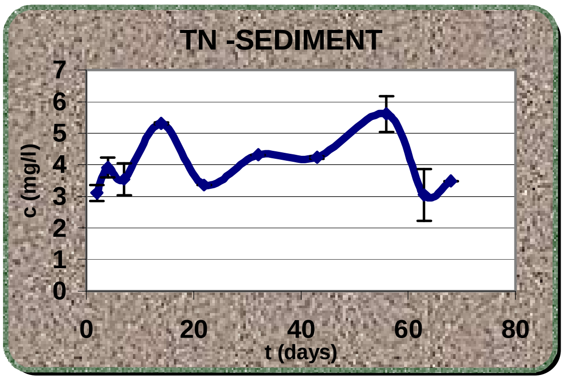


Διάγραμμα 5.10-5.11 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση φαινολών (phenols) και χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος εκχύλισης.

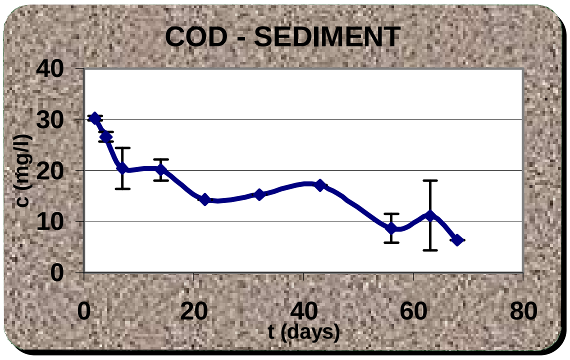




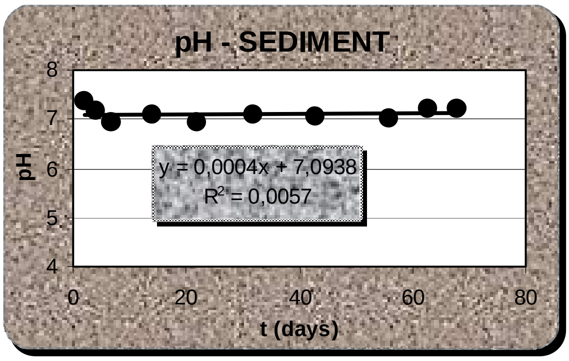
Διάγραμμα 5.12-5.13 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (Ammonia-N) και νιτρικού αζώτου(Nitrate-N) κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος εκχύλισης.



Διάγραμμα 5.14 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση ολικού αζώτου (TN) κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος εκχύλισης.



Διάγραμμα 5.15 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος εκχύλισης.

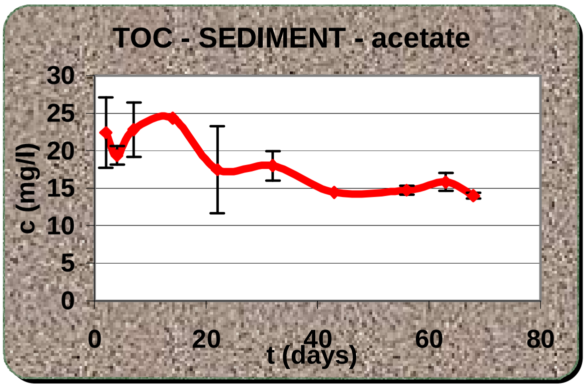


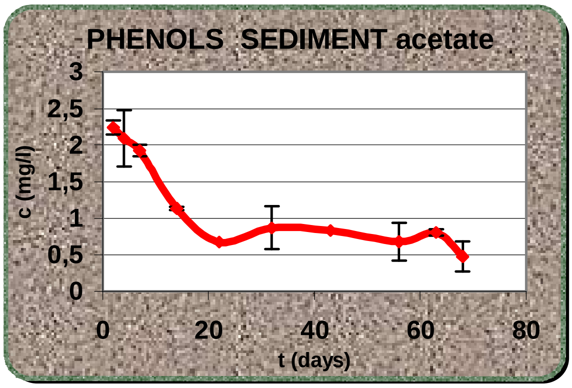
Διάγραμμα 5.16 Διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος εκχύλισης.

5.4 Αποτελέσματα του τρίτου πειράματος εκχύλισης.

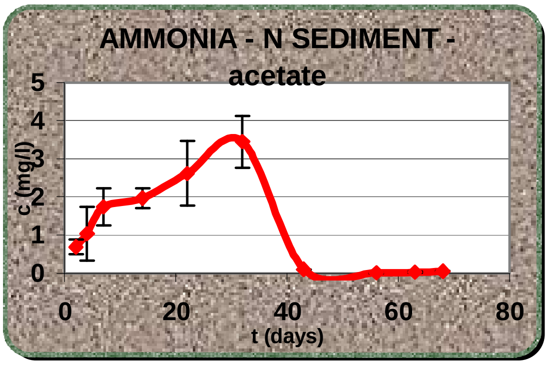
Στο πείραμα αυτό όπως αναφέρθηκε έχει χρησιμοποιηθεί ως εκχυλιστικό μέσο το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε και στα δυο προηγούμενα πειράματα με τη μόνη διαφορά ότι επιπλέον, σε αυτό προστέθηκε οξικό νάτριο το προσδίδει επιπλέον ποσότητα άνθρακα 10 mg/L. Στα διαγράμματα 5.17 έως 5.23 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι εκχυλίσιμες, από το υπό μελέτη ίζημα, συγκεντρώσεις σε ολικό οργανικό άνθρακα, φαινόλες, αμμωνιακό άζωτο, νιτρικό άζωτο, νιτρώδες άζωτο, ολικό άζωτο και χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο αντίστοιχα, όπως προέκυψαν από το εν λόγω πείραμα εκχύλισης. Τέλος, στο διάγραμμα 5.24 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια του πειράματος.

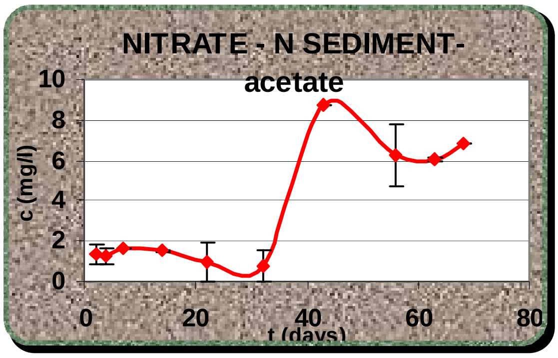
Η εκχυλίσιμη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων παρατηρείται ότι μειώνεται συνεχώς μέχρι την 32^{η} ημέρα και εν συνεχεία η συγκέντρωση αυτή παραμένει σχεδόν σταθερή. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) έχει μία μείωση της τάξης το 65 % περίπου. Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) μειώνεται και αυτό εκθετικά. Αποτέλεσμα αυτής της μείωσης είναι η αποδόμηση του οργανικού φορτίου. Το ολικό άζωτο έχει μία αυξητική τάση στην αρχή και εν συνεχεία σταθεροποιείται. Ποιο αναλυτικά μέχρι την 32^{η} ημέρα τα αμμωνιακά ιόντα αυξάνονται ενώ τα νιτρικά παραμένουν σταθερά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Απ΄ την 32^{η} ημέρα και ύστερα παρουσιάζονται ενδείξεις νιτροποίησης, καθώς παρατηρείται αύξηση των νιτρικών και μείωση των αμμωνιακών ιόντων. Τις τελευταίες μέρες και εδώ παρουσιάζεται πτώση των νιτρικών το οποίο δηλώνει ενδεχομένως απονιτροποίηση των νιτρικών ιόντων. Και σε αυτή την περίπτωση το pH παρέμεινε σχετικά σταθερό.



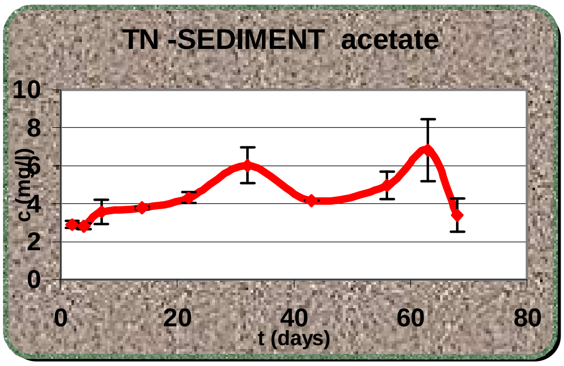


Διάγραμμα 5.17-5.18 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση οργανικού άνθρακα (TOC) και χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) κατά τη διάρκεια του τρίτου πειράματος εκχύλισης.

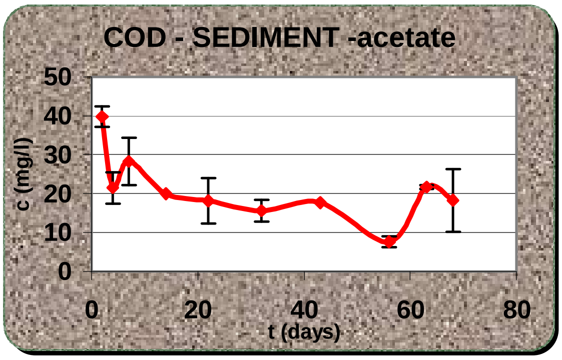




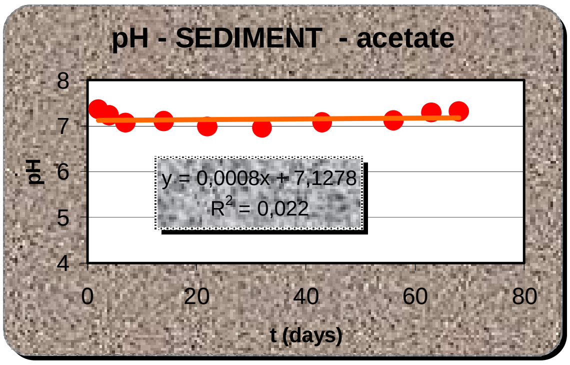
Διάγραμμα 5.19-5.20 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (Ammonia-N) και νιτρικού αζώτου (Nitrate-N) κατά τη διάρκεια του τρίτου πειράματος εκχύλισης.



