



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Ελεγχόμενη Φυσική Αποκατάσταση Στη
Λεκάνη Απορροής Του Ποταμού Ευρώτα»**



ΓΙΩΤΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ-ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

Εξεταστική επιτροπή:

**Νικολαΐδης Νικόλαος (Επιβλέπων)
Καρατζάς Γεώργιος
Τσούτσος Θεοχάρης**

**Χανιά
Ιούλιος 2008**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία ξεκίνησε το Ιανουάριο του 2008, όπου έγινε και η ανάθεση του θέματος από τον Καθηγητή κύριο Νικολαΐδη Νικόλαο, και ολοκληρώθηκε το Ιούνιο του 2008. Για την ολοκλήρωσή της, πέραν της προσωπικής εργασίας, βοήθησαν πολλοί άνθρωποι τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή Κύριο Νικολαΐδη Νικόλαο, για την ανάθεση του θέματος και την πολύτιμη και δημιουργική συνεργασία. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να αποκτήσω αρκετές γνώσεις στον τομέα αυτό και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Ευχαριστώ τους Καθηγητές της τριμελούς επιτροπής, Κύριο Καρατζά Γεώργιο και Τσούτσο Θεοχάρη.

Επίσης, ευχαριστώ τη Φωτεινή Σταμάτη, την Ουρανία Τζωράκη, τον Δανιήλ Μωραΐτη, την Ελπίδα Περουλάκη, την Κωνσταντίνα Τυροβολά, και την Barbara Casentini για την ουσιαστική βοήθειά τους, όπου αυτή χρειάστηκε.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη από το Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών Και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων και τους βοηθούς του για την ευχάριστη συνεργασία μας.

Οφείλω επιπλέον να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου που με βοήθησαν όσο κάναμε μαζί τη διπλωματική μας, Σταύρο Ναυροζίδη και Νικόλαο Χαλκιά.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένειά μου και τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν και με στήριζαν καθόλη την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος της Ευρωπαϊκής Ένωσης LIFE – ENVIRONMENT – LIFE05NV/GR/000245 ΕΕ “Environmental Friendly Technologies for Rural Development” (EnviFriendly). Η υλοποίησή της έγινε στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, τομέας Περιβαλλοντικής Υδραυλικής και Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης.

Κύριος στόχος της εν λόγω εργασίας είναι η παρουσίαση του δεύτερου σταδίου εφαρμογής της μεθόδου της Ελεγχόμενης Φυσικής Αποκατάστασης (Ε.Φ.Α.) για την λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα, το οποίο αναφέρεται στους φυσικούς μηχανισμούς με τους οποίους επιτυγχάνεται η Ε.Φ.Α. Με την πραγματοποίηση πειραμάτων ισορροπίας και κινητικών πειραμάτων στο εργαστήριο μελετήθηκαν οι μηχανισμοί της ανοργανοποίησης, προσρόφησης και εκχύλισης ρύπων σε ιζήματα του ποταμού Ευρώτα. Οι ρύποι που μελετήθηκαν ήταν τα νιτρικά (NO_3^-), η αμμωνία (NH_3), τα φωσφορικά (PO_4^-), ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC) και το διαλυτό οργανικό άζωτο (DON).

Στο Κεφάλαιο 1 της εργασίας παρουσιάζεται ο σκοπός της εργασίας και γίνεται αναφορά της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2000/60/ΕΚ, των στόχων της και της αναγκαιότητας εφαρμογής της. Επίσης, δίνεται περιληπτικά η έννοια της Ελεγχόμενης Φυσικής Αποκατάστασης και τα στάδια εφαρμογής της.

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση στις μέχρι τώρα ενδείξεις της Ε.Φ.Α. στον ποταμό Ευρώτα, στους κύκλους του αζώτου και φωσφόρου και στις διεργασίες της προσρόφησης και εκχύλισης που μελετώνται ως μηχανισμοί φυσικής αποκατάστασης.

Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται συνοπτική περιγραφή της περιοχής μελέτης, δηλαδή της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα. Δίνονται στοιχεία για τη μορφολογία, την υδρολογία, την γεωλογία, τις χρήσεις γης, το κλίμα και τις περιβαλλοντικές πιέσεις στην περιοχή.

Εν συνεχεία, στο Κεφάλαιο 4 γίνεται μια μικρή περιγραφή της περιοχής όπου έγινε η δειγματοληψία των προς ανάλυση ιζημάτων και παρουσιάζεται η μεθοδολογία όλων των πειραμάτων που εφαρμόστηκαν στο εργαστήριο και των πρότυπων μεθόδων.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 δίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και γίνεται η συσχέτιση αυτών με τα χαρακτηριστικά των ιζημάτων. Έτσι, προκύπτουν συμπεράσματα στο Κεφάλαιο 6 όσον αφορά τη συμπεριφορά των ρύπων στα ιζήματα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ 1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ 6

2.1 Ενδείξεις Φυσικής Αποκατάστασης.....	6
2.2 Κύκλος αζώτου.....	13
2.2.1 Γενικά.....	13
2.2.2 Μορφές αζώτου.....	13
2.2.3 Δέσμευση μοριακού αζώτου (N ₂) (Fixation).....	14
2.2.4 Ανοργανοποίηση – Αμμωνιοποίηση (Mineralization).....	15
2.2.5 Νιτροποίηση (Nitrification).....	16
2.2.6 Απονιτροποίηση (Denitrification).....	16
2.2.7 Διαταραχές κύκλου.....	17
2.3 Κύκλος φωσφόρου.....	19
2.3.1 Γενικά.....	19
2.3.2 Μορφές φωσφόρου.....	21
2.3.3 Διαταραχές κύκλου.....	22
2.3.4 Φώσφορος στα επιφανειακά νερά.....	23
2.3.4.1 Ευτροφισμός.....	23
2.3.4.2 Συγκέντρωση διαλυτού ανόργανου φωσφόρου (DIP).....	24
2.4 Προσρόφηση.....	25
2.4.1 Γενικά.....	25
2.4.2 Μηχανισμοί προσρόφησης.....	25
2.4.3 Ισορροπία της προσρόφησης.....	27
2.4.4 Προσρόφηση του φωσφόρου στο έδαφος.....	28
2.5 Εκχύλιση.....	29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 31

3.1 Γεωγραφική θέση και διοικητική υπαγωγή.....	31
3.2 Γεωμορφολογικά και εδαφολογικά στοιχεία.....	31
3.2.1 Γεωμορφολογικά στοιχεία.....	31
3.2.2. Εδαφολογικά στοιχεία.....	32
3.3 Χρήσεις γης.....	34
3.3.1 Γεωργία	34
3.5 Υδροφορίες.....	36
3.6 Κλιματολογικά στοιχεία.....	36
3.7 Πιέσεις στη λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα.....	37
3.7.1 Σημειακές πιέσεις.....	37
3.7.2 Μη σημειακές πιέσεις.....	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

41

4.1 Δειγματοληψία.....	41
4.2 Σχεδιασμός πειραμάτων.....	44
4.3 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών εδάφους.....	45
4.4 Παρασκευή διαλυμάτων.....	45
4.5 Πειράματα φωσφόρου.....	46
4.5.1 Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου.....	46
4.5.2 Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου..	47
4.6 Πειράματα αζώτου.....	49
4.6.1 Δυναμικό οξειδοαναγωγής.....	49
4.6.2 Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου.....	48
4.6.3 Πείραμα προσδιορισμού ικανότητας ανοργανοποίησης διαλείποντος έργου.....	50
4.6.3.1 Ανάλυση UV.....	51
4.7 Περιγραφή πρότυπων μεθόδων.....	50
4.7.1 Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών εδάφους.....	52
4.7.2 Χώνευση για προσδιορισμό ολικού αζώτου Kjeldahl (TKN).....	55
4.7.3 Πρότυπες μέθοδοι Hach.....	57
4.7.4 Ανάλυση DOC.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

62

5.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εδάφους.....	62
5.2 Πειράματα φωσφόρου.....	63
5.2.1 Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου.....	63
5.2.2 Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου.....	66
5.3 Πειράματα αζώτου.....	73
5.3.1 Δυναμικό οξειδοαναγωγής.....	73
5.3.2 Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου.....	74
5.3.3 Πείραμα προσδιορισμού ικανότητας ανοργανοποίησης – Ισορροπίας εκχύλισης διαλείποντος έργου.....	77
5.3.3.1 Ανάλυση UV.....	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

83

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Φυμάτια αζωτοδεσμευτικών βακτηρίων στις ρίζες ψυχανθών.....	14
Εικόνα 2.2: Κύκλος αζώτου.....	18
Εικόνα 2.3: Κύκλος φωσφόρου σε λίμνη.....	22
Εικόνα 2.4: Προσομοίωση διαδικασίας προσρόφησης σε εδαφικό σωματίδιο.....	27
Εικόνες 3.1: Ρύπανση από απόβλητα χυμοποιίου (Ανδριανάκη Μ., 2007).....	38
Εικόνα 4.1: Περιοχή Παλαιομονάστηρου (πηγή: Google earth).....	43
Εικόνα 4.2: Περιοχή Παλαιομονάστηρου (πηγή: Google earth).....	43
Εικόνα 4.3: Δείγμα εδάφους από Παλαιομονάστηρο.....	43
Εικόνα 4.4: Ανάλυση κοκκομετρίας.....	53

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1: Μέσος όρος ετησίων συγκεντρώσεων $\text{NO}_3\text{-N}$ κατά μήκος του Ευρώτα για τα έτη 2003-2005 (στοιχεία ΥΕΒ,Λακωνίας).....	7
Διάγραμμα 2.2: Διαγράμματα με αποτελέσματα των μετρήσεων για το COD, το ολικό άζωτο και τον ολικό φώσφορο για το Φεβρουάριο του 1992 και τον Ιούλιο του 1992.....	9
Διαγράμματα 2.3: Συγκεντρώσεις $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, COD, DO και ολικών φαινολών κατά μήκος του Ευρώτα από τις 5 δειγματοληψίες (median, Q1, Q3).....	12
Διάγραμμα 2.4: Απλοποιημένη σχηματική διάταξη των κύριων ανόργανων μορφών του φωσφόρου στο έδαφος.....	29
Διάγραμμα 5.1: Σύσταση εδάφους (πηγή του σχήματος: ελεύθερη Ιστοσελίδα www.soils.usda.gov).....	63
Διάγραμμα 5.2: Συγκέντρωση διαλυτού ανόργανου φωσφόρου στο ίζημα Α σε συνάρτηση με τον χρόνο.....	65
Διάγραμμα 5.3: Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στο ίζημα Α	65
Διάγραμμα 5.4: Συγκέντρωση διαλυτού ανόργανου φωσφόρου στο ίζημα Β σε συνάρτηση με τον χρόνο.....	66
Διάγραμμα 5.5: Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στο ίζημα Β.....	66
Διάγραμμα 5.6: Προσροφημένος φώσφορος σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας στο ίζημα Α.....	67
Διάγραμμα 5.7: Προσροφημένος φώσφορος σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας στο ίζημα Β.....	67
Διάγραμμα 5.8: Ισόθερμος Freundlich στο ίζημα Α.....	68
Διάγραμμα 5.9: Ισόθερμος Freundlich στο ίζημα Β.....	68
Διάγραμμα 5.10: Προσομοίωση των πραγματικών τιμών με Ισόθερμο Freundlich στο ίζημα Α.....	69
Διάγραμμα 5.11: Προσομοίωση των πραγματικών τιμών με Ισόθερμο Freundlich στο ίζημα Β.....	69

Διάγραμμα 5.12: Ισόθερμος Langmuir στο ιζημα Α.....	70
Διάγραμμα 5.13: Ισόθερμος Langmuir στο ιζημα Β.....	70
Διάγραμμα 5.14: Προσομοίωση των πραγματικών τιμών με Ισόθερμο Langmuir στο ιζημα Α.....	71
Διάγραμμα 5.15: Προσομοίωση των πραγματικών τιμών με Ισόθερμο Langmuir στο ιζημα Β.....	71
Διάγραμμα 5.16: Πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του προσροφήματος σε Συνάρτηση με τις τιμές της ισόθερμης Freundlich στο ιζημα Α.....	72
Διάγραμμα 5.17: Πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του προσροφήματος σε συνάρτηση με τις τιμές της ισόθερμης Langmuir στο ιζημα Α.....	72
Διάγραμμα 5.18: Πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του προσροφήματος σε συνάρτηση με τις τιμές της ισόθερμης Freundlich στο ιζημα Β.....	73
Διάγραμμα 5.19: Πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του προσροφήματος σε συνάρτηση με τις τιμές της ισόθερμης Langmuir στο ιζημα Β.....	73
Διάγραμμα 5.20 : Διαλυμένο οξυγόνο και δυναμικό οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ιζημα Α.....	74
Διάγραμμα 5.21 : Διαλυμένο οξυγόνο και δυναμικό οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ιζημα Β.....	74
Διάγραμμα 5.22 : Διαλυτό οργανικό άζωτο σε συνάρτηση με το χρόνο στο ιζημα Α.....	75
Διάγραμμα 5.23 : Νιτρικά σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ιζημα Α.....	75
Διάγραμμα 5.24 : Αμμωνιακό άζωτο σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ιζημα Α.....	75
Διάγραμμα 5.25 : Διαλυτό οργανικό άζωτο σε συνάρτηση με το χρόνο στο ιζημα	75
Διάγραμμα 5.26 : Νιτρικά σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ιζημα Β.....	75
Διάγραμμα 5.27 : Αμμωνιακό άζωτο σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ιζημα Β.....	75
Διάγραμμα 5.28: Διαλυτός οργανικός άνθρακας σε συνάρτηση με το χρόνο στο ιζημα Α.....	75
Διάγραμμα 5.29: Διαλυτός οργανικός άνθρακας σε συνάρτηση με το χρόνο στο ιζημα Β.....	75
Διάγραμμα 5.30: Ικανότητα ανοργανοποίησης στο ιζημα Α.....	78
Διάγραμμα 5.31: Ικανότητα ανοργανοποίησης στο ιζημα Β.....	78

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.1: Μέθοδοι για υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων ιζημάτων.....	45
Πίνακας 4.2: Σύνθεση συνθετικού νερού.....	46
Πίνακας 4.3: Προσδιορισμός αζώτου Kjeldahl στερεών δειγμάτων.....	55
Πίνακας 4.4: Προσδιορισμός αζώτου Kjeldahl υγρών δειγμάτων.....	56
Πίνακας 5.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιζημάτων.....	62
Πίνακας 5.2: Πίνακας συντελεστών Freundlich στα δύο ιζήματα.....	71
Πίνακας 5.3: Πίνακας συντελεστών Langmuir στα δύο ιζήματα.....	71
Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα μετρήσεων μιας ώρας του πειράματος ισορροπίας εκχύλισης.....	77

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα μετρήσεων μιας εβδομάδας του πειράματος ισορροπίας εκχύλισης.....	77
Πίνακας 5.6: Προσδιορισμός ικανότητας ανοργανοποίησης του πειράματος ισορροπίας εκχύλισης.....	78
Πίνακας 5.7 : Ικανότητα ανοργανοποίησης διαφόρων ιζημάτων.....	79
Πίνακας 5.8: Ανάλυση UV.....	79

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΧΑΡΤΩΝ

Χάρτης 2.1: Χάρτης ισο-συγκεντρωσιακών γραμμών των νιτρικών ιόντων στον υπόγειο υδροφορέα της περιοχής της Σπάρτης (Antonakos et al.,2000).....	10
Χάρτης 2.2: Χάρτης ισο-συγκεντρωσιακών γραμμών των ιόντων χλωρίου στον υπόγειο υδροφορέα της περιοχής της Σπάρτης (Antonakos et al., 2000).....	10
Χάρτης 3.1: Ανάγλυφο της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα.....	32
Χάρτης 3.2. : Εδαφολογικός χάρτης Λεκάνης απορροής Ευρώτα.....	33
Χάρτης 3.3: Χρήσεις γης στη λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα και η καμένη Εντός της λεκάνης έκταση, από τις φωτιές του Αυγούστου 2007.....	35
Χάρτης 3.4.: Σημειακές πηγές ρύπανσης (σκουπιδότοποι, χυμοποιία, ελαιουργεία) εντός της λεκάνης.....	37
Χάρτης 4.1: Σημεία προκαταρκτικής δειγματοληψίας εδαφών παράκτιας ζώνης στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα.....	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Η ρύπανση των υδατικών οικοσυστημάτων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα για τις αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες. Η υποβάθμιση των επιφανειακών νερών και ιδιαίτερα η υποβάθμιση της ποιότητας νερού των ποταμών αποτελεί μέρος του προβλήματος αυτού. Συχνές αιτίες της υποβάθμισης αυτής είναι οι διάφορες σημειακές και μη πηγές ρύπανσης. Για τη βελτίωση της ποιότητας του νερού και της οικολογικής ποιότητας των επιφανειακών, υπόγειων υδάτων και των υδάτων της παράκτιας ζώνης η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε την Οδηγία Πλαίσιο 2000/60 ή αλλιώς Οδηγία-Πλαίσιο για το Νερό (Water Framework Directive, WFD) «για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων».