Διάγραμμα 5.21 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση ολικού αζώτου (TN) κατά τη διάρκεια του τρίτου πειράματος εκχύλισης.



Διάγραμμα 5.8 Εκχυλίσιμη συγκέντρωση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) κατά τη διάρκεια του τρίτου πειράματος εκχύλισης.

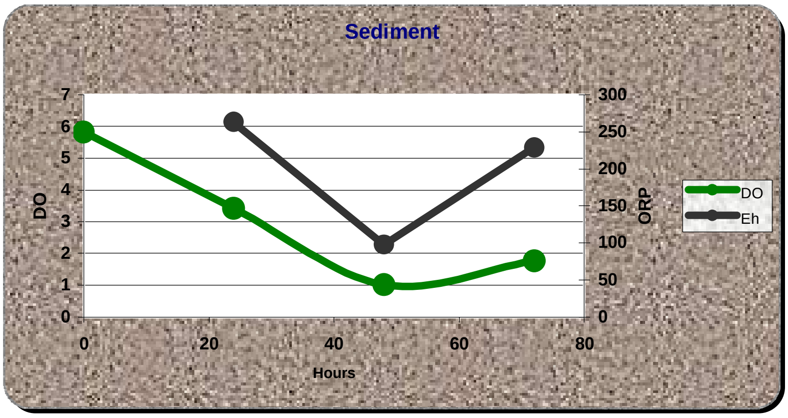


Διάγραμμα 5.9 Διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια του τρίτου πειράματος εκχύλισης.

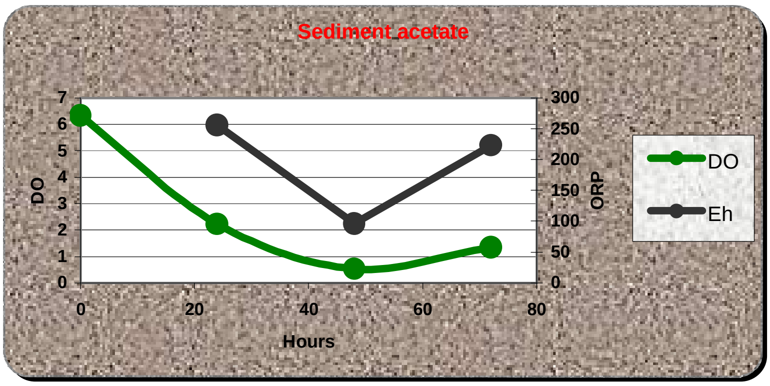
5.5 Αποτελέσματα από τα επιμέρους πειράματα

5.5.1 Αποτελέσματα από τη μέτρηση οξειδοαναγωγικής ικανότητας και διαλυμένου οξυγόνου.

Τα επίπεδα του διαλυμένου οξυγόνου είναι πολύ χαμηλά τις πρώτες ώρες και σταδιακά αυξάνεται, γεγονός που πιθανώς οφείλεται σε σφάλμα κατά τη πειραματική διαδικασία, εφόσον κατά τη διάρκεια μέτρησης του, το σύστημα δέχονταν οξυγόνο. Οι τιμές της οξειδοαναγωγικής ικανότητας κυμαίνονται από 100 εώς 260 mV (Eh), γεγονός που ευνοεί την παραγωγή αμμωνιακών ιόντων (έως 340 mV).



Διάγραμμα 5.24 Μέτρηση οξειδοαναγωγικής ικανότητας και Διαλυμένου Οξυγόνου



Διάγραμμα 5.25 Μέτρηση οξειδοαναγωγικής ικανότητας και Διαλυμένου Οξυγόνου

5.5.2 Αποτελέσματα από τη μέθοδο Soxlet για φαινόλες

Στο εργαστήριο μετρήθηκαν ακόμα οι ολικές φαινόλες στο έδαφος με τη συσκευή Soxlet. Με τη μέθοδο αυτή πήραμε τις ολικές φαινόλες που εκχειλίστηκαν από το έδαφος με εκχυλιστικό μέσο το διχλωρομεθάνιο. Το αποτέλεσμα που πήραμε είναι στο έδαφος 148.06 mg/kg. Πέρα απ' αυτή τη μέθοδο όμως στο εργαστήριο μετρήθηκαν οι φαινόλες που εκχειλίστηκαν στα κινητικά πειράματα με τη μέθοδο Folin Ciocalteu. Μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα αποτελέσματα ότι οι περισσότερες φαινόλες εκχειλίστηκαν την $4^{η}$ ημέρα. Το αποτέλεσμα που πήραμε είναι 108.22 mg/kg. Συγκρίνοντας τα δυο αποτελέσματα παρατηρούμε ότι οι φαινόλες που εκχειλίστηκαν με οργανικό διαλύτη (διχλωρομεθάνιο) είναι περισσότερες από τις φαινόλες που εκχειλίστηκαν με το διάλυμά μας. Αυτό είναι και το αναμενόμενο. Οι φαινόλες που εκχειλίστηκαν από το έδαφος με εκχυλιστικό μέσο το συνθετικό νερό του ποταμού Ευρώτα στην περιοχή Σκούρα που προσομοιώθηκε στο εργαστήριο είναι περίπου το 73% των φαινολών εκχειλίστηκαν με τη συσκευή Soxlet. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό αφού από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι φαινόλες του κατσίγαρου στην πλειοψηφία τους είναι υδατοδιαλυτές.

Οι πίνακες με τα πειραματικά αποτελέσματα από τα οποία προέκυψαν όλα τα διαγράμματα αυτής της ενότητας παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

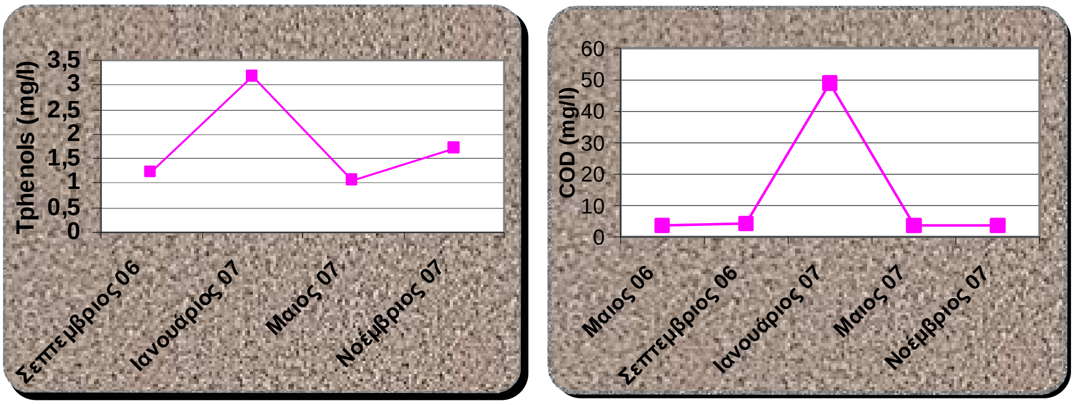
6^{O}

ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη των επιπτώσεων του κατσίγαρου ως δευτερογενή πηγή ρύπανσης καθώς επίσης και ο βαθμός αυτοκαθαρισμού στον ποταμό Ευρώτα και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή Σκούρα, όπου ανήκει στο δήμο Θεραπνών. Ο ποταμός Ευρώτας στην περιοχή της Σκούρας είναι επιβαρημένος με οργανικό φορτίο και ιδιαίτερα φαινόλες, εξαιτίας της διάθεσης προεπεξεργασμένων υγρών αποβλήτων ελαιουργείων της ευρύτερης περιοχής στην κοίτη του ή σε παραποτάμους που καταλήγουν σε αυτήν. Ο συνολικός όγκος των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων (κατσίγαρος) που διαθέτουν τα απόβλητα τους στον Ευρώτα στη θέση Σκούρα ανέρχεται στα 3.2 εκ. m^3 ανά έτος. Η αξιολόγηση της χημικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα έδειξε ότι ο Ευρώτας στην περιοχή Σκούρα δεν έχει καλή χημική κατάσταση καθώς τα ύδατα είναι επιβαρημένα σε οργανικό φορτίο [14].

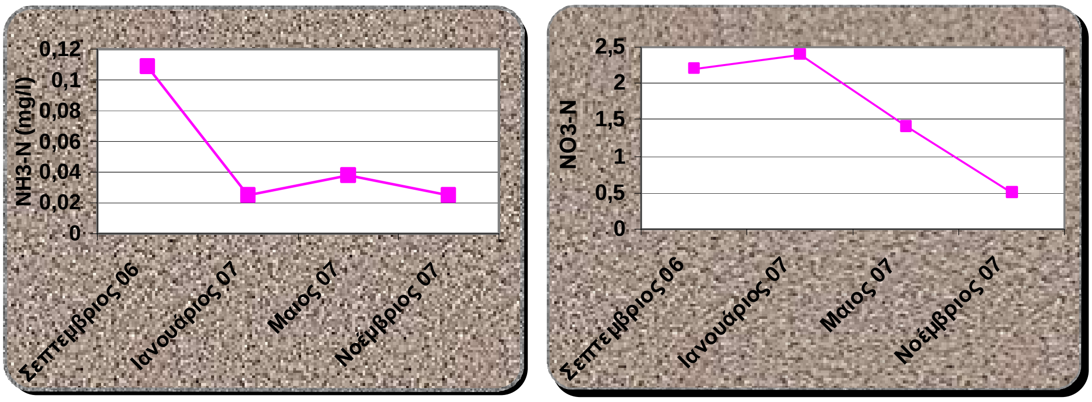
Παρόλα αυτά, στο ποτάμι παρατηρείται μια σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και των ολικών φαινολών μετά από την ελαιοκομική περίοδο, όπου η διάθεση του κατσίγαρου προκάλεσε τις υψηλές συγκεντρώσεις όπως φαίνεται στα διαγράμματα 6.1 και 6.2 [14].

Φαίνεται επομένως να λειτουργούν μηχανισμοί φυσικής αποκατάστασης, όπως είναι η βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου, και έτσι να υπάρχει δυνατότητα αυτοκαθαρισμού του ποταμού.



(α) **(β)**

Διάγραμμα 6.1 Συγκεντρώσεις α) ολικών φαινολών (Tphenols) και β) χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στον Ευρώτα στη θέση Σκούρα.



(α) **(β)**

Διάγραμμα 6.2 Συγκεντρώσεις α) αμμωνιακών ιόντων σε άζωτο (NH3-N) και β) νιτρικών ιόντων σε άζωτο (NO3-N) στον Ευρώτα στη θέση Σκούρα.

Οι φαινόλες βέβαια σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικές για την υγεία του ανθρώπου αλλά και για τους οργανισμούς των διαφόρων οικοσυστημάτων. Η ανώτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων που επιτρέπεται στο πόσιμο νερό είναι πολύ μικρή, μόλις 0,50 μg/L (εκτός της πενταχλωροφαινόλης). Όσο αφορά την τοξικότητα στους οργανισμούς, η βιβλιογραφία έχει υποδείξει συγκεντρώσεις μια τάξη μεγαλύτερες από το όριο του πόσιμου νερού, μόνο όμως για την φαινόλη (C_6H_5OH). Στην μελέτη των Saxa et al. [37], στην περίπτωση της χρόνιας έκθεσης οργανισμών σε υδάτινα οικοσυστήματα όπως τα επιφανειακά ύδατα ποταμών, τοξική είναι η συγκέντρωση της φαινόλης στη συγκέντρωση 1.26 mg/L. Παρόλα αυτά οι ίδιοι συγγραφείς αναφέρουν ότι η συγκέντρωση αυτή μπορεί να είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη και να κυμαίνεται στο εύρος 0.25-4.11 mg/L ανάλογα με τον τύπο των οργανισμών.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν τρία κινητικά πειράματα εκχύλισης διαλείποντος έργου στα οποία μετρήθηκαν ολικές φαινόλες, ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), νιτρικά ιόντα, αμμωνιακά ιόντα και ολικό άζωτο. Με τα πειράματα αυτά επιχειρείται να μελετηθεί και να ποσοτικοποιηθεί ο ρυθμός βιοδιάσπασης του οργανικού φορτίου και συγκεκριμένα των ολικών φαινολών του κατσίγαρου και αν θα μπορούσε να βοηθήσει η προσθήκη του οξικού νατρίου ως δευτερογενές οργανικό υπόστρωμα στη βιοαποδόμησή τους. Το πρώτο βραχυπρόθεσμο πείραμα ήταν δοκιμαστικό και τα άλλα δύο πειράματα ήταν διάρκειας 68 ημερών. Στο τρίτο πείραμα προστέθηκε οξικό νάτριο για την ενίσχυση του συστήματος με άνθρακα το οποίο είναι εύκολα βιοδιασπάσιμο. Οι ρυθμοί μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα, του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, των ολικών φαινολών και ο ρυθμός ανοργανοποίησης και νιτροποίησης όσο αφορά στην αμμωνία φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Παρατηρείται ότι και στα δύο πειράματα μετρήθηκαν οι ίδιοι σχεδόν ρυθμοί αποδόμησης.

Πίνακας 6.1. Ρυθμοί μείωσης του οργανικού φορτίου και ανοργανοποίησης/ νιτροποίησης όσο αφορά στην αμμωνία.

2^o πείραμα			
	Ημέρες	**Ρυθμός**	**R^2**
TOC	0-68	-0.005	0.539
COD	0-68	-0.018	0.842
Phenols	0-56	-0.022	0.931
NH3	0-32	0.033	0.865
	32-68	-0.074	0.410
3^o πείραμα			
TOC	0-68	-0.007	0.760
COD	0-68	-0.010	0.340
Phenols	0-53	-0.022	0.715
NH3	0-32	0.047	0.839
	32-68	-0.100	0.693

Η πορεία του αζώτου στο σύστημά μας εξηγείται με τις διεργασίες της ανοργανοποίησης, της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης. Αρχικά το οργανικό διαλυτό άζωτο μετατρέπεται με τη βακτηριακή δράση στην ανόργανη μορφή των αμμωνιακών ιόντων (διεργασία ανοργανοποίησης) και εν συνεχεία δημιουργούνται νιτρικά ιόντα με τη διεργασία της νιτροποίησης. Τις τελευταίες μέρες τα νιτρικά ιόντα υφίστανται ενδεχομένως απονιτροποίηση με αποτέλεσμα την μείωσή τους. Το ολικό άζωτο παραμένει σχεδόν σταθερό, γεγονός που σημαίνει ότι στο σύστημά μας υπάρχει μία συνεχόμενη ροή από οργανικό άζωτο σε άλλες ανόργανες μορφές. Παρόμοια συμπεριφορά των ιόντων υπήρχε και στο πείραμα με την προσθήκη οξικού νατρίου.

Η μείωση των φαινολών (πείραμα 2^o) κατά τις πρώτες 22 μέρες είναι 1.26 mg/L ή σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος ($C_7H_6O_5$), η μείωση αυτή εξηγεί το 9 %

της αντίστοιχης μείωσης του COD που είναι 15,58 mg/L, καθώς η οξείδωση των 7 ανθράκων του γαλλικού οξέος απαιτεί 192 mg/L διατομικού οξυγόνου. Η αντίδραση που εξηγεί τα παραπάνω είναι η εξής:

$$C_7H_6O_5 \;+\; 6O_2 \;\rightarrow\; 7CO_2 \;+\; 3H_2O$$

Το παραπάνω επιβεβαιώνεται και με την αντίστοιχη μείωση του οργανικού άνθρακα στο ίδιο χρονικό διάστημα (7.2), όπου η μείωση των ολικών φαινολών σε άνθρακα (0.62) αντιστοιχεί στο 8,6% αυτής της μείωσης. Έτσι προκύπτει ότι πιθανόν στο σύστημα υπάρχει πέρα από τις πολυφαινόλες, ένα δεύτερο οργανικό υπόστρωμα εξίσου βιοδιασπάσιμο.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν στην παρούσα εργασία δείχνουν ότι ο ποταμός Ευρώτας στη θέση Σκούρα, αν και επιβαρύνεται με μεγάλες ποσότητες οργανικού φορτίου, που προέρχεται από υγρά απόβλητα ελαιουργείου, παρουσιάζει μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού. Η μικροβιακή δράση στα ιζήματα του Ευρώτα στη Σκούρα είναι σε θέση υπό αερόβιες συνθήκες να αποδομήσει το οργανικό φορτίο και συγκεκριμένα τις πολυφαινόλες. Οι εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις ολικών φαινολών είναι της τάξεως των 2.5 mg/L και με τη βιοαποδόμηση μειώνονται στο 0.5 – 1 mg/L, συγκέντρωση η οποία είναι στο εύρος της σχετικά αποδεκτής συγκέντρωσης της φαινόλης για τη χρόνια τοξικότητα.

Παρόλα αυτά με τα παρόντα πειράματα δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την συμπεριφορά των ιζημάτων και επομένως δεν μπορούμε να ξέρουμε τον όγκο των αποβλήτων που μπορεί να αντέξει το σύστημα δίχως να προκληθεί τοξικότητα. Επιπλέον, πολύ σημαντικός είναι ο ρόλος του οξυγόνου. Η οξυγόνωση των συστημάτων είναι καθοριστική για την βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου και ιδιαίτερα των πολυφαινολών. Έτσι προτείνεται ως πρακτική η αναμόχλευση των ιζημάτων για την επίτευξη καλύτερης οξυγόνωσης. Ακόμη, βέβαια η καλύτερη προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν τη διάθεση τους στους υδάτινους αποδέκτες είναι μια λύση για τη μείωση του οργανικού φορτίου. Για παράδειγμα η τεχνολογία της ηλεκτρόλυσης/κροκίδωσης των αιωρούμενων στέρεων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του οργανικού φορτίου, τον αποχρωματισμό και τη μείωση των οσμών και μπορεί να εφαρμοστεί σχετικά οικονομικά π.χ. σε μονάδες συνεταιρισμών. Άλλες ακόμα πιο οικονομικές λύσεις είναι η υπεδάφια διάθεση του κατσίγαρου σε συνδυασμό με φυτοεξυγίανση από λεύκες και η προεπεξεργασία του κατσίγαρου η αποθήκευση του σε λιμνοδεξαμενές και η χρήση του για πότισμα καλλιεργειών καλαμποκιού. Οι προαναφερθέντες πρακτικές εφαρμόζονται ήδη πιλοτικά σε ελαιουργεία του Ν. Λακωνίας στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος LIFE 'Τεχνολογίες Φιλικές προς το Περιβάλλον για Αγροτική Ανάπτυξη (Envifriendy)'.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]. Βουτυράκης Ε.,(2003), « Έγκριση μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων ελαιουργείων», web page http://www.partis. gr/articles

[2]. Ανδριανάκη Μ. (2007). «Ελεγχόμενη Φυσική Αποκατάσταση Ρύπων στη Λεκάνη Απορροής του ποταμού Ευρώτα».Μεταπτυχιακή Διατριβή. Χανιά Κρήτης.

[3]. Οδηγία 2000/60/ΕΚ, Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και Συμβούλιο Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2000: Οδηγία 2000/60/ΕΚ για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (EEL 327/1/22.12.2000).