Μέσα από ένα ιδιαιτέρως αυστηρό και απαιτητικό χρονοδιάγραμμα, τα Κράτη-Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης καλούνται, στο πλαίσιο της Κοινής Στρατηγικής για την Εφαρμογή της Οδηγίας 2000/60/EK (Common Implementation Strategy – CIS) να υλοποιήσουν μία σειρά δράσεων προκειμένου να εξασφαλίσουν την καλή κατάσταση όλων των υδάτινων σωμάτων μέχρι το έτος 2015. Όσον αφορά στα επιφανειακά νερά, «καλή κατάσταση» θεωρείται η «καλή οικολογική» και η «καλή χημική κατάσταση», ενώ όσον αφορά στα υπόγεια νερά, «καλή κατάσταση» θεωρείται η «καλή ποσοτική» και η «καλή χημική κατάσταση».

Η Οδηγία-Πλαίσιο, μεταξύ άλλων:

- Στοχεύει στην προστασία και διαχείριση όλων των υδάτων (εσωτερικών επιφανειακών, μεταβατικών, παράκτιων και υπογείων).
- Θέτει φιλόδοξους στόχους για να εξασφαλιστεί ότι όλα τα ύδατα θα ανταποκρίνονται στην «καλή κατάσταση» μέχρι το 2015.
- Δημιουργεί σύστημα διαχείρισης σε επίπεδο λεκάνης απορροής ποταμού.
- Απαιτεί διασυνοριακή συνεργασία μεταξύ χωρών και όλων των εμπλεκόμενων μερών (στην περίπτωση των διεθνών περιοχών λεκάνης απορροής ποταμού).
- Εξασφαλίζει ενεργό συμμετοχή όλων των φορέων και των πολιτών, συμπεριλαμβανομένων των μη κυβερνητικών οργανισμών και των τοπικών αρχών, στις δραστηριότητες της διαχείρισης των υδάτων.

- Εξασφαλίζει μείωση και έλεγχο της ρύπανσης από πιέσεις όπως η γεωργία, η βιομηχανική δραστηριότητα κ.λπ.
- Απαιτεί πολιτικές τιμολόγησης του νερού και επιβάλλει ότι ο «ρυπαίνων πληρώνει».
- Αποβλέπει στην απλοποίηση του νομοθετικού πλαισίου και τέλος,
- Εξισορροπεί τα «συμφέροντα» του περιβάλλοντος με τα συμφέροντα αυτών που εξαρτώνται από αυτό (Οδηγία 2000/60/ΕΚ, 2000).

Βάσει, λοιπόν, της οδηγίας 2000/60 κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη ολοκληρωμένων και βιώσιμων σχεδίων διαχείρισης σε επίπεδο λεκάνης απορροής καθώς και δράσεων αποκατάστασης. Μέχρι σήμερα, λόγω της έλλειψης ολοκληρωμένων και βιώσιμων σχεδίων διαχείρισης, περιβαλλοντικές τεχνολογίες είχαν εφαρμοστεί μεμονωμένα και σποραδικά, μη λαμβάνοντας υπόψη τις επιπτώσεις σε μεγαλύτερη κλίμακα, και κυρίως σε ολόκληρη τη λεκάνη απορροής. Έτσι γίνεται εμφανές ότι υπάρχει άμεση ανάγκη να ενσωματωθεί ο σχεδιασμός τεχνολογιών απορρύπανσης και προστασίας περιβάλλοντος με τα σχέδια διαχείρισης υδάτων λεκάνης απορροής και παράκτιας ζώνης, καθόσον η επάρκεια του νερού και η ελαχιστοποίηση της ρύπανσης είναι κρίσιμοι παράγοντες για κάθε ποταμό και την αγροτική ανάπτυξη της κάθε περιοχής, σύμφωνα με τη νέα Κοινή Αγροτική Πολιτική (Νικολαΐδης Ν. κ.α., 2007).

Για την αποκατάσταση λοιπόν ρυπασμένων περιοχών έχουν δημιουργηθεί διάφορες τεχνολογίες απορρύπανσης. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας απορρύπανσης εξαρτάται από τη φύση, τη συγκέντρωση και ποσότητα του ρυπαντή, το είδος της πηγής ρύπανσης (σημειακή ή διάχυτη, συνεχής ή παροδική), το πάχος της ακόρεστης και κορεσμένης ζώνης, το κόστος και τη διαθέσιμη τεχνολογία, καθώς και τη μελλοντική χρήση γης. Κυριότερες τεχνολογίες απορρύπανσης των υπογείων υδροφορέων είναι: η τεχνική της άντλησης και επεξεργασίας (Pump and Treat Systems), η τεχνική της εκχύλισης αερίων εδάφους (Soil Vapor Extraction), η τεχνική των υπογείων φραγμάτων (Reactive Walls), η τεχνική του αερισμού (Air Sparging), η βιολογική αποκατάσταση (Bio-Remediation), η φυτοεξυγίανση (Phytoremediation), η φυσική αποκατάσταση (Natural Attenuation) κ.ά. (Γιδαράκος Ε. κ.α., 2005).

Η απλούστερη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος περιβαλλοντικής αποκατάστασης είναι η λεγόμενη «μηδενική λύση». Σύμφωνα με αυτή δεν λαμβάνονται ειδικά μέτρα απορρύπανσης, αλλά η εξασθένιση του ρυπαντικού φορτίου επαφίεται στους φυσικούς μηχανισμούς υποβάθμισης. Η μέθοδος αυτή αναφέρεται ως Ελεγχόμενη Φυσική Αποκατάσταση (Ε.Φ.Α.) και

χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από την Environmental Protection Agency (EPA) των Η.Π.Α. και αναγνωρίστηκε σαν τεχνολογία αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η Ε.Φ.Α. μπορεί να είναι εφικτή όταν φυσικές

διεργασίες, υπό κατάλληλες συνθήκες, μετατρέπουν συγκεκριμένους ρύπους στο έδαφος και στο νερό, σε προϊόντα τα οποία είναι είτε ακίνδυνα είτε ισχυρά ακινητοποιημένα και δεν αποτελούν πλέον απειλή για τον υδάτινο αποδέκτη (US EPA, 2001). Η τεχνολογία αυτή έχει ευρεία αποδοχή στις Η.Π.Α., στην Ευρώπη όμως, μόλις πρόσφατα, έχει αρχίσει να προκαλεί το ενδιαφέρον. Τυπικά, οι διεργασίες της φυσικής αποκατάστασης συμβαίνουν σε όλες τις περιοχές, σε διαφορετικό όμως βαθμό αποτελεσματικότητας, ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του παρόντος ρύπου και τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους και του νερού. Η φυσική αποκατάσταση μπορεί να λειτουργήσει με τρεις τρόπους:

1. Μετατροπή των ρύπων σε λιγότερο τοξική μορφή μέσω διεργασιών όπως βιοαποικοδόμηση ή αβιοτικές μετατροπές.
2. Μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων.
3. Μείωση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας μέσω της προσρόφησης του ρύπου στο έδαφος ή στα ιζήματα.

Για να εκτιμηθεί αν μπορεί ή όχι να εφαρμοσθεί η Ε.Φ.Α. για κάποιο ρύπο αλλά και με ποιο τρόπο, είναι χρήσιμη η δημιουργία πρωτοκόλλων τα οποία θα δίνουν τις κατευθυντήριες γραμμές και τα βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν. Στις ΗΠΑ, εξαιτίας της μακροχρόνιας έρευνας πάνω στην Ε.Φ.Α., υπάρχουν διάφορα πρωτόκολλα για τους ρύπους για τους οποίους έχει εφαρμοσθεί. Η EPA προτείνει την προσέγγιση, των αποδεικτικών στοιχείων (lines of evidence), που συλλογικά παρέχουν μια βάση αξιολόγησης της λειτουργικότητας και αποτελεσματικότητας της ΕΦΑ. Αυτά περιγράφονται κατά τη σειρά με την οποία εφαρμόζονται συνήθως ως εξής (US-EPA, 1999):

1. **1^ο στάδιο:** Ιστορικά χημικά ή/και βιολογικά δεδομένα και δεδομένα πεδίου για τους υπό μελέτη ρύπους τα οποία καταδεικνύουν σαφείς και αξιόπιστες ενδείξεις μείωσης της μάζας, της συγκέντρωσης ή/και της τοξικότητας στο χώρο σε σχέση με την πηγή ρύπανσης (**Primary line: documented loss of contaminants**).
2. **2^ο στάδιο:** Στοιχεία από το πεδίο ή από εργαστηριακές μελέτες του μικρόκοσμου της περιοχής, οι οποίες έχουν γίνει σε συγκεκριμένο ρυπασμένο έδαφος της περιοχής, τα οποία δείχνουν άμεσα ότι λαμβάνουν χώρα συγκεκριμένες φυσικές διεργασίες οι οποίες έχουν την ικανότητα να διασπούν ή να μειώνουν τον κίνδυνο έκθεσης στους υπό μελέτη ρυπαντές. (**Third line: documented microbial activity**).

3. **3^ο στάδιο:** Υδρολογικά, γεωχημικά, βιολογικά ή ορυκτολογικά στοιχεία τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να δείξουν έμμεσα ότι ορισμένοι τύποι διεργασιών φυσικής συγκράτησης μπορεί να λειτουργούν στην περιοχή και να προσδιορίσουν το ρυθμό με τον οποίο οι διεργασίες αυτές μπορούν να μειώσουν τη συγκέντρωση των ρυπαντών στα επιθυμητά επίπεδα. Συνήθως στο στάδιο αυτό χρησιμοποιούνται μοντέλα. Με τη μοντελοποίηση μπορούν να προσομοιωθούν οι μηχανισμοί που οδηγούν στη φυσική συγκράτηση των ρύπων, να υπολογιστούν οι ρυθμοί με τους οποίους λειτουργούν οι μηχανισμοί αυτοί και να αναλυθούν ή να προβλεφθούν πειραματικά αποτελέσματα (***Secondary line: documented NA process***).

Τέλος, για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας και τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος, απαιτείται πρόγραμμα παρακολούθησης της περιοχής. Το πρόγραμμα παρακολούθησης, συχνά, είναι μέγιστης σημασίας, αφού πάντα υπάρχει η πιθανότητα να αυξηθεί η ρύπανση εξαιτίας μετακίνησης ρύπων ή λόγω άλλων αβεβαιοτήτων. Η συχνότητα παρακολούθησης πρέπει να είναι επαρκής και να επιτρέπει την ανίχνευση των πιθανών αλλαγών στις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Η παρακολούθηση πρέπει να εξασφαλίζει τη δυνατότητα υπολογισμού του ρυθμού των διεργασιών αποκατάστασης και πώς αυτοί αλλάζουν με το χρόνο. Το πρόγραμμα παρακολούθησης θα πρέπει να συνεχιστεί, μέχρι να επιτευχθούν πλήρως οι στόχοι εξυγίανσης και να διασφαλισθεί ότι η ρύπανση στην περιοχή δεν αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (US-EPA, 1999).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τρεις τύποι αποδεικτικών στοιχείων είναι αλληλοσυμπληρούμενοι και δεν αποτελούν στάδια εφαρμογής της Ε.Φ.Α., απλά προσφέρουν κατευθυντήριες για τον τρόπο συλλογής και αξιοποίησης των απαιτούμενων δεδομένων/εργαλείων προκειμένου να διαμορφωθεί η μεθοδολογία για να γίνει η αξιολόγηση της Ε.Φ.Α. ως τεχνολογία αποκατάστασης. Έτσι, για παράδειγμα, η μοντελοποίηση μπορεί να είναι χρήσιμη σε διάφορα στάδια της εφαρμογής της Ε.Φ.Α. Επίσης, η συλλογή δεδομένων απαιτεί μία σειρά ενεργειών η οποία είναι, στο μεγαλύτερο μέρος, κοινή, είτε πρόκειται για δεδομένα που αφορούν συγκεντρώσεις ρυπαντών στο νερό (primary evidence) είτε σε ρυπασμένο έδαφος (secondary evidence).

Η Ε.Φ.Α. έχει αρχίσει να εφαρμόζεται στα πλαίσια της ανάπτυξης διαχειριστικού σχεδίου για τη λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα και της παράκτιας ζώνης της περιοχής και αποτελεί μια από τις, φιλικές προς το περιβάλλον, τεχνολογίες που εφαρμόζονται στην περιοχή. Η συνεχής παρακολούθηση και η ποσοτικοποίηση της φυσικής ικανότητας της περιοχής να συγκρατεί και να μειώνει τους ρύπους σε συνδυασμό με την ορθολογική διαχείριση των υδάτων, θα οδηγήσει στην λήψη βέλτιστων αποφάσεων για τις απαιτούμενες δράσεις που πρέπει να γίνουν στο μέλλον έτσι ώστε να επιτευχθούν αποδεκτά επίπεδα ρύπανσης.

Μέχρι στιγμής στον Ευρώτα έχει ολοκληρωθεί το πρώτο στάδιο της Ε.Φ.Α. και το προκαταρκτικό τμήμα του τρίτου. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η αρχή της εφαρμογής του δεύτερου σταδίου της Ε.Φ.Α. με ανάλυση δύο εδαφών (ιζήματα) της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα, για την απόδειξη μέσω πειραμάτων της ύπαρξης φυσικής αποκατάστασης. Έτσι, εκπονήθηκαν πειράματα κινητικά και ισορροπίας προσρόφησης του φωσφόρου και εκχύλισης κάποιων μορφών του αζώτου ((νιτρικά (NO_3^-), αμμωνία (NH_3), διαλυτό οργανικό άζωτο (DON)), και έγινε προσδιορισμός του δυναμικού οξειδωαναγωγής των ιζημάτων, του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και πείραμα UV ανάλυσης για τον προσδιορισμό της ποιότητας της οργανικής ύλης των ιζημάτων, με σκοπό την ποσοτικοποίηση της ικανότητας της φυσικής αποκατάστασης. Η επιλογή της μέτρησης των παραπάνω ρύπων οφείλεται στο γεγονός ότι η λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα είναι μια περιοχή κυρίως αγροτική, χωρίς αναπτυγμένη βιομηχανία. Επομένως, οι κύριοι ρύποι που αναμένεται να επιβαρύνουν την περιοχή προέρχονται από τη γεωργία, την κτηνοτροφία και από μεταποιητικές μονάδες γεωργικών προϊόντων. Επίσης, στην έκβαση αποτελεσμάτων βοήθησαν και τα πειράματα προσδιορισμού των χαρακτηριστικών των ιζημάτων. Τα ίδια πειράματα θα εκπονηθούν και στα υπόλοιπα ιζήματα του Ευρώτα.

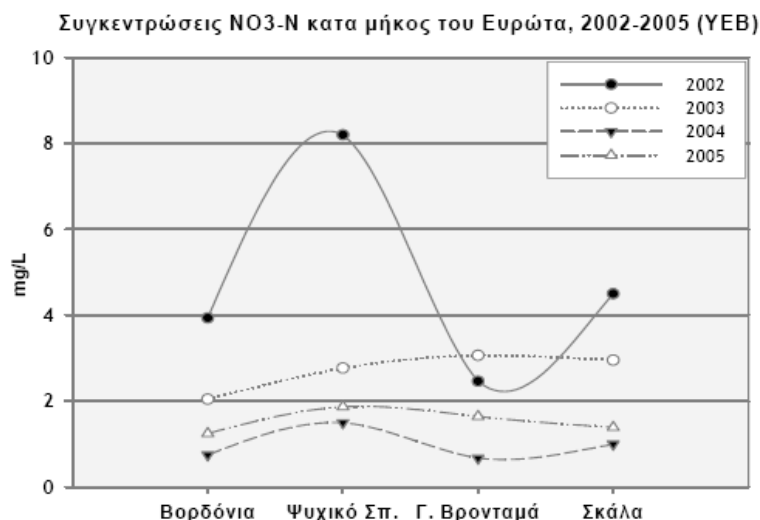
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Ενδείξεις Φυσικής Αποκατάστασης

Από την ανάλυση των ιστορικών δεδομένων και των δεδομένων επιφανειακού και υπογείου νερού στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα κατά την εφαρμογή του 1^{ου} σταδίου της Ε.Φ.Α. διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν ενδείξεις ύπαρξης φυσικών μηχανισμών και διεργασιών που οδηγούν στη συγκράτηση, αποδόμηση, μετατροπή ή καταστροφή των χημικών ενώσεων. Οι αρχικές ενδείξεις ύπαρξης φυσικής αποκατάστασης που προέκυψαν από ιστορικά δεδομένα είναι:

α) Δεδομένα παρακολούθησης του ποταμού Ευρώτα από την Υπηρεσία Εγγείων Βελτιώσεων της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Λακωνίας για τα έτη 2002-2005.

Όσον αφορά στα δεδομένα παρακολούθησης του ποταμού Ευρώτα από την Υπηρεσία Εγγείων Βελτιώσεων της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Λακωνίας έχει γίνει συστηματική παρακολούθηση της χημείας του ποταμού Ευρώτα και συγκεκριμένα στα ακόλουθα σημεία: 1) στο στενό Βορδονίας, που βρίσκεται στο βορειοδυτικό τμήμα της λεκάνης κοντά στις πηγές του Ευρώτα, 2) στο Ψυχικό Σπάρτης, που βρίσκεται κοντά στη Σπάρτη, 3) στη γέφυρα Λευκοχώματος κοντά στο Βρονταμά και 4) στη Σκάλα. Επίσης, μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην αποστραγγιστική τάφρο Ωμέγα, στο αποστραγγιστικό αντλιοστάσιο, ενώ λήφθηκαν κάποια δείγματα από γεωτρήσεις της περιοχής. Από τα στοιχεία για τις συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) υπολογίστηκαν οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου ($\text{NO}_3\text{-N}$) για τα έτη 2003-2005, όπως φαίνονται στο Διάγραμμα 2.1.



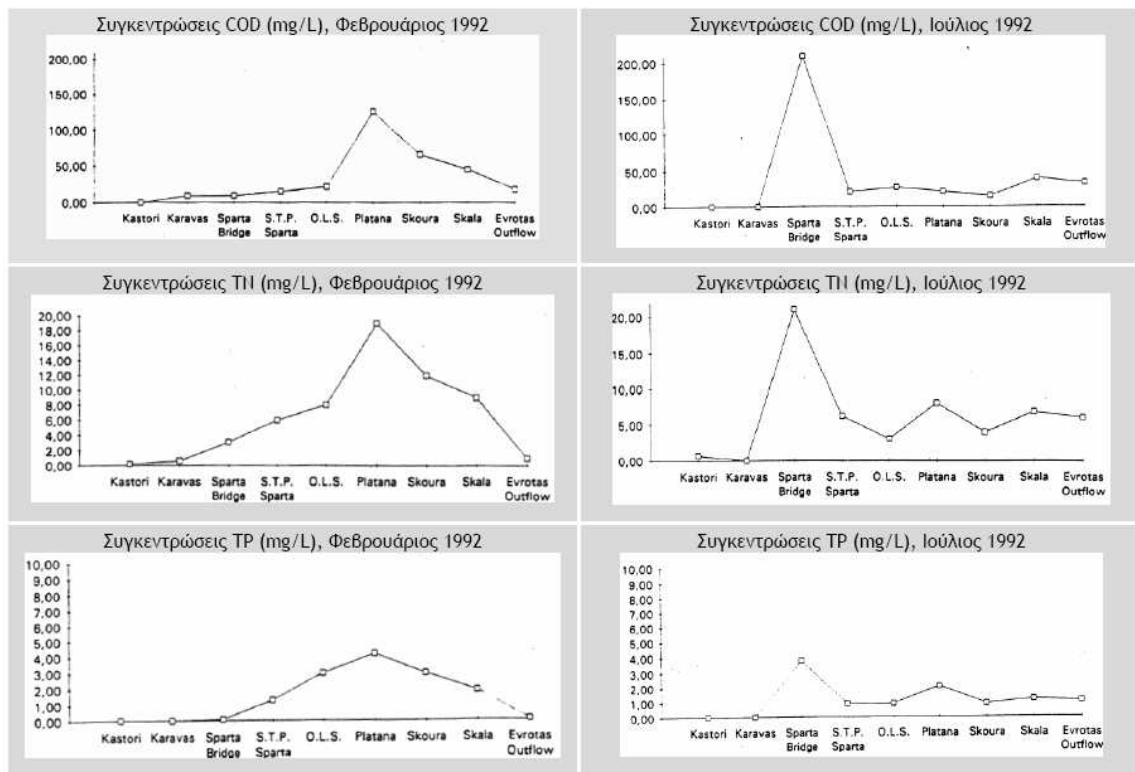
Διάγραμμα 2.1: Μέσος όρος ετησίων συγκεντρώσεων $\text{NO}_3\text{-N}$ κατά μήκος του Ευρώτα για τα έτη 2003-2005 (στοιχεία ΥΕΒ, Λακωνίας)

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι στην περιοχή της Βορδόνιας, η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου είναι μικρή, γεγονός αναμενόμενο αφού η περιοχή αυτή βρίσκεται στις παρυφές της λεκάνης απορροής, όπου τα φορτία που καταλήγουν στο ποτάμι δεν είναι μεγάλα. Στην περιοχή του Ψυχικού Σπάρτης οι συγκεντρώσεις είναι μεγάλες, αφού στην περιοχή αυτή υπάρχουν μεγάλες πιέσεις. Επίσης, στην πεδιάδα που βρίσκεται στην περιοχή της Σκάλας, πριν τις εκβολές του Ευρώτα, υπάρχουν πολλές καλλιέργειες και θερμοκήπια με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του αζώτου να παρουσιάζει και πάλι αύξηση μετά το Βρονταμά. Θα ήταν, λοιπόν, αναμενόμενο η συγκέντρωση του αζώτου να αυξάνεται κατά μήκος του ποταμού. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μείωση, για όλα τα έτη εκτός του 2003, γεγονός το οποίο έδειξε ότι υπάρχουν φυσικοί μηχανισμοί οι οποίοι συγκρατούν το άζωτο (Ανδριανάκη Μ., 2007).

β) Ευρωπαϊκό πρόγραμμα MEDSPA 90, ανάδοχος ΔΕΥΑ Σπάρτης «Περιβαλλοντική προστασία και ανάπτυξη της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα και των βορείων ακτών του κόλπου της Λακωνίας», 1993.

Για τη μελέτη των επιδράσεων της ρύπανσης στην ποιότητα των νερών του ποταμού Ευρώτα, στο πλαίσιο του προγράμματος MEDSPA 90, σχεδιάστηκε ένα δίκτυο παρακολούθησης, με 10 σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος του ποταμού, από το χωριό Καστόριο, που βρίσκεται βόρεια, μέχρι και τις εκβολές του Ευρώτα. Η περίοδος παρακολούθησης είχε διάρκεια ενός έτους, από τον Αύγουστο του 1991 έως τον Αύγουστο του 1992. Κατά την περίοδο αυτή έγιναν 7 δειγματοληψίες. Στα Διαγράμματα παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το COD, το ολικό άζωτο και τον ολικό φώσφορο για το Φεβρουάριο του 1992 και τον Ιούλιο του 1992. Ο μήνας Φεβρουάριος χαρακτηρίζεται από έντονη γεωργική και βιομηχανική δραστηριότητα αφού λειτουργούν τα χυμοποιία και τα ελαιουργεία της περιοχής και είναι η περίοδος που αρχίζει η λίπανση των καλλιεργειών. Επίσης, οι βροχοπτώσεις είναι έντονες και συνεπώς οι απορροές από τις γεωργικές και αστικές εκτάσεις είναι μεγάλες. Αποτέλεσμα λοιπόν, είναι η αύξηση των φορτίων στο ποτάμι καθώς προχωράει από το Καστόριο προς τις πιο επιβαρυνμένες περιοχές, όπως φαίνεται και από το παρακάτω Διάγραμμα 2.2. Η αύξηση όμως των φορτίων παρατηρείται μέχρι την περιοχή της Πλατάνας. Από τη Σκούρα και μετά οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών και του COD μειώνονται.

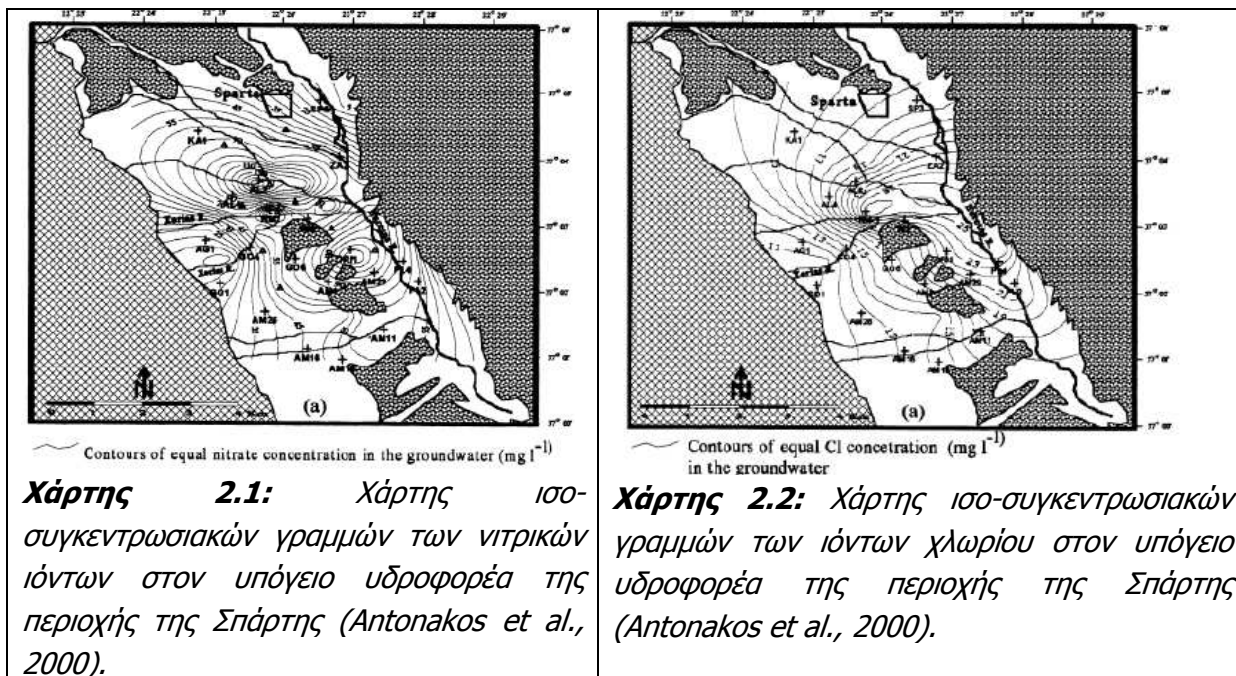
Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το ποτάμι έχει ικανότητες αυτοκαθαρισμού, και υπάρχουν φυσικοί μηχανισμοί οι οποίοι δίνουν τη δυνατότητα φυσικής αποκατάστασης. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες εξαιτίας της μείωσης των βροχοπτώσεων και της αυξημένης ζήτησης του νερού για την κάλυψη των αρδευτικών αναγκών, η ροή του ποταμού είναι ιδιαίτερα μειωμένη. Παρά τη μείωση της ροής παρατηρείται και κατά τον Ιούλιο σημαντική μείωση μέχρι την περιοχή της Σκούρας τόσο των θρεπτικών όσο και του COD. Αυτό αποδεικνύει ότι η δυνατότητα του αυτοκαθαρισμού του ποταμού δε σταματάει κατά τους καλοκαιρινούς μήνες με τη μείωση της ροής (MEDSPA, 1993).



Διάγραμμα 2.2: Διαγράμματα με αποτελέσματα των μετρήσεων για το COD, το ολικό άζωτο και τον ολικό φώσφορο για το Φεβρουάριο του 1992 και τον Ιούλιο του 1992.

γ) Διπλωματική εργασία του Αντωνάκου Ανδρέα: «Ρύπανση και μόλυνση του υπόγειου υδροφόρου της ευρύτερης περιοχής Σπάρτης από ανθρωπογενείς δραστηριότητες» στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης «Γεωεπιστήμες και Περιβάλλον» του Πανεπιστημίου Πατρών, 1997.

Στο πλαίσιο της υδροχημικής αυτής έρευνας, έγινε δειγματοληψία νερού από 20 σημεία ύδατος. Επίσης, δημιουργήθηκαν Χάρτες ισο-συγκεντρωσιακών καμπυλών των ιόντων χλωρίου και των νιτρικών.



Από τους Χάρτες, των ισο-συγκεντρωσιακών γραμμών των ιόντων χλωρίου και των νιτρικών, που παρατίθενται παραπάνω και οι οποίοι έχουν προκύψει από τα αποτελέσματα της υδροχημικής μελέτης, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η μέγιστη συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου είναι περίπου 27 mg/L και η μέγιστη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων είναι περίπου 150 mg/L . Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών είναι περίπου 10 mg/L για τα ιόντα χλωρίου και περίπου 4 mg/L για τα νιτρικά ιόντα. Γενικά, όσο απομακρυνόμαστε από την περιοχή ρύπανσης παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων η οποία δεν μπορεί να οφείλεται μόνο στη διάλυση τους από την εισροή νερού στον υπόγειο υδροφόρα αλλά επιπλέον φυσικοί μηχανισμοί οδηγούν στη μείωση αυτή. Επομένως αυτό μπορεί να αποτελέσει μια ένδειξη ύπαρξης φυσικής αποκατάστασης στην εξεταζόμενη περιοχή (Αντωνάκος Α., 1997).