[4]. N.P.Nikolaidis , H.Hemg , R.Semagin, Clausen J.C.(1998), Non-linear response of a mixed land use watershed to nitrogen loading, Agriculture, Ecosystems and Environment.

[5]. Σπάρταλη Ν. (2005). «Συμπεριφορά υγρών αποβλήτων ελαιουργείων σε πετρώματα διαφόρου λιθολογίας». Μεταπτυχιακή Διατριβή. Χανιά Κρήτης.

[6]. FAOSTAT database (2002), in http://apps.fao.org/page/collections?subset=agriculture.html

[7]. IMPEL OLIVE OIL Project European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law 2003

[8]. Υπουργείο Εξωτερικών in www.mfra.gr/greek/greece/living/symbols/olive.html

[9]. Tsimidou M. , Papadopoulos G. , Boskou D. (1992). "Phenolic compounds and stability of virgin olive oil- Part I", Food Chemistry 45.

[10]. Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P, Avramaki Ch., Angelakis A.N. (2005) " Olive mill wastewater management in river basins: A case study in Greece", Agricultural Water Management 82.

[11]. Σαρίκα Ρ. (2004). «Προεπεξεργασία Κατσίγαρου (Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείων) με Κροκίδωση». Μεταπτυχιακή Εργασία. Χανιά Κρήτης.

[12]. Βορεάδου Α., (1993), «Επιπτώσεις Υγρών Αποβλήτων των Ελαιουργείων στα οικοσυστήματα των τρεχούμενων νερών της Κρήτης», Διδακτορική Διατριβή, Παν/μιο Κρήτης- Τμήμα Βιολογίας, Ηράκλειο.

[13]. Sierra J. , Marti E. , Montserrat G. , Cruanas R. , Garau M.A. (2001) «Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal». *The Science of a Total Environment*.

[14]. Βάλτα Κ. (2008). «Φυσική Αποκατάσταση ρυπαντών και Αξιολόγηση Χημικής Ποιότητας των υδάτων της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα». Μεταπτυχιακή Διατριβή. Χανιά Κρήτης.

[15]. Fiestas J. (1991) "Re-use and complete treatment of vegetable water: Current situation and prospects in Spain". Πρακτικά Διεθνούς Σεμιναρίου Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων, Χανιά, 9-10 Μαΐου.

[16]. Μιχελάκης Ν. και Κ. Βοζινάκης (1994) «Καταλληλότητα των εξατμισοδεξαμενών για τον χειρισμό των αποβλήτων των ελαιουργείων της Κρήτης». Πρακτικά Διεθνούς Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων, Σητεία 16-17 Ιουνίου.

[17]. Μπαλατσούρας Γ.(1999) *Η Ελαιουργεία* . Αθήνα.

[18]. D΄Annibale A., R. Casa, F. Pierucceti, M. Ricci, and R. Marabottini (2004). "Lentinula edodes removes phenols from olive – mill wastewater: impact on durum wheat (Triticim durum Desf.) germinability", Chemosphere 54.

[19]. Paredes M., E. Moreno, A. Ramos-Cormenzana and J. Martinez (1987) "Characteristics of soil after pollution with wastewater from olive oil extraction plants ». *Chemosphere*, vol. 16 ,No 7

[20]. Δερβίσης Σ. (2004). «Αποικοδόμηση Αποβλήτων των Διφασικών Ελαιουργείων Χρησιμοποιώντας Υπέρηχους και Συγκριτική Ανάλυση Αποβλήτων

Ελαιουργείων με τις Μεθόδους Χημειοφωταύγειας και Folin-Ciocalteu». Διπλωματική Εργασία. Χανιά Κρήτης.

[21]. Fiestas J. A., and Lopez Camino J. (1994) Evaluacion de la experiencia de las plantas prototipo de depuracion de alpechines en la cuenca del rio Gualdalquivir. Πρακτικά Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων Σητεία.

[22]. Χριστοφορίδου Σ. (2001). «Μελέτη φασμάτων NMR μίας και δύο διαστάσεων προτύπων πολυφαινολών. Μία πρώτη προσέγγιση προσδιορισμού πολυφαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο». Μεταπτυχιακή Διατριβή. Ηράκλειο Κρήτης.

[23]. Ryan D and K. Robards (1998). "Phenolic compounds in olives", Analyst, 123 31R-44R.

[24]. Knupp G., Rucker G., Ramos-Cormenzana A., Garrido Hoyos S., Neugebauer M. and Ossenkop T. (1996) "Problems of Indentifying Phenolic Compounds During the Microdial Degradation of Olive Mill Wastewater". International Biodeterioration & Biodegredation.

[25]. Ramos-Cormenzana A., B. Juarez-Jimenez and M. Garcia-Pareja (1996). "Antimicrobial Activity of Olive Mill Wastewater (Alpechin) and Biotransformed Olive Oil Mill Wastewater" *International Biodeterioration & Biodegradation.*

[26]. Briante R., Febbraio F., and Nucci R.(2003). "Antioxidant Properties of Low Molecular Weight".

[27]. Environmental health criteria for phenol
http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc161.htm

[28]. Οδηγία 98/83/ΕΚ, Συμβούλιο Ευρωπαϊκής Ένωσης, 1998: της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (ΕΕ L 330/32/5.12.2998).

[29]. Schnoor, J., L., Περιβαλλοντικά Μοντέλα. Τύχη και μεταφορά ρύπων στον αέρα, νερό και έδαφος. Εκδόσεις Τζιόλα.

[30]. Οικονομόπουλος, Α., Π., (2001), « Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών», Πρόχειρες Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

[31]. Sposito, G., I., (1984): The surface chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York.

[32]. Σταμάτη Φ. (2006) «Υδρολογία και Γεωχημεία των Μεσογειακών Εποχικών Λιμνίων (ΜΕΛ) της Δυτικής Κρήτης». Μεταπτυχιακή Εργασία. Χανιά Κρήτης.

[33]. Χατζημπίρος Κ. (2001), Οικολογία, Οικοσυστήματα και προστασία περιβάλλοντος, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.

[34]. Heng H.H. (1996), Modeling of the Hydrochemical Response of a Watershed to Nitrogen Loadings, The University of Connecticut.

[35]. Nikolaidis N, Kargeorgis A., Kapsimalis V., Marconis G., Drakopoulou P., Kontoyiannis, H., Krasakopoulou E., Pavlidou A., Paggou K.,(2006)" Circulation and Nutrient Modeling of Thermaikos Gulf", Greece, Journal of Marine Systems 60.

[36]. DR/2010 Spectrophotometer Procedures Manual, Hach Company, 1996–2000 U.S.A.

[37]. Saha C.N., Bhunia F., Kaviraj A.2 (1999)."Toxicity of Phenol to Fish and Aquatic Ecosystems" Bull. Environ. Contam. Toxicol. (1999) 63:195-202

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ι

(Μεθοδολογία Προσδιορισμού Χαρακτηριστικών του Εδάφους)

Υγρασία

1. Σκοπός και εφαρμογή

1.1. Η μέθοδος αυτή καλύπτει τον εργαστηριακό προσδιορισμό του περιεχόμενου νερού (υγρασίας) σε δείγματα εδάφους, πετρωμάτων και παρομοίων υλικών βάσει της μάζας τους και βασίζεται στην μέθοδο D2216 της American Society for Testing and Materials (ASTM).

1.2. Το περιεχόμενο υγρασίας του υλικού καθορίζεται από την μέθοδο αυτή σαν ο λόγος, εκφρασμένος σε ποσοστό, της μάζας του «ελεύθερου νερού» σε μία δοσμένη μάζα υλικού προς την μάζα του στερεού αυτού υλικού.

2. Περίληψη της μεθόδου

2.1. Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του υλικού ξηραίνεται στους 110 ^{o}C σε φούρνο έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του (πρακτικά για 12 ώρες). Η απώλεια μάζας του δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση.

3. Παρεμβολές

3.1. Υλικά που περιέχουν νερό με σημαντικά ποσά διαλυτών στερεών (όπως αλάτι στην περίπτωση θαλάσσιων ιζημάτων) όταν ελέγχονται με αυτήν την μέθοδο θα δώσουν την μάζα του στερεού που περιλαμβάνει προηγουμένως διαλυτά στερεά.

3.2. Ο όρος στερεά σωματίδια όπως χρησιμοποιείται στην γεωτεχνολογία τυπικά θεωρείται ότι συμπεριλαμβάνει πετρώματα και φυσικώς παρευρισκόμενα ορυκτά σωματίδια του εδάφους και των πετρωμάτων που δεν είναι άμεσα διαλυτά στον νερό. Για τον λόγο αυτό, υλικά που περιέχουν ξένο υλικό όπως το τσιμέντο μπορεί να απαιτούν ειδική επεξεργασία ή διαφορετικό ορισμό της περιεχόμενης υγρασίας.

3.3. Κάποια οργανικά υλικά μπορεί να αποσυντεθούν με την ξήρανση στους 110 ^{o}C.

3.4. Υλικά που περιέχουν γύψο (calcium sulfate dehydrate) ή άλλα συστατικά που περιλαμβάνουν σημαντικές ποσότητες ένυδρων ουσιών μπορεί να παρουσιάσουν ειδικά προβλήματα λόγω του ότι το υλικά θα αφυδρογονωθεί αργά στους 110 ^{o}C.

4. Μηχανισμός και υλικά

4.1. Ζυγαριά

4.2. Φούρνος

4.3. Ξηραντήρας

5. Χειρισμός δειγμάτων και διατήρησή τους

5.1. Τα δείγματα θα πρέπει να αποθηκεύονται σε γυάλινα σκεύη με ελάχιστο head space, ώστε να αποφευχθεί η συμπύκνωση στο τοίχωμα του σκεύους σε θερμοκρασία 4 ^{o}C.