Οι αρχικές ενδείξεις ύπαρξης φυσικής αποκατάστασης που προέκυψαν από δεδομένα υπογείου και επιφανειακού νερού στα πλαίσια του προγράμματος Envifriendly είναι τα εξής:

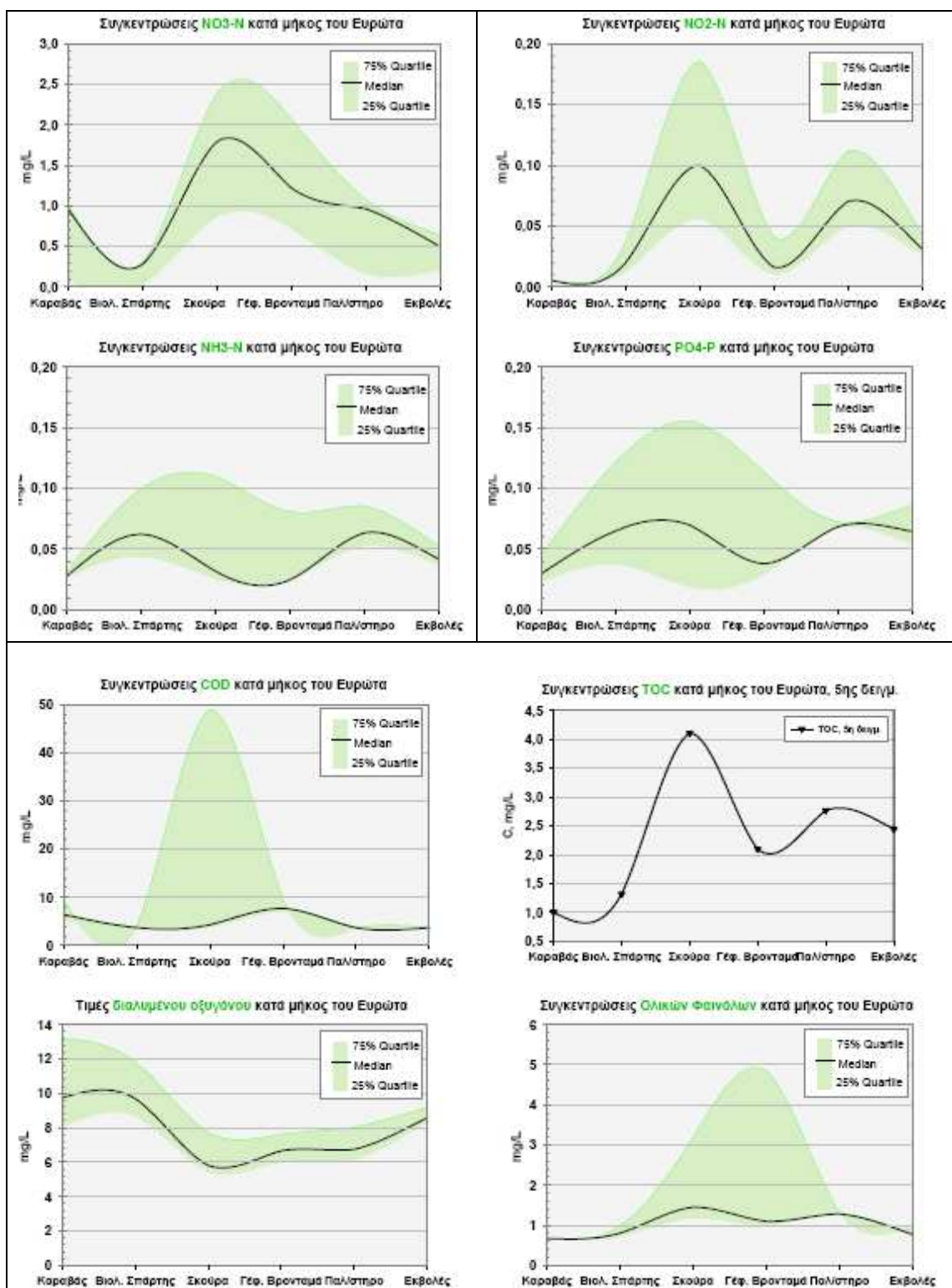
- **Διπλωματική εργασία της Βαλτά Αικατερίνης: «Φυσική αποκατάσταση ρυπαντών και αξιολόγηση της χημικής ποιότητας των υδάτων της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα» στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος με τίτλο «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης.**

Στο πλαίσιο της διπλωματικής αυτής εργασίας δημιουργήθηκε στον Ευρώτα δίκτυο δειγματοληψίας 64 σημείων, εκ των οποίων τα 31 ήταν επιφανειακό νερό (τα 8 πάνω στον Ευρώτα) και τα 33 υπόγειο νερό (πηγές, πηγάδια, γεωτρήσεις). Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 5 δειγματοληψίες (Βαλτά Α., 2008).

Τα Διαγράμματα 2.3 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των δειγματοληψιών ως η διάμεσος των μετρηθέντων τιμών από τις πέντε δειγματοληψίες και το εύρος των τιμών από το πρώτο [Q1 ή Q(25%)] έως το τρίτο [Q3 ή Q(75%)] τεταρτημόριο. Έτσι, από τα Διαγράμματα φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου κατά μήκος του Ευρώτα, παρουσιάζουν μέγιστο στην περιοχή της Σκούρας. Οι συγκεντρώσεις του νιτρώδους αζώτου παρουσιάζουν μέγιστη τιμή στη Σκούρα και στο Παλαιομονάστηρο, ενώ στις εκβολές μειώνονται. Την ίδια τάση παρουσιάζουν και τα φωσφορικά. Το COD αυξάνεται πάλι στη Σκούρα και μειώνεται στις εκβολές. Την ίδια τάση παρουσιάζει και ο ολικός οργανικός άνθρακας με μία παρεμβολή στη θέση Παλαιομονάστηρο όπου παρατηρείται σχετική αύξηση. Οι ολικές φαινόλες παρουσιάζουν αυξημένες τιμές από την περιοχή της Σκούρας μέχρι και το Παλαιομονάστηρο που όμως και πάλι μειώνονται στις εκβολές. Οι χαμηλότερες τιμές διαλυμένου οξυγόνου εντοπίζονται πάλι στη Σκούρα, ενώ χαμηλές είναι στη Γέφυρα Βρονταμά και στο Παλαιομονάστηρο που ωστόσο δεν είναι ανησυχητικές καθώς υπερβαίνουν τα 6mg/L. Το διαλυμένο οξυγόνο αυξάνεται πάλι στις εκβολές.

Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι κατά μήκος του ποταμού Ευρώτα υπάρχουν φυσικοί μηχανισμοί αποκατάστασης γιατί παρά το γεγονός ότι υπάρχουν σημειακές και διάχυτες πηγές ρύπανσης (όπως οικισμοί, ελαιοουργεία και καλλιέργειες) που θα έπρεπε να το επιβαρύνουν προσθετικά καθώς αυτό διέρχεται από τα κατά μήκος σημεία, στις εκβολές παρατηρείται μείωση των ρυπαντικών φορτίων. Επίσης, από την αξιολόγηση διαφάνηκε ότι οι περιοχές που έχουν υποστεί τη μεγαλύτερη υποβάθμιση από άποψη ποιότητας επιφανειακών υδάτων είναι ο Ευρώτας στην περιοχή της Σκούρας και του Παλαιομονάστηρου.

Κεφάλαιο 2



Διαγράμματα 2.3: Συγκεντρώσεις NO_3-N , NO_2-N , NH_3-N , PO_4-P , COD , DO και ολικών φαινόλων κατά μήκος του Ευρώτα από τις 5 δειγματοληψίες (median, Q_1 , Q_3)

2.2 Κύκλος αζώτου

2.2.1 Γενικά

Το άζωτο αποτελεί ένα σημαντικό χημικό στοιχείο για τη ζωή καθώς είναι συστατικό πολλών βιομορίων όπως των νουκλεϊκών οξέων και πρωτεϊνών. Αν και το άζωτο αφθονεί στην ατμόσφαιρα, καθώς αποτελεί το 79%, είναι χημικά αδρανές και δε μπορεί να διασπαστεί εύκολα από τους οργανισμούς στη μορφή με την οποία βρίσκεται (μοριακό άζωτο). Για το λόγο αυτό η εισαγωγή του ατμοσφαιρικού αζώτου στις τροφικές αλυσίδες των οικοσυστημάτων γίνεται με τη διαδικασία της αζωτοδέσμευσης, η οποία μετατρέπει το ατμοσφαιρικό άζωτο σε μορφές αξιοποιήσιμες από τους παραγωγούς.

Οι κύριες διεργασίες του κύκλου του αζώτου είναι η δέσμευση αέριου αζώτου (N_2), η αμμωνιοποίηση ή ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου, η νιτροποίηση της αμμωνιακής ρίζας και η απονιτροποίηση, καθώς και η δέσμευση του ανόργανου αζώτου από τα φυτά. Κάθε μια διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί από συγκεκριμένους μικροοργανισμούς.

2.2.2 Μορφές αζώτου

Το άζωτο μπορεί να σχηματίσει διάφορες ενώσεις λόγω των διαφορετικών βαθμών οξειδωσης που παρουσιάζει. Η πλειοψηφία αυτών των φυσικών μετασχηματισμών των ενώσεων αζώτου είναι μικροβιακά ελεγχόμενες, όπως υπαγορεύεται από το βαθμό οξειδωσής 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.

Το άζωτο στο έδαφος βρίσκεται λοιπόν σε δυο κύριες μορφές:

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

β) ανόργανη μορφή

(i) αμμωνιακό-N στα αργιλικά ορυκτά

(ii) μορφές ορυκτού-N όπως αμμώνιο (NH_4^+), νιτρώδη (NO_2^-) και νιτρικά (NO_3^-) στο εδαφικό διάλυμα(Οικονομόπουλος Α.,2005).

Επίσης, εργαστηριακά, το οργανικό άζωτο και η αμμωνία μπορούν να προσδιοριστούν από κοινού και αναφέρονται ως άζωτο Kjeldahl, από τη μέθοδο προσδιορισμού τους.

Οι περισσότεροι παραγωγικοί οργανισμοί μπορούν να απορροφήσουν μόνον τις δεσμευμένες μορφές του αμμωνιακού αζώτου (NH_3) και του νιτρικού αζώτου (NO_3^-). Έτσι, αν και το ατμοσφαιρικό N_2 αποτελεί τεράστιο ταμείωμα, 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 (Οικονομόπουλος Α., 2005).

2.2.3 Δέσμευση μοριακού αζώτου (N_2) (Fixation)

Δέσμευση μοριακού αζώτου (N_2) συμβαίνει όταν το αέριο άζωτο της ατμόσφαιρας ενσωματώνεται σε μορφές του αμμωνιακού αζώτου και των νιτρικών, οι οποίες χρησιμοποιούνται από ζώα και φυτά.

Η αζωτοδέσμευση διακρίνεται σε ατμοσφαιρική και βιολογική. Κατά την ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση το άζωτο της ατμόσφαιρας αντιδρά είτε με τους υδρατμούς, σχηματίζοντας αμμωνία, είτε με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, σχηματίζοντας νιτρικά ιόντα. Η απαραίτητη ενέργεια προσφέρεται από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις (αστραπές, κεραυνοί). Η αμμωνία και τα νιτρικά ιόντα μεταφέρονται με τη βροχή στο έδαφος. Η ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση κατέχει το 10% της συνολικής αζωτοδέσμευσης.

Η βιολογική αζωτοδέσμευση πραγματοποιείται από ελεύθερους ή συμβιωτικούς μικροοργανισμούς, ετερότροφους αλλά και αυτότροφους - φωτοσυνθετικούς. Σημαντικότερα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια είναι αυτά που ζουν συμβιωτικά στις ρίζες των ψυχανθών (όπως είναι το τριφύλλι, η μπιζελιά, η φασολιά, η φακή, η σόγια) σε ειδικά εξογκώματα (φυμάτια).



Εικόνα 2.1: Φυμάτια αζωτοδεσμευτικών βακτηρίων στις ρίζες ψυχανθών

Αυτά τα βακτήρια έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το ατμοσφαιρικό άζωτο και το μετατρέπουν σε νιτρικά ιόντα, τα οποία μπορούν να απορροφηθούν από τα ψυχανθή. Η βιολογική αζωτοδέσμευση κατέχει το 90% της συνολικής αζωτοδέσμευσης (Αδαμαντιάδου Σμ. κ.α.,2002).

Υπάρχει και η τεχνητή δέσμευση, εφεύρεση του αιώνα μας, η οποία πραγματοποιείται κυρίως με την παραγωγή τεχνητών λιπασμάτων.

Ανεξάρτητα από τον τρόπο δέσμευσης, οι πρωτογενείς οργανισμοί ενσωματώνουν το άζωτο στις παρασκευαζόμενες πρωτεΐνες. Από αυτούς εφοδιάζονται με το αναγκαίο οργανικό άζωτο όλοι οι υπόλοιποι οργανισμοί, ενώ διάφοροι ειδικευμένοι αποσυνθέτες διασπούν τις αζωτούχες ενώσεις της νεκρής οργανικής ύλης. Το μεγαλύτερο μέρος από αυτό το άζωτο παραμένει στο έδαφος ή στο νερό με τη μορφή νιτρικών ή αμμωνιακών αλάτων και ξαναχρησιμοποιείται από τα φυτά. Ένα μικρότερο μέρος ελευθερώνεται ως αέριο (N_2) στην ατμόσφαιρα και κλείνει τον κύκλο. Τέλος, κάποιες ποσότητες (N_2) βγαίνουν από τον κύκλο, διότι καταλήγουν ως ιζήματα στο βυθό των ωκεανών. Επίσης υπάρχει μικρός εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας με (N_2) από την ηφαιστειακή δραστηριότητα (Τζωράκη Ο.,2007).

2.2.4 Ανοργανοποίηση – Αμμωνιοποίηση (Mineralization)

Τόσο τα φυτά όσο και τα ζώα εγκαταλείπουν στο έδαφος νεκρή οργανική ύλη (καρπούς, φύλλα, νεκρά σώματα, τρίχωμα κλπ.) που φυσικά περιέχει άζωτο. Τα ζώα επιπροσθέτως αποβάλλουν αζωτούχα προϊόντα του μεταβολισμού τους, όπως είναι η ουρία, το ουρικό οξύ και τα περιττώματα. Όλες αυτές οι ουσίες διασπώνται από τους αποικοδομητές του εδάφους μέσα από μια διαδικασία που καταλήγει στην παραγωγή αμμωνίας.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του εδαφικού αζώτου 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 λοιπόν των οργανικών μορφών (μη διαθέσιμη μορφή) του αζώτου στις ανόργανες ή ορυκτές μορφές (διαθέσιμη μορφή για τα φυτά) είναι γνωστή ως αμμωνιοποίηση ή ανοργανοποίηση (mineralization). Γίνεται δηλαδή, μετατροπή του οργανικού αζώτου (org-N) σε ανόργανη μορφή, αμμωνία (NH_3) ή το προϊόν ιονισμού της, αμμωνιακή ρίζα (NH_4^+).

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

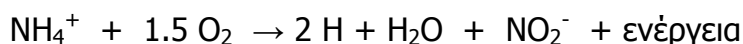
μικροοργανισμών που μπορούν να αποικοδομήσουν το οργανικό υπόλειμμα. Στη μετατροπή αυτή συμμετέχουν βακτήρια, μύκητες και ακτινομύκητες κατά τη διάρκεια της οποίας γίνεται αποσύνθεση ζωικών μικροβιακών και/ή φυτικών ιστών και βακτηριακού φορτίου. Σε αλκαλικά και ουδέτερα εδάφη κυριαρχούν τα βακτήρια, ενώ σε όξινα οι μύκητες (Οικονομόπουλος Α., 2005).

Μια άλλη σημαντική περίπτωση αμμωνιοποίησης αποτελεί η υδρόλυση των λιπασμάτων όπως για παράδειγμα η ουρία, ένωση αζώτου, η οποία απαντάται στα ούρα και στα λιπάσματα.

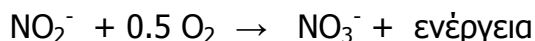
2.2.5 Νιτροποίηση (Nitrification)

Η νιτροποίηση είναι η μικροβιακή οξείδωση της αμμωνιακής ρίζας NH_4^+ σε νιτρώδη ρίζα NO_3^- από τα αυτοτροφικά χημικοσυνθετικά βακτήρια *Nitrosomonas* και *Nitrobacter*. Τα βακτήρια αυτά είναι αυστηρά αερόβια και παίρνουν την απαιτούμενη ενέργεια οξειδώνοντας την αμμωνία σε νιτρικά. 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.

Έτσι, αρχικά τα βακτήρια του γένους *Nitrosomonas* μετατρέπουν το αμμώνιο NH_4^+ σε νιτρώδη ρίζα σύμφωνα με την ακόλουθη ρίζα (Βενιέρη Δ. κ.α., 2006) :



Και στη συνέχεια, τα βακτήρια του γένους *Nitrobacter* μετατρέπουν τη νιτρώδη ρίζα σε νιτρική :



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.

2.2.6 Απονιτροποίηση (Denitrification)

Η απονιτροποίηση είναι επίσης 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. Τουλάχιστον 14 είδη απονιτροποιητικών βακτηρίων έχουν αναγνωρισθεί και είναι παρόντα σε

αφθονία σε χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον κατά τη διάρκεια της διεργασίας της απονιτροποίησης.

Η μικροβιακά ελεγχόμενη απονιτροποίηση αντιπροσωπεύεται από μια έκφραση κινητικής Michaelis-Menten απλού υποστρώματος, η οποία λαμβάνει υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας, της υγρασίας του εδάφους και τον παράγοντα της διαθεσιμότητας απονιτροποιώντων βακτηρίων και δείχνει την μικροβιακή ανάπτυξη σε συνάρτηση με την κατανάλωση υποστρώματος.

2.2.7 Διαταραχές κύκλου

Οι ενώσεις που περιέχουν άζωτο παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την αξιολόγηση της ρύπανσης των υδάτων. Η διαταραχή του κύκλου του αζώτου από τον άνθρωπο και η συσσώρευση αζώτου στα υδάτινα οικοσυστήματα έχουν ως συνέπειες:

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

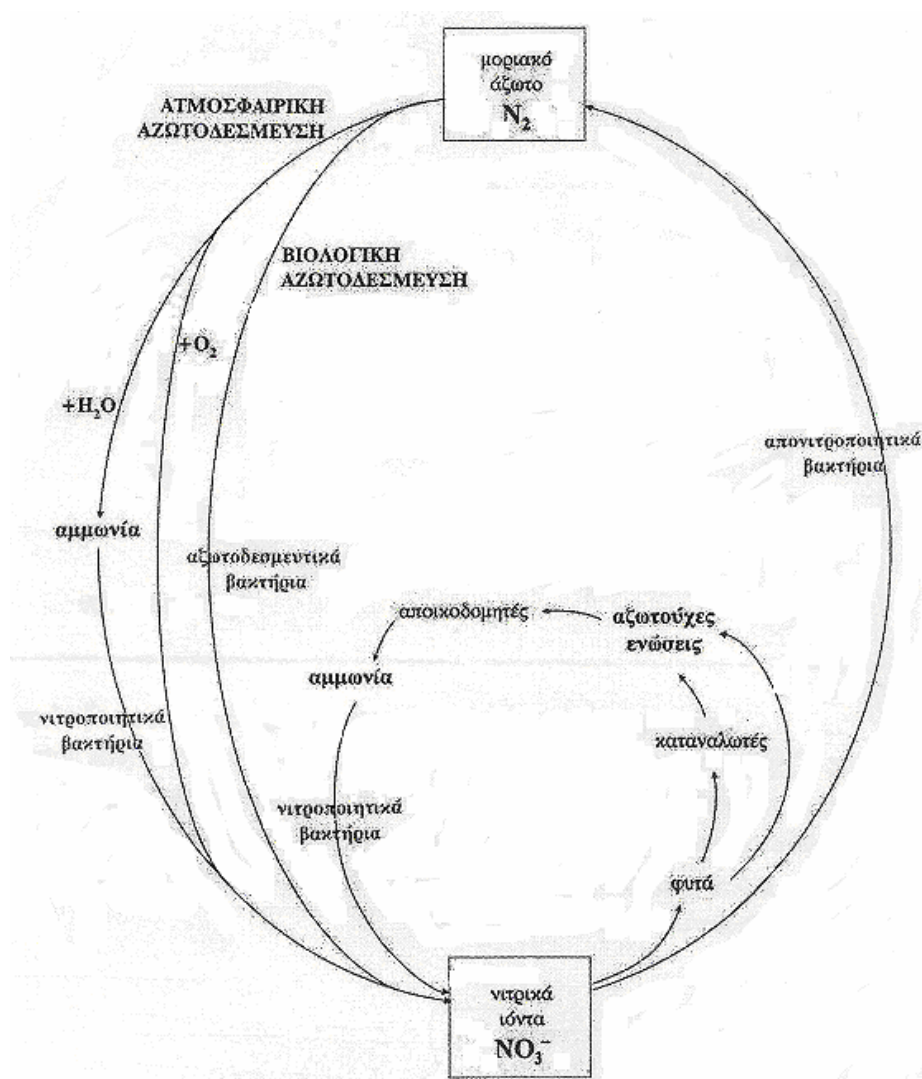
Στα φυσικά ύδατα, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων που προέρχονται από γεωργικά εκμεταλλεύσιμες εκτάσεις είναι σχετικά υψηλές και αυτό οφείλεται στην μεγάλη ευκινησία των ιόντων αυτών στο έδαφος. Αντίθετα, τα ιόντα του αμμωνίου προσροφώνται από το έδαφος και δεν παρατηρείται μεγάλη μετακίνηση αυτών. Τα νιτρώδη ιόντα είναι λιγότερο σημαντικά για τους φυσικούς αποδέκτες αλλά αποτελούν έναν ασφαλή δείκτη για τη ρύπανση των υδάτων με συστατικά οργανικής προέλευσης.

Οι επιπτώσεις από τη ρύπανση με νιτρικά αφορούν τόσο στα υδατικά οικοσυστήματα (ευτροφισμός), όσο και στην υγεία του ανθρώπου (ασθένεια της μεθαιμογλοβιοαναιμίας, γνωστή ως blue baby syndrome), γαστρικά προβλήματα, κ.α.). Κύριες πηγές νιτρικών ανθρωπογενούς προέλευσης μη γεωργικής χρήσης αποτελούν:

- Η υπόγεια διάθεση των οικιακών υγρών αποβλήτων στους ατομικούς βόθρους των σπιτιών (σηπτικές δεξαμενές και καταβόθρες)
- Η ταφή των στερεών αποβλήτων (χωματερές και ανεξέλεγκτη διάθεση)
- Τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Κύρια πηγή γεωργικής χρήσης αποτελεί η χρήση συνθετικών λιπασμάτων που περιέχουν ανόργανο άζωτο. Φυσικές πηγές μπορεί να είναι:

- Η αποσύνθεση φυτικών και ζωικών οργανισμών
- Περιττώματα ζώων και άλλα οργανικά υπολείμματα (Τζωράκη Ο., 2007).



Εικόνα 2.2: Κύκλος αζώτου

2.3 Κύκλος φωσφόρου

2.3.1 Γενικά

Αν και ο φώσφορος είναι ένα από τα έξι κύρια κυτταρικά στοιχεία (C, H, O, N, P, S), η παρουσία του στο φλοιό της γης είναι σπανιότερη από αυτή των άλλων πέντε στοιχείων. Ο φώσφορος αποτελεί συνήθως περιοριστικό παράγοντα της πρωτογενούς παραγωγής στα περισσότερα υδατικά οικοσυστήματα και ως εκ τούτου έχει καθοριστική σημασία για την αποκατάσταση της οικολογικής ισορροπίας στα οικοσυστήματα. Μία αιτία είναι η ευκολία σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων, πράγμα που παρεμποδίζει την απόληψή του από τα φυτά και την μεταφορά του με τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Μία άλλη αιτία είναι ότι δεν σχηματίζει στο φυσικό περιβάλλον αέριες ενώσεις, πράγμα που του στερεί την δυνατότητα της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Οικονομόπουλος Α.,2005).

Κατά τον κύκλο του φωσφόρου γίνεται κυκλική μεταφορά του φωσφόρου από το έδαφος και τα φωσφορικά πετρώματα στα φυτά και τα ζώα. Η παραγωγή πολλών οικοσυστημάτων ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το φώσφορο, γι' αυτό και θεωρείται ο μεγάλος ρυθμιστής των άλλων βιογεωχημικών κύκλων. Πολλοί επιστήμονες θεωρούν το φώσφορο ως τον αδύνατο κρίκο στην αλυσίδα της ζωής πάνω στη γη, διότι ο κύκλος του είναι σχετικά ατελής και ανοιχτός.

Όλο το απόθεμα του φωσφόρου περιέχεται στη λιθόσφαιρα και εισέρχεται στην κυκλοφορία της βιόσφαιρας με την απόπλυση της επιφάνειας του εδάφους. Μέσω της ροής του ύδατος φτάνει στα χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα, απορροφάται από τα φυτά και στη συνέχεια περνά μέσα από τις τροφικές αλυσίδες. Όπως και στον κύκλο του αζώτου οι διάφοροι αποσυνθέτες στο έδαφος ή στο νερό διασπούν τη νεκρή οργανική ύλη και παράγουν ανόργανο φώσφορο διαθέσιμο για τα φυτά. Ο φώσφορος διαλύεται σχετικά δύσκολα στο νερό και η ένωση του με σίδηρο, αργίλιο και ασβέστιο προκαλεί την καθίζησή του (Τζωράκη Ο.,2007).

Η ανακύκλωση του φωσφόρου είναι σχεδόν πλήρης στα χερσαία οικοσυστήματα, όπου οι σκελετοί των νεκρών ζώων αποσυντίθενται και ο φώσφορος που περιέχουν γίνεται εκ νέου εκμεταλλεύσιμος. Το ίδιο συμβαίνει και στα γλυκά νερά ή στις ρηχές θάλασσες, όπου οι αποθέσεις δεσμευμένου φωσφόρου μπορούν σχετικά εύκολα να επανέλθουν στις τροφικές αλυσίδες. Αντίθετα στους ωκεανούς, που αντιπροσωπεύουν το 85% της θαλάσσιας επιφάνειας, υπάρχει μια διαρκής απώλεια φωσφόρου, που οφείλεται στη

συσσώρευση οργανικής ύλης και κυρίως νεκρών σωμάτων, οστών κλπ., στις αβύσσους και γενικά στα μεγάλα βάθη.

Στα περισσότερα φυσικά νερά οι συγκεντρώσεις του ολικού φωσφόρου (το σύνολο του ανόργανου και οργανικού, διαλυμένου και σωματιδιακού φωσφόρου) κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 50μg/l. Ωστόσο σε μη παραγωγικά, ολιγότροφα νερά η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου μπορεί να είναι μικρότερη από 5μg/l, ενώ σε πολύ εύτροφες συνθήκες μπορεί να υπερβαίνει τα 100 μg/l.

Ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο νερό είναι η θερμοκρασία, το pH και η συγκέντρωση των νιτρικών και των νιτρωδών ιόντων (Οικονομόπουλος Α.,2005). Υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν τους ρυθμούς αποικοδόμησης των οργανικών ουσιών και συνεπώς την απελευθέρωση φωσφόρου. Παράλληλα βέβαια υψηλές θερμοκρασίες εντείνουν την πρόσληψη φωσφόρου από τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. Συνήθως όμως ο ρυθμός της πρώτης διαδικασίας (απελευθέρωση φωσφόρου) είναι μεγαλύτερος από αυτόν της δεύτερης (δέσμευση φωσφόρου), με αποτέλεσμα υψηλές θερμοκρασίες να επιφέρουν αύξηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο νερό.

Το pH σχετίζεται με την εσωτερική τροφοδοσία του νερού σε φώσφορο, την επαναιώρηση δηλαδή του φωσφόρου του πυθμένα, οπότε αύξησή του επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο νερό.

Ανοξικές συνθήκες ευνοούν τη διάχυση του φωσφόρου από τον πυθμένα στο νερό. Αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών και των νιτρωδών ιόντων μειώνει το ρυθμό απελευθέρωσης του φωσφόρου από τον πυθμένα (και συνεπώς τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο νερό) εξαιτίας της οξειδωτικής τους δράσης.

Παράλληλα, η παρουσία υδρόβιας βλάστησης αυξάνει τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο νερό. Οι φυτικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν φώσφορο κυρίως από το υπόστρωμα, ενώ κατά την ανάπτυξή τους απελευθερώνουν μεγάλα ποσά φωσφόρου στο νερό, διαδικασία που συνεχίζεται και κατά την ξήρανσή τους. Η παραμονή ξηρών φυτικών τμημάτων στο νερό διευκολύνει την αποσύνθεσή τους, εμπλουτίζοντας το νερό με φωσφορικές ενώσεις.

2.3.2 Μορφές φωσφόρου

Ο φώσφορος δεν απαντά ελεύθερος στο περιβάλλον. Στα νερά βρίσκεται σε διάφορες μορφές φωσφορικών ενώσεων. Οι μορφές αυτές διαιρούνται σε τρεις κατηγορίες:

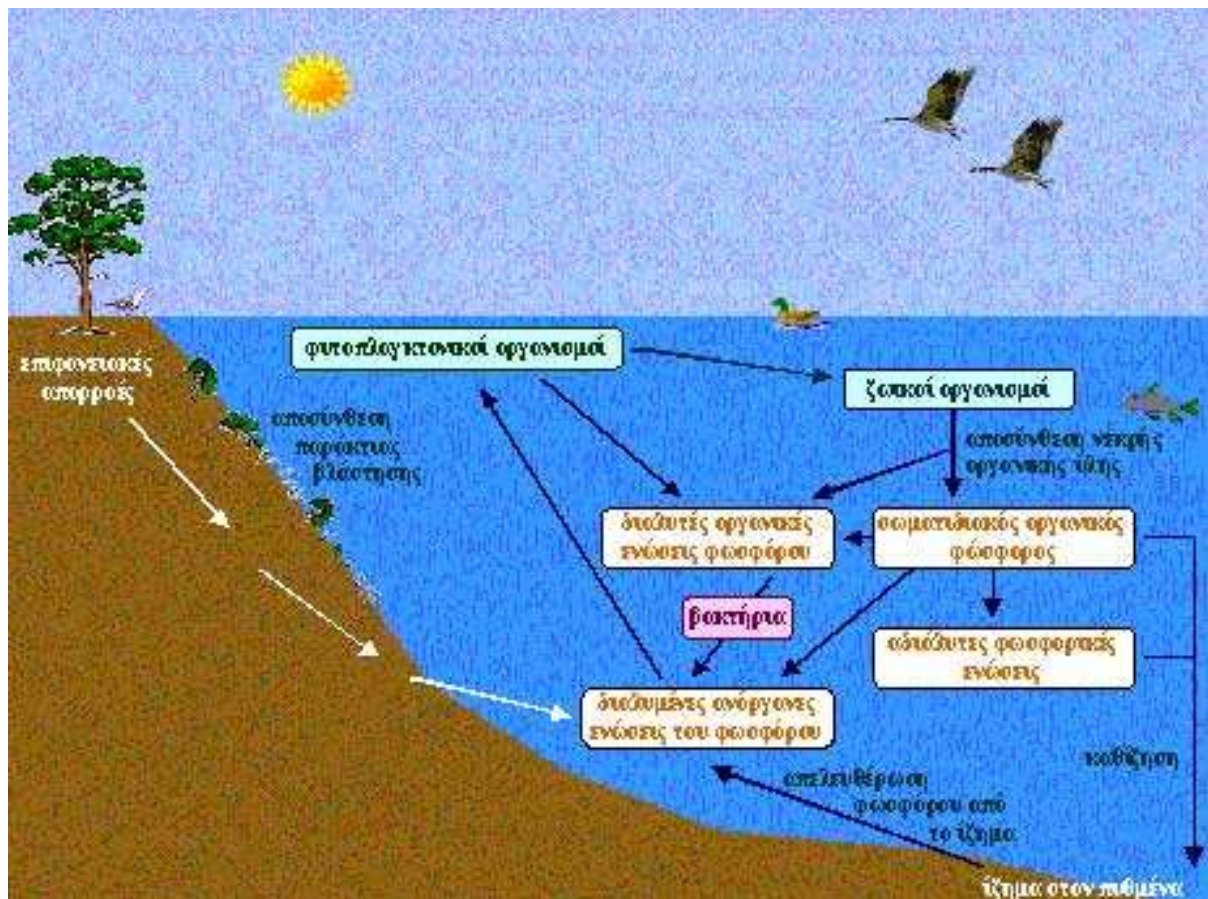
- (1) Ορθοφωσφορικά ιόντα (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$)
- (2) Πολυφωσφορικά ιόντα ($\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{-5}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{-3}$ κ.α.)
- (3) Οργανικός φώσφορος

Οι παραπάνω κατηγορίες βρίσκονται στα νερά ως:

- Διαλυτές ενώσεις, κυρίως άλατα των αλκαλίων
- Αδιάλυτες ενώσεις, κυρίως άλατα του ασβεστίου οι οποίες υπάρχουν στα αιωρούμενα στερεά (Οικονομόπουλος Α., 2005).

Φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που συμβαίνουν στο υδάτινο περιβάλλον μεταβάλλουν διαρκώς την αναλογία των παραπάνω μορφών.

Ο φώσφορος χρησιμοποιείται από τους παραγωγικούς οργανισμούς με τη μορφή κατά κανόνα των διαλυτών ορθοφωσφορικών. Η μετατροπή αδιάλυτων ενώσεων του σε ορθοφωσφορικά πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς. Η αποσύνθεση των νεκρών οργανισμών και των απορριμμάτων τους, αποδίδει στο περιβάλλον το φώσφορο με τη μορφή των ορθοφωσφορικών, τα οποία όμως εύκολα σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις με ιόντα ασβεστίου και αργιλίου, πολύ συνηθισμένα στο έδαφος. Η διάλυση του φωσφόρου ή των ορθοφωσφορικών είναι η βασική διεργασία στον κύκλο του φωσφόρου, η οποία τείνει να ελέγξει τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο περιβάλλον. Οι αντιδράσεις διάλυση–κατακρήμνιση και προσρόφηση–εκχύλιση είναι οι πλέον γνωστές και σημαντικές αντιδράσεις στον κύκλο του φωσφόρου στο χερσαίο περιβάλλον (Οικονομόπουλος Α., 2005).



Εικόνα 2.3: Κύκλος φωσφόρου σε λίμνη

2.3.3 Διαταραχές κύκλου

Οι φάσεις του κύκλου του φωσφόρου βρίσκονται σε ισορροπία όταν απουσιάζουν οι έντονες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και οι φυσικές αιτίες. Σήμερα ο κύκλος έχει διαταραχθεί στα υδάτινα οικοσυστήματα, κυρίως λόγω της αφθονίας χρήσης στη γεωργία των φωσφορικών λιπασμάτων και της χρήσης απορρυπαντικών. Δυστυχώς, η ανθρώπινη δραστηριότητα επιβαρύνει την ατέλεια του κύκλου του φωσφόρου. Μεγάλες ποσότητες φωσφορούχων ουσιών εξορύσσονται από τα φυσικά αποθέματα της λιθόσφαιρας, μετατρέπονται σε φωσφορικά άλατα από τη βιομηχανία λιπασμάτων ή απορρυπαντικών και τελικά καταλήγουν στην υδρόσφαιρα και εν μέρει στο βυθό των ωκεανών.

Τα αστικά υγρά απόβλητα περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες φωσφόρου, εξαιτίας κυρίως των χρησιμοποιούμενων απορρυπαντικών. Το ίδιο συμβαίνει και με μερικά βιομηχανικά απόβλητα. Ο φώσφορος των αποβλήτων αυτών έχει γίνει αιτία προχωρημένων ευτροφικών καταστάσεων σε λίμνες και παράκτια ύδατα.

Η μελέτη του φωσφόρου ως θρεπτικό συστατικό των φυτών και συστατικό των εδαφών παρουσιάζει ιδιαιτερότητες επειδή η παραμονή του στο έδαφος είναι μεγάλη, λόγω της ισχυρής του προσροφητικής τάσης και της τάσης του να κινείται με το νερό είτε διαλυμένα είτε υπό τη μορφή κολλοειδών ή σωματιδίων (Τζωράκη Ο.,2007).

2.3.4 Φώσφορος στα επιφανειακά νερά

2.3.4.1 Ευτροφισμός

Όπως προαναφέρθηκε, ο φώσφορος βρίσκεται στα νερά σε μικρές ποσότητες. Όταν εισέρχεται στα υδάτινα οικοσυστήματα (π.χ. ποτάμια, λίμνες) από διάφορες σημειακές πηγές ρύπανσης (π.χ. αστικά απόβλητα) ή διάχυτες (π.χ. καλλιέργειες) υπάρχει κίνδυνος να αυξηθεί η συγκέντρωσή του με αποτέλεσμα να προκαλείται ευτροφισμός. Κατά τον ευτροφισμό, λόγω της ύπαρξης πλεονάζοντος φωσφόρου, αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης των φυτών, επηρεάζονται οι φυτοκοινωνίες και επικρατούν τα φύκη. Επιπλέον η μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου λόγω της υπερβολικής ανάπτυξης των φυκιών μπορεί να προκαλέσει το θάνατο των ψαριών. Ο ευτροφισμός εμφανίζεται συχνότερα σε αποδέκτες όπου δεν γίνεται συχνή και εκτεταμένη ανανέωση των υδάτων όπως οι λίμνες, και λιγότερο σε κινούμενα ύδατα (ποτάμια, εκβολές).

Προκειμένου να διευκρινισθεί ο περιοριστικός παράγοντας ανάπτυξης σε ένα υδάτινο σώμα υπολογίζεται ο λόγος ολικού αζώτου προς φωσφόρου (N/P). Όταν η αναλογία N/P διατηρείται ίση με 16/1 το φυτοπλαγκτόν ενσωματώνει τα θρεπτικά και τα απελευθερώνει κατά την αποσύνθεσή του στην ίδια επίσης αναλογία, ρυθμίζοντας έτσι ως ένα βαθμό, τη χημική σύνθεση των φυσικών υδάτων. Στα περισσότερα φυσικά νερά ο φώσφορος βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και για αυτό, συνήθως, αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης με αποτέλεσμα τη δημιουργία συνθηκών ευτροφισμού. (Schnoor J.,2003).

2.3.4.2 Συγκέντρωση διαλυτού ανόργανου φωσφόρου (DIP)

Τα ιζήματα της κοίτης του ποταμού λειτουργούν ως ρυθμιστές της συγκέντρωσης του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου (Dissolved Inorganic Phosphate, (DIP)). Η ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων είναι πιο ισχυρή υπό χαμηλές συνθήκες ροής, δηλαδή όταν υπάρχει σχετικά μεγάλος χρόνος επαφής ανάμεσα στη στήλη του νερού και στη στήλη των ιζημάτων και η επιφάνεια των ιζημάτων σε σχέση με τον όγκο του νερού είναι σχετικά μεγάλη. Γενικώς τα τελευταία χρόνια έχει γίνει πάρα πολύ έρευνα σχετικά με τον τρόπο που ο φώσφορος απομακρύνεται από τα εδάφη, ενώ λίγη έρευνα έχει γίνει για την επίδραση των εισροών φωσφόρου από τις καλλιέργειες στην οικολογία επιφανειακών νερών. Σε γενικές γραμμές πολύ μεγάλες εισροές φωσφόρου δέχεται, για παράδειγμα, ένα ποτάμι κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων. Ο φώσφορος που είναι προσροφημένος στα ιζήματα εισέρχεται στο ποτάμι και αποτίθεται στην κοίτη του κατά την μετακίνηση των ιζημάτων κατάντη. Αυτός ο φώσφορος δύναται να εκχυλίζεται από τα ιζήματα σε συνθήκες χαμηλής ροής.

Η κρίσιμη περίοδος όπου ελλοχεύει το φαινόμενο του ευτροφισμού είναι κατά τη διάρκεια άνοιξης και καλοκαιριού όπου η ροή είναι πολύ χαμηλή και τα ιζήματα του ποταμού μπορεί να λειτουργήσουν ως πηγή φωσφόρου και να εκχυλίσουν DIP, δηλαδή την διαλυτή και βιοδιαθέσιμη μορφή του φωσφόρου. Δηλαδή τα ιζήματα του ποταμού μπορεί να αποτελέσουν αποθήκες ή πηγές του DIP στο ποτάμι με ένα ρυθμό που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μηχανισμό προσρόφησης του φωσφόρου στα ιζήματα, την συγκέντρωση DIP στο ποτάμι, τα υδρολογικά χαρακτηριστικά του ποταμού και τον χρόνο παραμονής των ιζημάτων (Τζωράκη Ο., 2007).

Η συγκέντρωση ισορροπίας του φωσφόρου των ιζημάτων (EPC_0), δηλαδή η συγκέντρωση του DIP που δεν προσροφάται ή απελευθερώνεται μετά από κάποιο χρονικό όριο, αποτελεί μια χρήσιμη παράμετρο, γιατί δίνει την πληροφορία πώς θα λειτουργήσουν τα ιζήματα όταν έρθουν σε επαφή με νερό γνωστής συγκέντρωσης DIP. Αν η συγκέντρωση EPC_0 είναι μικρότερη από τη συγκέντρωση DIP του νερού τότε τα ιζήματα θα προσροφήσουν φώσφορο, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ο φώσφορος θα εκχυλιστεί. Η γνώση της τιμής EPC_0 σε συνδυασμό με κινητικά πειράματα προσρόφησης δίνει τη δυνατότητα να προσδιοριστούν τα φορτία του DIP από και προς τα ιζήματα. Η παράμετρος EPC_0 προσδιορίζεται από πειράματα ισορροπίας διαλείποντος έργου, με μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και

χρήση της ισόθερμων προσρόφησης. Ένας απλούστερος τρόπος υπολογισμού της συγκέντρωσης EPC_o στα ιζήματα έχει προταθεί και είναι η ακόλουθη Εξίσωση: $EPC_o = 0.0000577[Clay+Silt] + 0.0763$. Όπου $[Clay+Silt]$ (%) είναι το άθροισμα της αργίλου και της ιλύος του ιζήματος.

2.4 Προσρόφηση

2.4.1 Γενικά

Προσρόφηση είναι η διεργασία μεταφοράς και συσσώρευσης μιας ουσίας από ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) στην επιφάνεια ενός στερεού. Η ουσία η οποία προσροφάται ονομάζεται προσρόφημα, ενώ η στερεά φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής (Διαμαντόπουλος Ε., 2005). Στα πειράματα που διεξήχθησαν για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, προσροφητής ήταν το έδαφος (ιζήμα) και προσρόφημα ο φώσφορος.

Η προσρόφηση είναι από τις κυριότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό της διαδικασίας της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων, οργανικών ουσιών κ.α. μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών.

2.4.2 Μηχανισμοί προσρόφησης

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής:

- Φυσική προσρόφηση: Οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals ή London. Τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- Χημική προσρόφηση: Οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Στην επιφάνεια του προσροφητή λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση και συνεπώς υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας. Οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις με τις επιφάνειες είναι η επιφανειακή

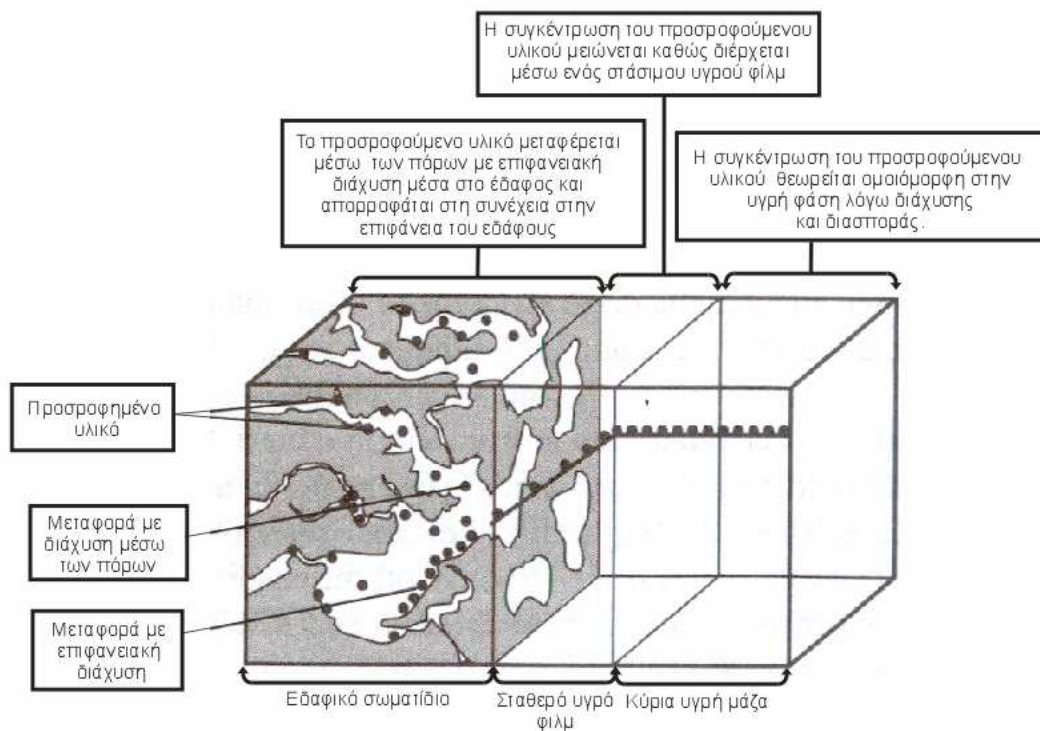
υδρόλυση, η επιφανειακή συμπλοκοποίηση, η επιφανειακή εναλλαγή υποκαταστατών και δημιουργία δεσμών υδρογόνου.

➤ Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία (ειδική περίπτωση ιονοανταλλακτών) (Διαμαντόπουλος Ε., 2005).

Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης, ενώ η χημική προσρόφηση παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια προσρόφησης. Η συγκέντρωση των προσροφημένων στην επιφάνεια μορίων μπορεί επίσης να είναι αποτέλεσμα του υδρόφοβου χαρακτήρα των διαλυμένων στην υγρή φάση μορίων.

Η διαδικασία της προσρόφησης είναι μια διεργασία τεσσάρων βημάτων:

1. Διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στην διεπιφάνεια ρευστού-στερεού (υγρό φιλμ). Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας καθορίζεται τόσο από τις ιδιότητες της ουσίας, όσο και από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (π.χ. ανάδευση του ρευστού θα επιταχύνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας).
2. Η ουσία προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού.
3. Η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στην εσωτερική πορώδη δομή είναι ανεξάρτητος της ρευστοδυναμικής κατάστασης του ρευστού.
4. Το προσρόφημα συνδέεται στον προσροφητή σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης (Διαμαντόπουλος Ε., 2005).



Εικόνα 2.4: Προσομοίωση διαδικασίας προσρόφησης σε εδαφικό σωματίδιο

Επειδή η προσρόφηση συμβαίνει σε μία σειρά από βήματα όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το πιο αργό βήματα λέγεται ρυθμορυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι το ρυθμορυθμιστικό, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

2.4.3 Ισορροπία της προσρόφησης

Η ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή είναι συνάρτηση τόσο των ιδιοτήτων της, όσο και της συγκέντρωσής της στο διάλυμα και της θερμοκρασίας. Βασικό ρόλο στην προσρόφηση κατέχει η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος και η πολικότητα της προσροφηθείσας ουσίας.

Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Η μαθηματική σχέση

μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή και της συγκέντρωσης της εναπομένουσας ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς εκφράζει τη σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση μιας ουσίας στην προσροφημένη φάση και στην υγρή φάση. Έχουν προταθεί πολλές τέτοιες μαθηματικές σχέσεις - μοντέλα οι οποίες στηρίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και συνεπώς προσομοιάζουν την διαδικασία της προσρόφησης διαφορετικά. Σε θέματα εφαρμογής μηχανικού περιβάλλοντος, οι σημαντικότερες είναι οι Langmuir, Freundlich, BET και γραμμικής κατανομής και περιγράφουν την προσρόφηση σε σταθερό pH (Διαμαντόπουλος Ε., 2005). Επίσης έχουν αναπτυχθεί μοντέλα όπου περιγράφουν τη διαδικασία της προσρόφησης σε μεταβλητό pH.