5.2. Η υγρασία θα πρέπει να προσδιορίζεται αμέσως μετά την δειγματοληψία.

6. Διαδικασία

6.1. Προσδιορίστε την μάζα ενός καθαρού ξηρού σκεύους στο οποίο θα τοποθετηθεί το χώμα προς ξήρανση.

6.2. Επιλέξτε μία αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος

6.2.1. Όταν η ποσότητα αυτή αποτελεί τμήμα μίας μεγάλης ποσότητας υλικού, η ποσότητα αυτή θα πρέπει να επιλεγεί έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτική ολόκληρης της ποσότητας του υλικού. Για διαταραγμένο δείγμα, πέντε μέρη του υλικού θα πρέπει να συνδυαστούν για την δημιουργία ενός δείγματος.

6.3. Τοποθετήστε το υγρό δείγμα στο σκεύος που ζυγίστηκε στο προηγούμενο βήμα.

6.4. Προσδιορίστε την μάζα του σκεύους μαζί με το δείγμα.

6.5. Τοποθετήστε το σκεύος στο φούρνο για 16 ώρες. Διατηρείται την θερμοκρασία στους 110 $\pm$ 5 ^{o}C .

6.6. Απομακρύνατε το σκεύος από τον φούρνο και αφήστε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου στον ξηραντήρα.

6.7. Προσδιορίστε την μάζα του ξηρού δείγματος.

6.8. Υγρασία = {((Μάζα υγρού χώματος + σκεύος)-(Μάζα σκεύους))-((Μάζα ξηρού χώματος + σκεύος)-(Μάζα σκεύους))}/((Μάζα υγρού χώματος + σκεύος)-(Μάζα σκεύους))

pH

1. Σκοπός και εφαρμογή

1.1. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέθοδο 9045A της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία που έχει γίνει αποδεκτή για την μέτρηση του pH σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη.

2. Περίληψη της μεθόδου

2.1. Το pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου και καθορίζεται ποτενσιομετρικά κάνοντας χρήση είτε συνδυασμού ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός ενδεικτικού ηλεκτροδίου είτε ενός συνδυαστικού ηλεκτροδίου. Το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως ένα γυάλινο ηλεκτρόδιο και η ηλεκτροκινητική δύναμη που παράγεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια μεταβάλλεται γραμμικά με το pH. Τυπικά, το πεχάμετρο βαθμονομείται ποτενσιομετρικά με χρήση δύο διαλυμάτων αναφοράς με γνωστές τιμές pH.

3. Παρεμβολές

3.1. Δείγματα με πολύ χαμηλό ή πολύ υψηλό pH μπορεί να δίνουν λανθασμένες ενδείξεις στο πεχάμετρο. Για δείγματα με πραγματικό pH μεγαλύτερο του 10, το μετρούμενο pH μπορεί να είναι πιο χαμηλό από το πραγματικό. Το λάθος αυτό μπορεί να διορθωθεί με χρήση ενός low sodium error ηλεκτροδίου. Σε διαλύματα ισχυρών οξέων με πραγματικό pH μικρότερο από 1, το μετρούμενο pH μπορεί να είναι πιο υψηλό από το πραγματικό.

3.2. Θερμοκρασιακές διακυμάνσεις μπορεί να προκαλέσουν σφάλματα στις μετρήσεις.

3.3. Σφάλματα θα υπάρξουν όταν υπάρχουν επικαλύψεις πάνω στο ηλεκτρόδιο. Σε αυτήν την περίπτωση το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να καθαρίζεται σε ultrasonic bath.

4. Μηχανισμός και υλικά

4.1. Πεχάμετρο (Orion Research, Expandable Ion Analyzer Model EA 920)

4.2. Συνδυαστικό ηλεκτρόδιο (Accumet polymer-body Gel-filled combination electrode with Ag/Ag/Cl reference)

4.3. Beakers των 50mL

4.4. Ογκομετρικές φιάλες, 1L και 2L

4.5. Αναλυτική ζυγαριά

4.6. Αλουμινόχαρτο

5. Αντιδραστήρια

5.1. Απιονισμένο νερό

5.2. Διαλύματα αναφοράς για βαθμονόμηση πεχάμετρου (Fisher Scientific Buffer solution pH 4 and pH 7)

5.3. Διάλυμα $CaCl_2$ 3,6M. Διαλύουμε 1059gr $CaCl_2$ $2H_2O$ σε απιονισμένο νερό σε μία ογκομετρική φιάλη 2L. Αφήνουμε το διάλυμα να κρυώσει, διαλύουμε στον τελικό όγκο και ανακατεύουμε καλά.

5.4. $CaCl_2$ 0,01M. Διαλύουμε 5mL από το προηγούμενο διάλυμα μέχρι όγκο

1,8L με απιονισμένο νερό. Αν το pH δεν είναι μεταξύ του 5 και του 6,5 το ρυθμίζουμε προσθέτοντας $Ca(OH)_2$ ή HCl. Για έλεγχο στην προετοιμασία του διαλύματος αυτού, μετράμε την ηλεκτρική αγωγιμότητά του. Η ειδική αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι 08 . 0 32 . 2 ± mho/cm στους 25 ◦ C.

6. Χειρισμός δειγμάτων και διατήρησή τους

6.1. Τα δείγματα πρέπει να αναλυθούν αμέσως μετά την συλλογή.

7. Διαδικασία

7.1. Διαδικασία βαθμονόμησης

7.1.1. Καθαρίζουμε το ηλεκτρόδιο καταβρέχοντας το με απιονισμένο νερό και το σκουπίζουμε ελαφρά

7.1.2. Πατάμε το πλήκτρο 2nd και μετά cal.

7.1.3. Βάζουμε το ηλεκτρόδιο μέσα στο διάλυμα με pH 7.

7.1.4. Αφού σταθεροποιηθεί η μέτρηση, αυτόματα προσαρμόζεται στη σωστή τιμή. Μόλις δείξει 7.0 πατάμε το yes.

7.1.5. Καθαρίζουμε το ηλεκτρόδιο καταβρέχοντας το με απιονισμένο νερό και το σκουπίζουμε ελαφρά

7.1.6. Βάζουμε το ηλεκτρόδιο μέσα στο διάλυμα με pH 4.

7.1.7. Αφού σταθεροποιηθεί η μέτρηση, αυτόματα προσαρμόζεται στη σωστή τιμή. Μόλις δείξει 4.0 πατάμε το yes.

7.1.8. Τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο μέσα σε απιονισμένο νερό, μέχρι να αρχίσουμε την επόμενη μέτρηση.

7.1.9. Μπορούμε για επιβεβαίωση να μετρήσουμε το pH των παραπάνω διαλυμάτων, και να δούμε αν όντως προκύπτουν οι τιμές 7 και 4 αντίστοιχα.

7.2. Προσδιορισμός καρστικών από μη καρστικά εδάφη.

7.2.1. Τοποθετούμε λιγότερο από 0,5gr από το δείγμα εδάφους (<60mesh) σε ένα κομμάτι αλουμινόχαρτο.

7.2.2. Προσθέτουμε μία ή δύο σταγόνες από 1:3 HCl στο δείγμα. Η παρουσία $CaCO_3$ υποδεικνύεται από φυσαλίδες ή από αναβρασμό του δείγματος.

7.2.3. Αν στο δείγμα δημιουργούνται φυσαλίδες ή αναβρασμός, το δείγμα εδάφους είναι καρστικό. Αν δεν εμφανίζονται φυσαλίδες το έδαφος δεν είναι καρστικό.

7.3. Προετοιμασία δείγματος και μέτρηση pH για μη καρστικά εδάφη.

7.3.1. Προσθέτουμε 20 gr από το δείγμα εδάφους σε ένα beaker ή σε πλαστικό φιαλίδιο 200 mL και προσθέτουμε 20mL απιονισμένο νερό. Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά.

7.3.2. Αφήνουμε το διάλυμα του εδάφους σε ηρεμία για περίπου 1 ώρα ώστε να καθιζάνει το σωματιδιακό υλικά από το διάλυμα.

7.3.3. Βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα πάνω από το ίζημα, μετράμε το pH του δείγματος. Πρόκειται για το pH μετρούμενο στο νερό.

7.4. Προετοιμασία δείγματος και μέτρηση pH για καρστικά εδάφη.

7.4.1. Προσθέτουμε 10gr δείγματος εδάφους σε πλαστικό φιαλίδιο 200mL και προσθέτουμε 20mL από το διάλυμα 0,01M $CaCl_2$. Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά.

7.4.2. Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά.

7.4.3. Βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα πάνω από το ίζημα, μετράμε το pH του δείγματος. Πρόκειται για το pH μετρούμενο σε 0.01M $CaCl_2$.

8. Έλεγχος ποιότητας

8.1. Από κάθε δείγμα εδάφους παίρνουμε 2 μετρήσεις pH. Δηλαδή από το ίδιο δείγμα εδάφους φτιάχνουμε 2 πλαστικά φιαλίδια. Αν οι τιμές του pH προκύπτουν παραπλήσιες παίρνουμε τον μέσο όρο τους.
8.2. Κάθε 10 μετρήσεις θα πρέπει να γίνεται έλεγχος του πεχάμετρου με τα διαλύματα αναφοράς.
8.3. Τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να πλένονται με απιονισμένο νερό πολύ καλά μεταξύ των μετρήσεων.

Πυκνότητα

1. Σκοπός και εφαρμογή

1.1. Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι ο προσδιορισμός της υγρής και ξηρής πυκνότητας, του ποσοστό κενών, του πορώδους και της ειδικής βαρύτητας ενός ακατέργαστους κοκκώδους υλικού. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις ογκομετρικές και βαρυτικές σχέσεις (Bowles, 1986)

2. Περίληψη της μεθόδου

2.1. Ο όγκος, το βάρος του ξηρού και υγρού δείγματος εδάφους μετρούνται. Από αυτές τις παραμέτρους υπολογίζονται η πυκνότητα, το πορώδες, και το ποσοστό των κενών.