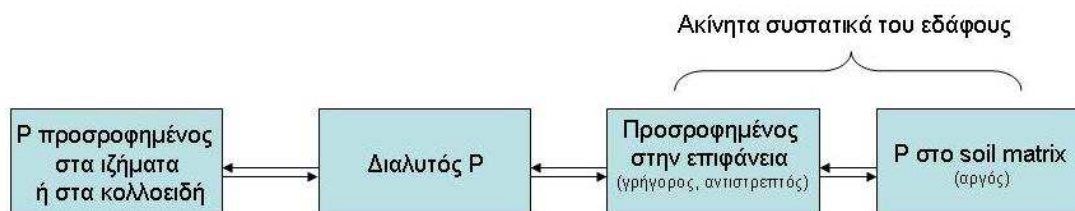
2.4.4 Προσρόφηση του φωσφόρου στο έδαφος

Η διαδικασία προσρόφησης του φωσφόρου θεωρείται περίπλοκη γιατί μπορεί να θεωρηθεί ως συνδυασμός πολλών διεργασιών, συμπεριλαμβανομένου μίας γρήγορης (σχεδόν στιγμιαίας) αντιστρέψιμης πραγματικής διαδικασίας προσρόφησης πάνω σε επιφανειακά σωματίδια εδάφους και πολλών πιο αργών (χρονικά εξαρτώμενων) διαδικασιών, ορισμένες από τις οποίες οδηγούν στην εναπόθεσης του φωσφόρου στο εσωτερικό των σωματιδίων. Αυτή η πιο αργή διαδικασία ονομάζεται από πολλούς συγγραφείς 'αργή προσρόφηση', 'αργή αντίδραση', 'εναπόθεση', 'δέσμευση', 'κατακρήμνιση' ή 'διάχυση στερεής κατάστασης'. (McGechan and Lewis, 2002). Οι γνώμες διαφέρουν για το βαθμό στον οποίο η διαδικασία είναι αντιστρεπτή. Η αργή προσρόφηση έχει σαν αποτέλεσμα να δεσμεύεται ο φώσφορος στο πλέγμα (matrix) του χώματος και ένα ποσοστό του να μην είναι πια διαθέσιμο.

Ο φώσφορος που περιέχεται στο έδαφος, μπορεί να θεωρηθεί ότι περιέχεται σε ένα αριθμό «δεξαμενών» ("pools"), που περιλαμβάνουν διαλυτό ανόργανο φώσφορο, ανόργανο φώσφορο προσροφημένο στις επιφανειακές θέσεις, ανόργανο φώσφορο προσροφημένο ή εναποθετημένο από πολλές αργές, χρονικά εξαρτώμενες διαδικασίες και μεγάλη ποσότητα οργανικού φωσφόρου (συμπεριλαμβανομένου του κατακρημνισθέντος φωσφόρου). Η ποσότητα του φωσφόρου σε κάθε «δεξαμενή» ("pool"), σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή, εξαρτάται από το «ιστορικό» εφαρμογής των λιπασμάτων (δηλαδή τον τρόπο με τον οποίο έγινε ρίψη φωσφόρου σε προηγούμενα χρονικά διαστήματα), καθώς και από τον χρόνο που έχει περάσει από την τελευταία εφαρμογή. Ο όρος «διαθέσιμος φώσφορος» (mobile P) χρησιμοποιείται συχνά για να αναπαραστήσει τον κινητό φώσφορο, ο οποίος

είναι διαθέσιμος (ή στιγμιαία γίνεται διαθέσιμος από αντιδράσεις οι οποίες έχουν γρήγορη κινητική) σαν θρεπτικό για την ανάπτυξη των φυτών. «Ασταθής φώσφορος» θεωρείται ο διαλυτός P καθώς επίσης και ο P που έχει προσροφηθεί στις επιφανειακές θέσεις, αλλά όχι η μορφή του P που έχει αποθηκευτεί λόγω της αργής προσροφητικής διαδικασίας. Η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να γίνει ακόμα πιο περίπλοκη εάν εκτός από τις ανταγωνιστικές θέσεις προσρόφησης του στατικού εδαφικού πλαισίου, ληφθούν υπ' όψη και τα κινούμενα σωματίδια (McGechan and Lewis, 2002).

Ο βαθμός στον οποίο το έδαφος προσροφά τον P, διαφέρει ανάλογα με τη σύσταση των εδαφών. Τείνει να είναι υψηλός σε εδάφη με υψηλά ποσοστά λεπτόκοκκων σωματιδίων (επομένως μεγάλη ειδική επιφάνεια), όπως η άργιλος. Ένας άλλος σημαντικός, περιβαλλοντικός παράγοντας είναι το pH, ο οποίος έχει πολύ μεγάλη επιρροή στους μηχανισμούς ιοντισμού της προσρόφησης. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία.



Διάγραμμα 2.4: Απλοποιημένη σχηματική διάταξη των κύριων ανόργανων μορφών του φωσφόρου στο έδαφος.

2.5 Εκχύλιση

Η προσρόφηση είναι μία από τις σημαντικότερες διαδικασίες που επηρεάζουν την ποιότητα του υπόγειου νερού, γι' αυτό και η έρευνα περιστρέφεται γύρω από αυτήν σε τόσο μεγάλο βαθμό. Εξίσου όμως σημαντική είναι και η διαδικασία της εκχύλισης, κυρίως για εδάφη και ιζήματα που είναι ήδη ρυπασμένα σε μεγάλο ποσοστό. Για την πρόβλεψη της τύχης και της μεταφοράς των ρύπων και για την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών απορρύπανσης, απαιτούνται πληροφορίες που έχουν να κάνουν με την εκχύλιση, όπως ο ρυθμός και το ποσοστό εκχύλισης. Για παράδειγμα, αν από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύψει ότι ο ρύπος είναι ισχυρά προσδεσμένος στο έδαφος/ίζημα και λαμβάνει χώρα ελάχιστη εκχύλιση, ή αν η διαδικασία της εκχύλισης είναι εξαιρετικά αργή, τότε ο κίνδυνος για το

υπόγειο ή το επιφανειακό νερό να ρυπανθεί είναι ελάχιστος. Αντιθέτως, αν η εκχύλιση είναι ταχεία ή σε μεγάλο ποσοστό ο ρύπος κρίνεται ιδιαίτερα κινητικός, πιθανόν να δημιουργήσει πρόβλημα ρυπαίνοντας το υπόγειο νερό και το επιφανειακό νερό.

Έχει παρατηρηθεί ότι η εκχύλιση είναι μια αρκετά πιο δύσκολη διαδικασία από την προσρόφηση, καθώς η προσρόφηση δεν είναι μια πλήρως αντιστρέψιμη αντίδραση. Δηλαδή, δεν μπορεί να εκχυλιστεί όλος ο όγκος το προσροφήματος, αλλά ένα ποσοστό του. Η αναντιστρεψιμότητα αυτή ονομάζεται υστέρηση. Συνεπώς σε διαδοχικά πειράματα προσρόφησης (που διαρκούν μεγάλο χρονικό διάστημα) και εκχύλισης δεν συμπίπτουν οι καμπύλες συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου. Η ποσότητα του προσροφημένου υλικού που είναι διαθέσιμο για τη γρήγορη εκχύλιση από την επιφάνεια των θέσεων προσρόφησης επηρεάζεται από το βαθμό στον οποίο η αργή προσρόφηση έχει προχωρήσει (Τζωράκη Ο.,2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

3.1. Γεωγραφική θέση και διοικητική υπαγωγή

Η ευρύτερη περιοχή μελέτης της παρούσας διπλωματικής είναι η λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα. Η λεκάνη βρίσκεται στο νοτιοανατολικό τμήμα της Πελοποννήσου και έχει συνολική έκταση 2.420 km². Η λεκάνη απορροής συνορεύει βόρεια και βορειοανατολικά με το νομό Αρκαδίας, δυτικά με το νομό Μεσσηνίας, ενώ νότια βρίσκεται ο Λακωνικός κόλπος. Ο συνολικός πραγματικός πληθυσμός ανέρχεται περίπου σε 66.000 κατοίκους.

Συνολικά, ο Ν. Λακωνίας έχει έκταση 3.636 km² και πληθυσμό 99.637 κατοίκους, εκ του οποίου το 68% είναι αγροτικός και το υπόλοιπο 32% αστικός. Πρωτεύουσα του νομού είναι η Σπάρτη και αποτελεί το μεγαλύτερο αστικό κέντρο του νομού αλλά και της λεκάνης απορροής με πληθυσμό περίπου 15.000 κατοίκους (Βαλτά Α., 2007).

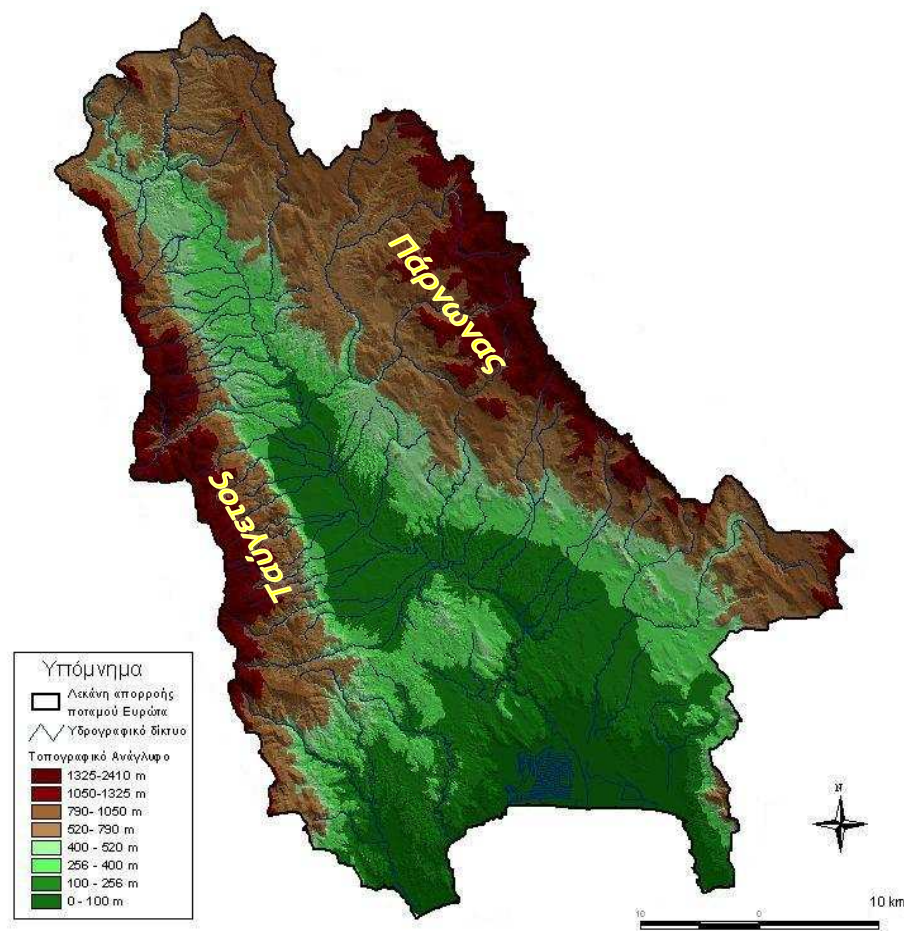
3.2. Γεωμορφολογικά και εδαφολογικά στοιχεία

3.2.1 Γεωμορφολογικά στοιχεία

Το μεγαλύτερο τμήμα της λεκάνης είναι ορεινό και ημιορεινό. Αναλυτικά η μορφολογία του έχει ως εξής: 25,6% πεδινό, 37,8% ημιορεινό και 36,6% ορεινό. Μεγάλο μέρος της λεκάνης καλύπτουν οι δύο μεγάλοι ορεινοί όγκοι του Ταϋγέτου και του Πάρνωνα με μέγιστο υψόμετρο τα 2.404 m. Στην περιοχή της λεκάνης βρίσκονται δυο κύριες πεδιάδες: η πεδιάδα της Σπάρτης και η πεδιάδα της Σκάλας οι οποίες χωρίζουν τις δύο οροσειρές. Επίσης, η λεκάνη περιλαμβάνει ένα μικρό μέρος της πεδιάδας του Γυθείου και της περιοχής των Μολάων. Στο κέντρο περίπου της κοιλάδας της Σπάρτης παρατηρούνται λοφώδεις εξάρσεις, οι οποίες κατανέμονται γραμμικά, παράλληλα με τη γενική διεύθυνση της κοιλάδας. Η κοιλάδα διατρέχεται κατά πλάτος από τον ποταμό Ευρώτα και κατά μήκος από μια σειρά δευτερευόντων υδρορεμάτων, κάποια παροδικής ροής, με γενική διεύθυνση κάθετη προς τον Ευρώτα, στον οποίο και εκβάλλουν. Η πεδιάδα της Σκάλας βρίσκεται νότια της λεκάνης και καταλήγει στον Λακωνικό κόλπο.

Το υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού Ευρώτα παρουσιάζει συνολικό μήκος περίπου 82 km. Οι πηγές του Ευρώτα βρίσκονται στη νοτιο-ανατολική περιοχή του οροπεδίου της Μεγαλόπολης του Ν. Αρκαδίας και οι εκβολές

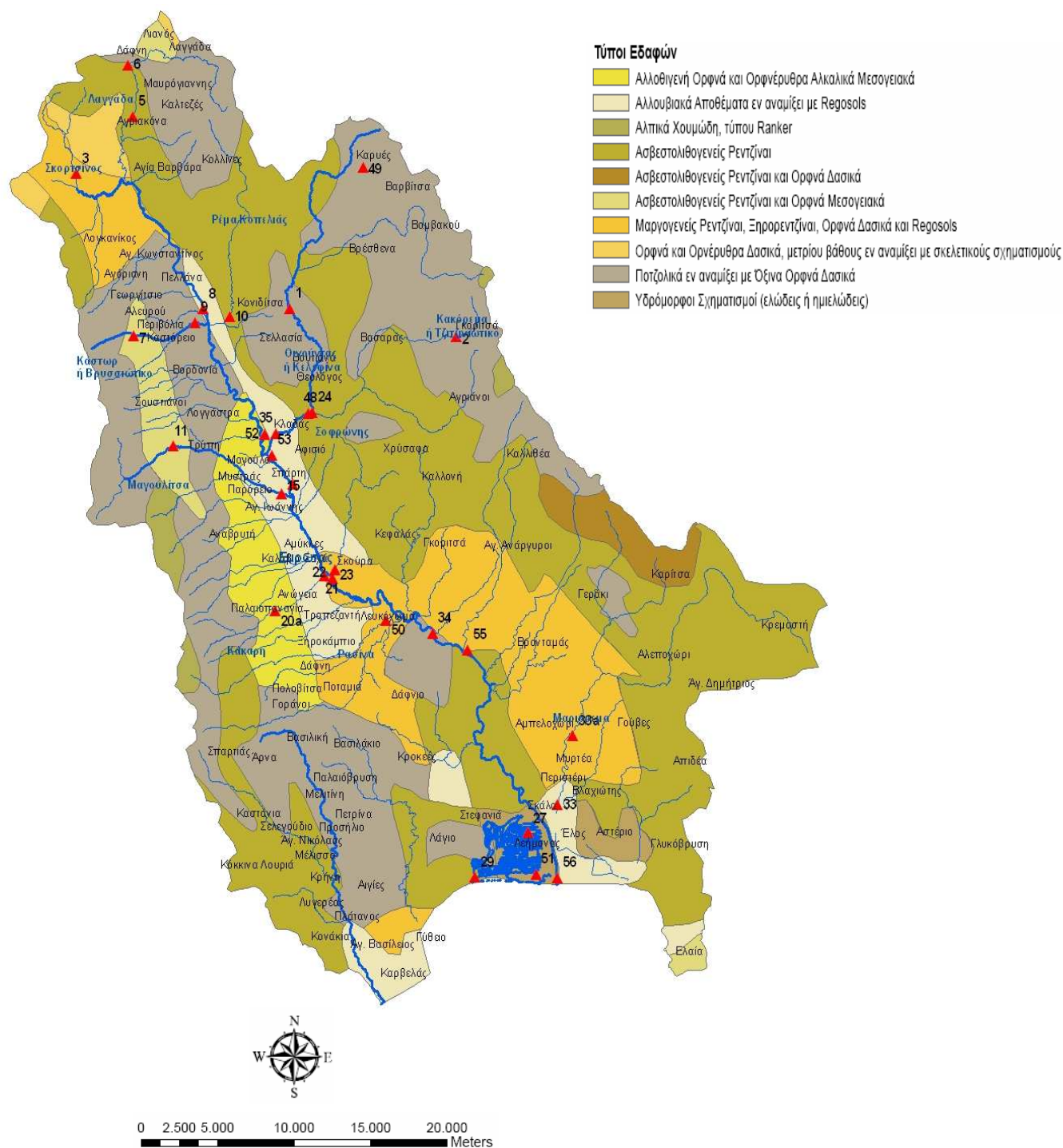
του στον Λακωνικό κόλπο. Το υψομετρικό ανάγλυφο της λεκάνης απορροής φαίνεται παρακάτω στον Χάρτη 3.1 (Βαλτά Α.,2007)



Χάρτης 3.1: Ανάγλυφο της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα

3.2.2. Εδαφολογικά στοιχεία

Τα εδάφη που εντοπίζονται στη λεκάνη είναι είτε κορεσμένα με βάσεις, τα οποία περιέχουν ελεύθερο CaCO_3 (τύπου Α) και περιλαμβάνουν το 66,6% των εδαφών, ή δεν περιέχουν (τύπου Β) και περιλαμβάνουν το 1,3%, είτε όξινα τα οποία δεν περιέχουν ελεύθερο CaCO_3 (τύπου Γ) και περιλαμβάνουν το 32,1%. Οι διαφορετικοί τύποι των εδαφών που εντοπίζονται στη λεκάνη απορροής φαίνονται στο Χάρτη 3.2.