3. Παρεμβολές

3.1. Δεν υπάρχουν

4. Συσκευές

4.1. Ζυγαριά

4.2. Μεταλλικά δοχεία για τοποθέτηση χώματος

4.3. Ογκομετρικοί κύλινδροι, 100mL

4.4. Ογκομετρικές φιάλες, 200mL

5. Αντιδραστήρια

5.1. Νερό βρύσης

6. Χειρισμός δειγμάτων και διατήρησή τους

6.1. Η απαραίτητη ποσότητα υγρού εδαφικού δείγματος (όπως αυτό πάρθηκε από το πεδίο και αποθηκεύτηκε σε άζωτο στους 4 °C),

ξηραίνεται στους 60_oC σε ένα φούρνο για 24 ώρες και κοσκινίζεται μέσω ενός κοσκίνου 2mm. Το κλάσμα κάτω από 2mm ομογενοποιείται με χρήση 4 δίσκων όπως περιγράφεται παρακάτω, ενώ το κλάσμα πάνω από 2mm απορρίπτεται.

6.2. Παρατήρηση: Η ξήρανση μπορεί να γίνει και στους 110 °C με κίνδυνο όμως σε εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικών αυτά να εξατμιστούν με την θερμοκρασία.

6.3. Ένα τμήμα από το κλάσμα εδάφους κάτω από 2mm τοποθετείται σε ένα 12" x 8" ρηχό δίσκο και χειρονακτικά αναμειγνύεται πολλές φορές. Αφού δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο στρώμα, το χώμα χωρίζεται σε τέσσερα ίσα μέρη δημιουργώντας δύο γραμμές κάθετες μεταξύ τους. Τα απέναντι τεταρτημόρια μεταφέρονται σε άλλο δίσκο στον οποίο επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία τέσσερις φορές. Τα δείγματα εδάφους από τα απέναντι τεταρτημόρια του τέταρτου δίσκου αποθηκεύονται σε μπουκάλια πλυμένα με οξύ για περαιτέρω χρήση.

6.4. Παρατήρηση: Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται κατά κύριο λόγο όταν τα δείγματα είναι πολύ μεγάλα σε ποσότητα. Η ομογενοποίηση μπορεί να γίνει και μόνο χειρωνακτικά ανακατεύοντας πολύ καλά το δείγμα και φροντίζοντας έτσι ώστε να μην υπάρχουν συσσωματώματα εδάφους.

7. Διαδικασία

7.1. Βαθμονομούμε ένα beaker σε γνωστό όγκο (200,100 ή 50mL) προσθέτοντας νερό το οποίο έχουμε μετρήσει πρίν σε ογκομετρική φιάλη.

7.2. Ζυγίζουμε το beaker και καταγράφουμε το ξηρό βάρος του

7.3. Γεμίζουμε το beaker με έδαφος μέχρι τον όγκο που επιθυμούμε.
Συνήθως τα 200mL είναι μεγάλος όγκος και καθιστά τις μετρήσεις χρονοβόρες.

7.4. Ζυγίζουμε και καταγράφουμε το ξηρό βάρος του εδάφους.

7.5. Προσθέτουμε νερό βρύσης στο beaker προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση νερού στην επιφάνεια του χώματος ή η παγίδευση αέρα μέσα στο έδαφος.

7.6. Όταν επέλθει κορεσμός, γεμίσουν δηλαδή όλα τα κενά του εδάφους με νερό, σταματάμε να προσθέτουμε νερό. Πρακτικά, σταματάμε όταν δούμε το νερό να έχει καλύψει όλη την επιφάνεια του χώματος που είναι εμφανής από το beaker, και δεν απαιτούμε να είναι γεμάτοι νερό οι πόροι του χώματος γιατί σε αυτήν την περίπτωση το δείγμα γίνεται υπερκορεσμένο.

7.7. Καταγράφουμε τον όγκο του νερού που απαιτήθηκε για τον κορεσμό του δείγματος.

7.8. Ζυγίζουμε και καταγράφουμε το υγρό βάρος του δείγματος

8. Υπολογισμοί

8.1. Ξηρή πυκνότητα = $\frac{M_{drysoil}}{V_{beaker}}\% = \frac{M_{dry+beaker} - M_{beaker}}{V_{beaker}}$ %

8.2. Υγρή πυκνότητα = $\frac{M_{wet\_soil}}{V_{beaker}}\% = \frac{M_{wet\_soil+beaker} - M_{beaker}}{V_{beaker}}$ %

8.3. Πορώδες= $\frac{V_{water\_added}}{V_{beaker}}$ %

8.4. Ποσοστό πόρων= $\frac{V_{water\_added}}{V_{beaker} - V_{water\_added}}$ %

Κοκκομετρία

1. Ζυγίζουμε μία ποσότητα δείγματος περίπου 250gr.

2. Το δείγμα τοποθετείται σε κουβά μαζί με νερό και αναδεύεται μηχανικά. Η ποσότητα του νερού που προστίθεται δεν πρέπει να είναι συγκεκριμένη.

3. Όσο το δείγμα αναδεύεται, τοποθετούμε τα κόσκινα που επιθυμούμε το ένα πάνω στο άλλο σε αύξουσα σειρά. Για παράδειγμα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα κόσκινα, 2,1,0.5,0.25,0.125,0.63 mm.

4. Το μείγμα του νερού και χώματος το ρίχνουμε πάνω στα κόσκινα αργά, ώστε να αποφύγουμε φράξιμο των κοσκίνων. Στη βάση των κοσκίνων υπάρχει δοχείο με έξοδο από την οποία φεύγει το νερό μαζί με τους κόκκους του εδάφους <63μm. Το αιώρημα αυτό τοποθετείται σε κουβά και αφήνεται να ηρεμήσει, έως ότου το μεγαλύτερο ποσοστό των κόκκων καθιζήσουν και το νερό από επάνω είναι σχεδόν διαυγές.

5. Το περιεχόμενο του κάθε κοσκίνου μπαίνει σε μεταλλικό σκεύος και με την

βοήθεια νερού υπό πίεση ρίχνουμε όσους κόκκους έχουν απομείνει στο κόσκινο. Στη συνέχεια γίνεται υπερχείλιση του νερού και τυχόντων επιπλεόντων σωματιδίων.

6. Στη συνέχεια το περιεχόμενο του σκεύους ξηραίνεται στους 110$_{o}$ *C* για περίπου 1 ώρα και ζυγίζεται.

7. Όταν το κλάσμα <63μm έχει καθιζήσει, υπερχειλίζεται το αιώρημα και το υπόλοιπο ξηραίνεται ομοίως και ζυγίζεται.

8. Υπολογισμοί

8.1. Ποσοστό κλάσματος $d_1<d<d_2 = \frac{Md}{Mtotal}\%$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Χημική ανάλυση διαλύματος

Πίνακας 1. Χημική Σύνθεση νερού Σκούρας.

Σταθμός		48_May	48_September	Average
SiO2	**mg/l**	6,430	7,900	7,165
Ca	**mg/l**	98,000	106,000	102,000
Mg	**mg/l**	21,000	22,000	21,500
Na	**mg/l**	4,800	7,000	5,900
K	**mg/l**	1,400	3,000	2,200
HCO3	**meq/l**	5,025	4,974	5,000
CO3	**meq/l**	0,000	0,000	0,000
SO_4	**mg/l**	78,000	95,000	86,500
Cl	**mg/l**	9,300	13,100	11,200
NO_3	**mg/l**	10,000	5,100	7,550
NO_2	**mg/l**	0,248	0,096	0,172
NH_4	**mg/l**	0,092	0,078	0,085
PO_4	**mg/l**	<0,03	0,064	0,064
Total N	**mg/l**	3,600		3,600
Total P	**mg/l**	<0,010	0,048	0,048
S.S 0,45 μm filter	**mg/l**	12,400	4,500	8,450
Ca	**meql/l**	4,890	5,289	5,090
Mg	**meql/l**	1,728	1,810	1,769
Na	**meql/l**	0,209	0,304	0,257
K	**meql/l**	0,036	0,077	0,056
SumK	**meql/l**	6,862	7,480	7,171
HCO3+CO3	**meql/l**	5,025	4,974	5,000
SO4	**meql/l**	1,624	1,978	1,801
Cl	**meql/l**	0,262	0,370	0,316
NO3	**meql/l**	0,161	0,082	0,122
SumA	**meql/l**	7,073	7,404	7,238
TDI	**meql/l**	13,935	14,884	14,409
Ion balance	**%**	-1,508	0,516	-0,496
	mmol/l Ca	2,445	2,645	2,545
	mmol/l Mg	0,864	0,905	0,884
Total Hardeness	**(mmol/lCaCO3)**	3,309	3,550	3,429

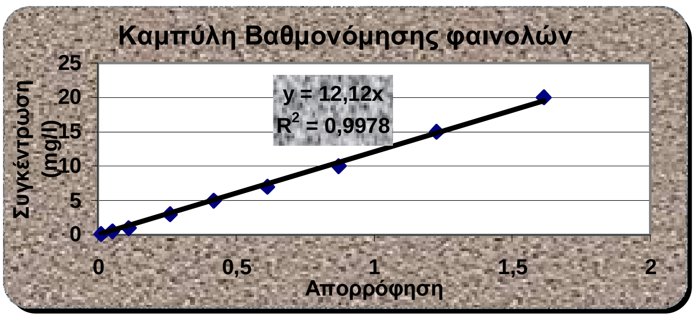
Πίνακας 2. Χημεία διαλύματος

	C, mg/L	g/L	g/100mL	mM	MW_antidrastiriou
CaF2	198,7165	0,1987	0,0199	2,545	78,08
KCl	4,1960	0,0042	0,0004	0,056	74,551
MgSO4 7H2O	219,9820	0,2200	0,0220	0,893	246,47
NaHCO3	211,9063	0,2119	0,0212	2,522	84,01
	CimM				
Cl(HCl)	0,352				

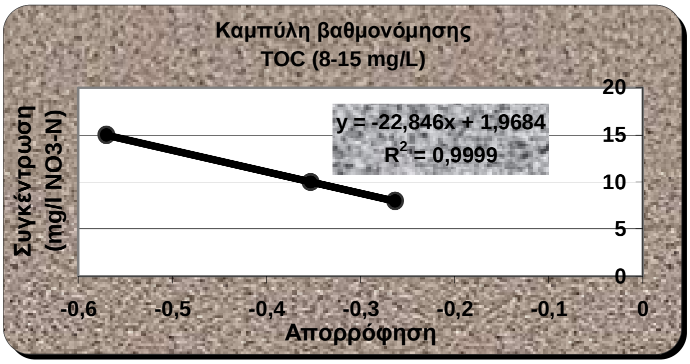
Χρήση HCl γίνεται για να μειώσουμε τη τιμή του pH κατά τη διάρκεια κατασκευής της προσομοίωσης του διαλύματος.Από HCl 1,2 M παίρνουμε 293 μl και τα προσθέτουμε σε ογκομετρική φιάλη των 10ml,συμπληρώντας το υπόλοιπο με υπερκάθαρο νερό.Για να φτάσει το διάλυμα στην επιθυμητή τιμή pH προσθέτουμε τα 7ml σε 1lt διαλύματος.

Καμπύλες βαθμονόμησης

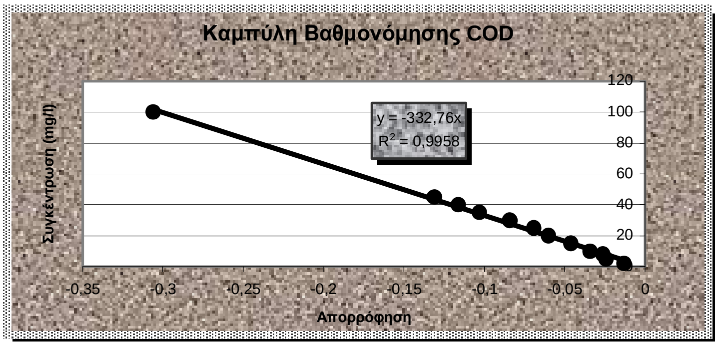
Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά στα διαγράμματα (α) εως (ζ) οι καμπύλες βαθμονόμησης των φαινολών, TOC, COD, αμμωνιακού αζώτου, νιτρικού αζώτου, νιτρώδους αζώτου, ολικού αζώτου.



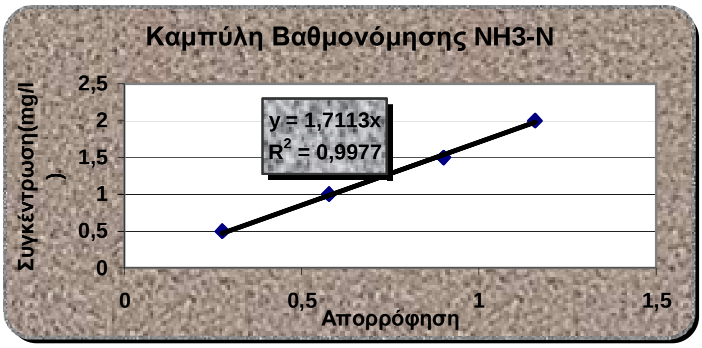
Διάγραμμα (α). Καμπύλη Βαθμονόμησης φαινολών



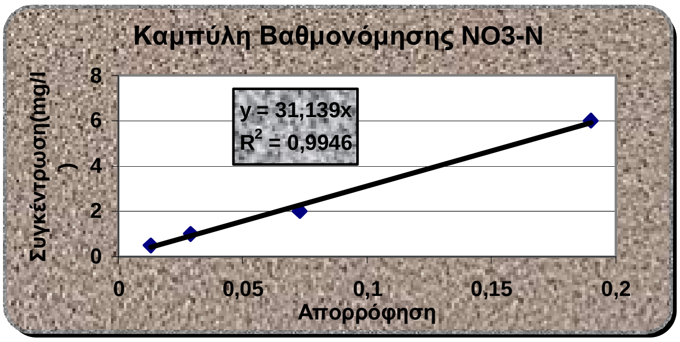
Διάγραμμα (β). Καμπύλη Βαθμονόμησης TO



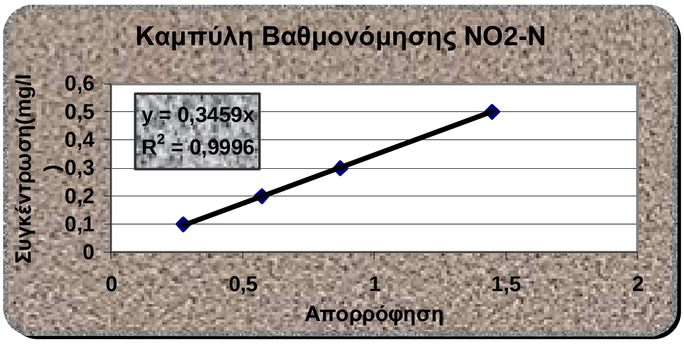
Διάγραμμα (γ). Καμπύλη Βαθμονόμησης COD



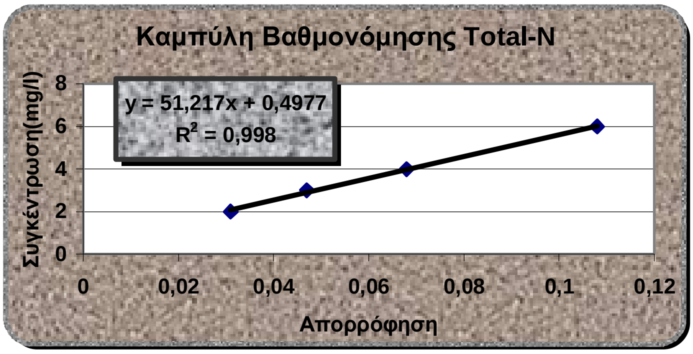
Διάγραμμα (δ) . Καμπύλη Βαθμονόμησης NH3-N



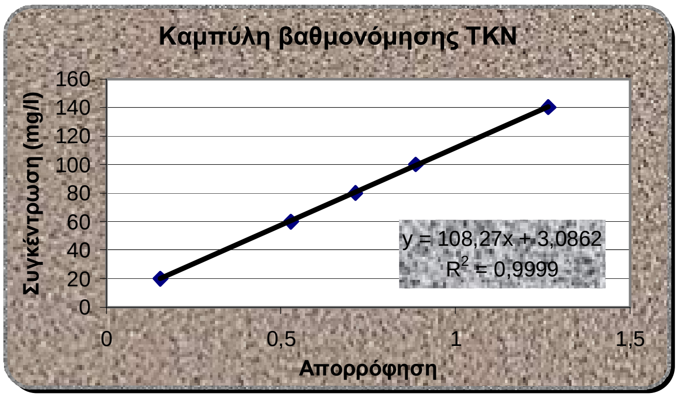
Διάγραμμα (ε). Καμπύλη Βαθμονόμησης NO3-N



Διάγραμμα (στ). Καμπύλη Βαθμονόμησης NO2-N



Διάγραμμα (ζ). Καμπύλη Βαθμονόμησης Total-N



Διάγραμμα (η). Καμπύλη Βαθμονόμησης ΤΚΝ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ακολουθούν οι πίνακες με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πείραμα 1°

	Phenols			TOC			COD		
t (hours)	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std
0	0,099 0,241	0,170	0,100	8,078 10,296	9,187	1,569	8,187 16,033	12,110	5,548
12	0,858 1,221	1,040	0,256	12,737 10,851	11,794	1,334	28,655 31,384	30,019	1,930
24	1,412 1,194	1,303	0,155	14,565 14,417	14,491	0,105	35,136 35,136	35,136	0,000
36	1,739 1,538	1,638	0,142	15,896 16,044	15,970	0,105	38,889 38,548	38,718	0,241
48	1,678 1,697	1,687	0,014	18,818 18,818	18,818	-	40,253 33,431	36,842	4,824
60	1,576 1,502	1,539	0,052	16,599 18,004	17,301	0,994	34,113 41,277	37,695	5,066
72	1,612 1,665	1,639	0,037	17,597 18,744	18,170	0,811	33,090 34,113	33,601	0,724
96	2,279 1,738	2,009	0,383	24,175 23,066	23,620	0,784	39,912 26,608	33,260	9,407
120	2,074 1,562	1,818	0,362	20,255 18,037	19,146	1,569	30,019 27,290	28,655	1,930
144	1,425 1,821	1,623	0,280	15,670 20,033	17,852	3,085	29,337 31,384	30,361	1,447
168	1,485 1,443	1,464	0,030	19,072 24,915	21,993	4,131	27,973 30,019	28,996	1,447

t (hours)	NH4-N C, mg/L	NH4-N Cave, mg/L	NH4-N Std	NO3-N C, mg/L	NO3-N Cave, mg/L	NO3-N std	Total-N C, mg/L	Total-N Cave, mg/L	Total-N std
0	0,729 0,778	0,754	0,035	0,609	0,609	0,000	2,112 3,563	2,837	1,025
12	0,511 0,479	0,495	0,022	1,217 0,752	0,985	0,329	4,263 3,363	3,813	0,636
24	1,478 1,410	1,444	0,048	1,504 0,824	1,164	0,481	3,613 4,013	3,813	0,283
36	2,803 2,177	2,490	0,443	2,471 2,363	2,417	0,076	4,813 4,513	4,663	0,212
48	2,782 2,595	2,688	0,133	3,617 3,223	3,420	0,279	4,913 4,463	4,688	0,318
60	1,754 1,169	1,462	0,413	3,258 3,079	3,169	0,127	5,713 5,613	5,663	0,071
72	1,498 1,214	1,356	0,201	3,617 4,977	4,297	0,962	6,363 5,763	6,063	0,424
96	3,457 3,457	3,457	0,000	5,085 5,980	5,532	0,633	5,713 6,063	5,888	0,248
120	4,424 4,182	4,303	0,171	2,578 2,077	2,327	0,354	5,563 6,013	5,788	0,318
144	5,363 4,673	5,018	0,488	2,435 3,581	3,008	0,810	6,863 6,813	6,838	0,035
168	5,527 6,387	5,957	0,609	3,581 0,788	2,184	1,975	7,163 7,563	7,363	0,283

t (hours)	NO2-N C, mg/L	NO2-N Cave, mg/L	NO2-N std
0	0,004 0,004	0,004	0,000
12	0,003 0,002	0,003	0,001
24	0,003 0,001	0,002	0,002
36	0,008 0,006	0,007	0,002
120	0,010 0,003	0,007	0,005
144	0,012 0,014	0,013	0,002

t (hours)			pH
12	pH.a	7,60	7,57
	pH.b	7,54	
24	pH.a	7,11	7,17
	pH.b	7,23	
36	pH.a	6,98	6,98
	pH.b	6,98	
48	pH.a	6,79	6,82
	pH.b	6,86	
60	pH.a	6,86	6,86
	pH.b	6,86	
72	pH.a	6,85	6,85
	pH.b	6,86	
96	pH.a	6,90	6,88
	pH.b	6,87	
120	pH.a	6,81	6,85
	pH.b	6,90	
144	pH.a	6,95	6,94
	pH.b	6,93	
168	pH.a	6,96	6,93
	pH.b	6,91	

Πείραμα 2°

	phenols			TOC			COD		
t (days)	C, mg/L	C ave, mg/L	std C	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	:ave, mg/L	std
2	1,830	2,069	0,338	16,959	19,701	3,877	30,614	30,281	0,471
	2,309			22,442			29,948		
4	2,550	2,394	0,220	22,077	22,122	0,065	27,286	26,621	0,941
	2,239			22,168			25,950,5		
7	1,942	2,137	0,277	20,751	20,432	0,452	17,636	20,465	4,000
	2,333			20,112			23,293		
14	1,244	1,549	0,431	20,706	20,112	0,840	21,629	20,132	2,118
	1,854			19,518			18,635		
22	-	1,138	-	-	14,949	-	-	14,309	0,000
	1,138			14,949			14,309		
32	1,081	1,081	-	17,325	17,325	-	15,307	15,307	-
	-			-			-		
43	0,889	0,966	0,124	17,233	15,520	2,423	17,137	17,137	0,000
	1,064			13,806			17,137		
56	0,744	0,698	0,064	13,448	13,696	0,350	6,655	8,652	2,824
	0,653			13,943			10,648		
63	1,906	1,906	0	14,583	16,731	3,037	6,322	11,147	6,824
				18,878			15,972		
68	1,071	1,071	-	16,411	16,411	-	6,322	6,322	-

	-			-			-		

	NH4-N			NO3-N			Total-N		
t (days)	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std
2	1,121	1,155	0,047	1,228	1,414	0,263	2,929	3,109	0,255
	1,188			1,600			3,289		
4	1,702	1,758	0,079	1,376	1,748	0,526	4,135	3,915	0,311
	1,813			2,120			3,695		
7	1,844	1,760	0,120	1,562	1,711	0,210	3,183	3,543	0,508
	1,675			1,860			3,902		
14	2,416	2,613	0,278	1,600	1,395	0,289	4,083	4,108	0,036
	2,810			1,190			4,134		
22	-	2,923	-	-	0,267	-	-	3,363	-
	2,923			0,267			3,363		
32	3,560	3,560	-	0,267	0,267	-	5,313	5,313	-
	-			-			-		
43	0,110	0,068	0,058	11,606	10,676	1,315	4,213	4,238	0,035
	0,027			9,746			4,263		
56	0,058	0,041	0,024	5,952	5,227	1,026	6,013	5,613	0,566
	0,024			4,501			5,213		
63	0,050	0,055	0,007	4,836	4,297	0,763	6,103	5,523	0,820
	0,061			3,757			4,943		
68	0,119	0,119	-	4,948	4,948	-	3,493	3,493	-
	-			-			-		

t (days)				pH
2	13:15πμ	1.ph.a	7,36	7,37
		1.ph.b	7,38	
4	12:00πμ	1.ph.a	7,16	7,15
		1.ph.b	7,14	
7	12:30πμ	1.ph.a	6,95	6,92
		1.ph.b	6,89	
14	12:30πμ	1.ph.a	7,09	7,10
		1.ph.b	7,11	
22	18:00μμ	1.ph.a	6,97	6,94
		1.ph.b	6,92	
32	14:00μμ	1.ph.a	7,08	7,07
		1.ph.b	7,06	
43	16:20μμ	1.ph.a	7,02	7,04
		1.ph.b	7,07	
56	13:00πμ	1.ph.a	7,01	7,03
		1.ph.b	7,05	
63	14:15μμ	1.ph.a	7,21	7,22
		1.ph.b	7,24	
68	12:00πμ	1.ph.a	7,2	7,21
		1.ph.b	7,23	

Πείραμα 3°

	phenols			TOC			COD		
t (days)	C, mg/L	C ave, mg/L	std C	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std
2	2,174	2,242	0,095	19,107	22,396	4,653	37,935	39,765	2,588
	2,309			25,686			41,595		
4	1,823	2,094	0,384	18,467	19,335	1,228	18,635	21,463	4,000
	2,366			20,203			24,291		
7	1,873	1,925	0,074	25,366	22,808	3,619	23,959	28,285	6,118
	1,977			20,249			32,610		
14	1,146	1,132	0,019	24,315	24,315	0,000	11,979	19,966	11,294
	1,118			24,315			27,952		
22	0,672	0,672	-	13,357	17,442	5,778	13,976	18,135	5,882
	0,672			21,528			22,295		
32	1,076	0,869	0,292	16,593	17,987	1,971	17,636	15,640	2,824
	0,663			19,381			13,643		
43	0,831	0,831	-	14,446	14,446	-	17,636	17,636	-
	-			-			-		
56	0,863	0,679	0,260	15,184	14,747	0,619	6,655	7,653	1,412
	0,496			14,309			8,652		
63	0,835	0,805	0,043	16,639	15,794	1,195	21,962	21,629	0,471
	0,774			14,949			21,297		
68	0,331	0,475	0,205	14,263	13,989	0,388	23,959	18,302	8,000
	0,621			13,715			12,645		

	NH4-N			NO3-N			Total-N		
t (days)	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std
2	0,557	0,691	0,190	0,967	1,321	0,500	2,775	2,904	0,182
	0,826			1,674			3,032		
4	0,549	1,039	0,693	1,562	1,283	0,395	2,827	2,929	0,145
	1,529			1,004			3,032		
7	1,401	1,747	0,488	1,600	1,618	0,026	3,135	3,598	0,655
	2,092			1,637			4,061		
14	2,156	1,968	0,266	1,488	1,507	0,026	4,164	4,112	0,073
	1,780			1,525			4,061		
22	3,210	2,615	0,842	0,267	0,971	0,995	4,370	4,575	0,291
	2,019			1,674			4,781		
32	2,971	3,450	0,678	1,339	0,803	0,758	5,655	6,324	0,946
	3,929			0,267			6,993		
43	0,110	0,110	-	8,779	8,779	-	4,164	4,164	-
	-			-			-		
56	0,021	0,014	0,010	7,328	6,231	1,552	5,758	5,244	0,727
	0,007			5,134			4,730		
63	0,042	0,029	0,017	5,989	6,064	0,105	7,147	5,990	1,637
	0,017			6,138			4,833		
68	0,048	0,055	0,009	6,845	6,826	0,026	4,010	3,392	0,873
	0,061			6,808			2,775		

t (days)			pH
2	pH.a	7,37	7,37
	pH.b	7,37	
4	pH.a	7,28	7,23
	pH.b	7,19	
7	pH.a	7,24	7,07
	pH.b	6,95	
14	pH.a	7,12	7,10
	pH.b	7,08	
22	pH.a	6,99	6,98
	pH.b	6,98	
32	pH.a	7,02	6,96
	pH.b	6,91	
43	pH.a	7,06	7,08
	pH.b	7,11	
56	pH.a	7,10	7,12
	pH.b	7,15	
63	pH.a	7,27	7,29
	pH.b	7,31	
68	pH.a	7,30	7,32
	pH.b	7,34	

Επιμέρους πειράματα

Παρακάτω παραθέτονται τα αποτελέσματα από του περάματος με την άμμο:

	NH4-N			NO3-N			TotalN		
t (days)	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C, mg/L	Cave, mg/L	std
2	0,053	0,052	0,001	0,074	0,223	0,210	1,335	1,309	0,036
2	0,052			0,372			1,283		
4	0,047	0,058	0,014	0,260	0,130	0,184	0,722	1,025	0,428
4	0,068			0,000			1,328		
7	0,013	0,036	0,032	0,595	0,595	0,000	0,583	1,413	1,173
7	0,059			0,595			2,243		

	phenols			COD			TOC		
t (days)	C, mg/L	C ave, mg/L	std C	C, mg/L	Cave, mg/L	std	C mg/L	Cave, mg/L	std
2	0,292	0,233	0,083	0,000	0,000	0,000	11,884	9,622	3,199
2	0,174			0,000			7,360		
4	0,127	0,165	0,054	0,000	0,000	0,000	12,980	14,465	2,100
4	0,203			0,000			15,950		
7	0,156	0,154	0,002	2,662	2,163	0,706	11,746	10,718	1,454
7	0,153			1,664			9,690		