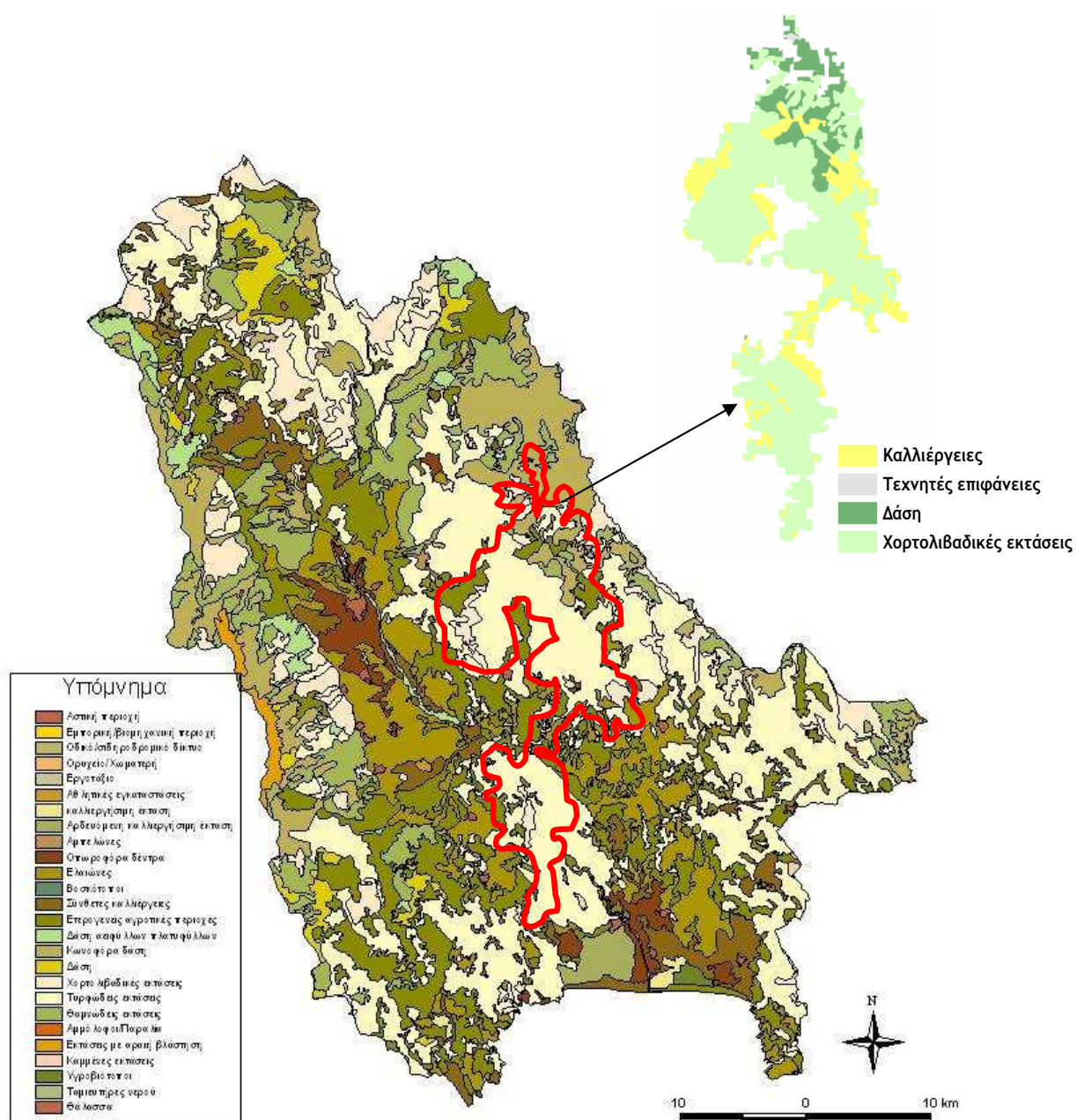
Χάρτης 3.2. : Εδαφολογικός χάρτης Λεκάνης απορροής Ευρώτα

3.3 Χρήσεις γης

Το έδαφος του Ευρώτα προορίζεται κυρίως για γεωργική χρήση καθώς το μεγαλύτερο ποσό του πληθυσμού του είναι αγρότες. Γενικότερα, οι κύριες χρήσεις γης στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα φαίνονται στο Χάρτη 3.3. Η περιοχή εντός της κόκκινης γραμμής είναι η έκταση η οποία κάηκε στις πυρκαγιές του Αυγούστου 2007. Η λεπτομέρεια δείχνει τις πρώην χρήσεις γης. Πριν από τις φωτιές του Αυγούστου, το 61,25% της λεκάνης ήταν φυσικές επιφάνειες, δάση, λιβάδια κτλ, το 37,85% καλλιεργήσιμη γη και το 0,7% αστικές επιφάνειες (Νικολαΐδης Ν. κ.ά., 2006). Επίσης, κάποια τμήματα του Ευρώτα στερεύουν το καλοκαίρι, λόγω της υπεράντλησης του νερού των πηγών και του υπογείου νερού που τον τροφοδοτούν για αρδευτικούς λόγους (Ανδριανάκη Μ., 2007).

3.3.1 Γεωργία

Η καλλιέργεια της ελιάς - κυρίως βρώσιμης Καλαμών - είναι μια από τις πιο σημαντικές καλλιέργειες στο νομό Λακωνίας και η παραγωγή ελαιόλαδου είναι ένας από τους σημαντικότερους τομείς της οικονομίας. Ακολουθούν τα πορτοκάλια και έπειτα σιτηρά, λαχανικά, αμπέλια από τα οποία παράγεται το χαρακτηριστικό κρασί της περιοχής κ.τ.λ., ενώ ο κάμπος που διασχίζεται από τον Ευρώτα προμηθεύει την περιοχή με τα οπωρικά όπου υπάρχουν και πολλές εγκαταστάσεις θερμοκηπίων. Ωστόσο, η εντατική καλλιέργεια της γης έχει οδηγήσει στη χρήση μεγάλων ποσοτήτων λιπασμάτων και φυτοπροστατευτικών τα οποία έχουν δυσμενείς συνέπειες στα επιφανειακά νερά. Επίσης, ο αριθμός των ζώων ελευθέρως βοσκής που βόσκουν στην περιοχή της λεκάνης απορροής του Ευρώτα, σύμφωνα με στοιχεία που δόθηκαν από τους αρμόδιους δήμους είναι 130.540 αιγοπρόβατα, 58.070 πουλικά, 1.729 βοοειδή και 100 χοιρινά (Νικολαΐδης Ν. κ.α., 2006).



Χάρτης 3.3: Χρήσεις γης στη λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα και η καμένη εντός της λεκάνης έκταση, από τις φωτιές του Αυγούστου 2007

3.5. Υδροφορίες

Η περιοχή μελέτης απαρτίζεται από πλήθος υδροφορέων, ο καθένας από τους οποίους χαρακτηρίζεται από διαφορετικές υδρογεωλογικές ιδιότητες. Παράλληλα, η τεκτονική δομή της περιοχής φέρνει ποικιλοτρόπως σε επαφή τους διάφορους σχηματισμούς με αποτέλεσμα να υπάρχει υδραυλική επικοινωνία μεταξύ τους.

Σε γενικές γραμμές, διακρίνονται τρεις τύποι υδροφορέων στην ευρύτερη περιοχή, όσον αφορά την φύση του υδροφορέα:

- Καρστικοί υδροφορείς.
- Κοκκώδεις, φρεάτιοι ή μερικώς υπό πίεση υδροφορείς που αναπτύσσονται στα ιζήματα των λεκανών και στον αποσαθρωμένο μανδύα κλαστικών πετρωμάτων.
- Υδροφόροι που αναπτύσσονται σε μέσο ασυνεχειών, μέσα στο δευτερογενές πορώδες (σε μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα λόγω τεκτονισμού, που υπό άλλες συνθήκες θεωρούνται αδιαπέρατα, π.χ. χαλαζίτες).

3.6 Κλιματολογικά στοιχεία

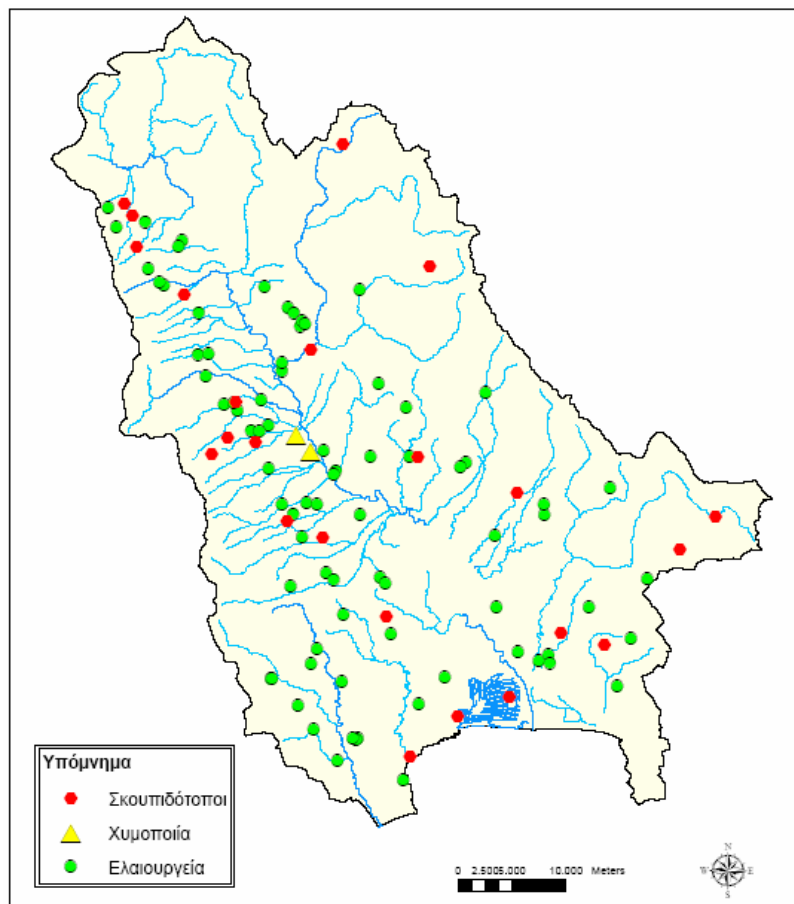
Η λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα παρουσιάζει ένα τυπικό μεσογειακό τύπο κλίματος με θερμά καλοκαίρια και ψυχρούς χειμώνες, με μέση ετήσια θερμοκρασία, που φτάνει περίπου τους 16⁰C. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από μια μέση μηνιαία βροχόπτωση της τάξης του 77,63mm και από μια μέση υπερετήσια βροχόπτωση της τάξης του 931,61mm. Το πλείστο των βροχοπτώσεων παρουσιάζεται κατά τους μήνες Οκτώβριο ως και Μάρτιο, με πιο υγρό μήνα το Δεκέμβριο και πιο ξηρό τον Ιούνιο. Αντίστοιχα, η μέση υπερετήσια δυναμική εξατμισοδιαπνοή κατά Thornwaite έχει καθοριστεί για την περιοχή σε 668 mm ισοδυνάμου ύψους βροχής. Η ορεινή περιοχή παρουσιάζει βαρύ χειμώνα, μεγάλες διακυμάνσεις θερμοκρασίας μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου και μεταξύ ημέρας και νύχτας, εμφάνιση παγετών από Οκτώβριο ως Απρίλιο και βροχοπτώσεις κατανεμημένες σε όλη τη διάρκεια του έτους. Οι άνεμοι που επικρατούν είναι βορειανατολικοί και σπανιότερα νοτιοδυτικοί. Χαρακτηριστικά είναι επίσης τα φαινόμενα ομίχλης και παγετού στα πεδινά, κυρίως στη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα (Νικολαΐδης Ν. κ.ά., 2006).

3.7 Πιέσεις στη λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα

Η λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα είναι μια περιοχή κυρίως αγροτική, χωρίς ανεπτυγμένη βιομηχανία. Οι κύριες πιέσεις στην περιοχή προέρχονται από τη γεωργία, την κτηνοτροφία και από κάποιες μεταποιητικές μονάδες γεωργικών προϊόντων.

3.7.1 Σημειακές πιέσεις

Οι κύριες σημειακές πιέσεις που δέχεται η λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα είναι πιέσεις από αστικά λύματα και βοθρολύματα και από απόβλητα που προέρχονται από μικρές βιομηχανικές μονάδες που λειτουργούν στην περιοχή και συμπεριλαμβάνουν χυμοποιεία, εργοστάσια παραγωγής αλλαντικών και τυριών και ελαιουργεία. Επίσης, σε όλη τη λεκάνη εντοπίζονται σκουπιδότοποι. Στο Χάρτη 3.4 φαίνονται οι θέσεις, των ελαιουργείων, χυμοποιών και σκουπιδότοπων στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα. Επίσης, παρακάτω περιγράφονται πιο αναλυτικά οι σημειακές πιέσεις του ποταμού Ευρώτα.



Χάρτης 3.4.: Σημειακές πηγές ρύπανσης (σκουπιδότοποι, χυμοποιία, ελαιουργεία) εντός της λεκάνης

Α) Λύματα και βοθρολύματα

Σε ολόκληρη την λεκάνη απορροής λειτουργεί μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η μονάδα αυτή βρίσκεται στο δήμο Σπάρτης και είναι σε λειτουργία από το 1990. Οι επεξεργασμένες εκροές από τη μονάδα, μετά την απολύμανσή τους με χλωρίωση, διατίθενται στον ποταμό Ευρώτα.

Επίσης, κάποιοι οικισμοί δεν έχουν αποχετευτικό σύστημα και εξυπηρετούνται από απορροφητικούς βόθρους, η κατασκευή των οποίων γίνεται χωρίς την ύπαρξη σηπτικής δεξαμενής. Στον δήμο Γυθείου το σύνολο των αποχετεύσεων είναι συνδεδεμένο με το δίκτυο των όμβριων υδάτων και τα λύματα κατευθύνονται στη θάλασσα χωρίς καμιά επεξεργασία.

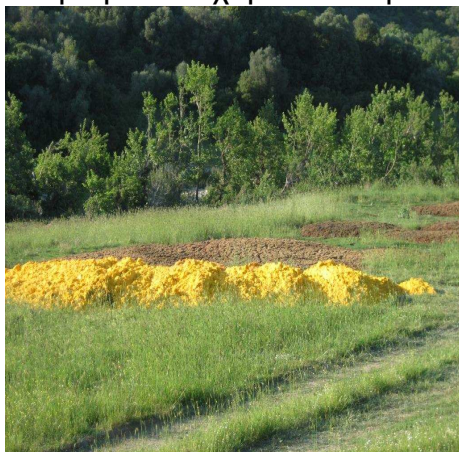
Εξαιτίας της έλλειψης κατάλληλης υποδομής για την υποδοχή των βοθρολυμάτων, η συνήθης πρακτική που ακολουθείται σήμερα είναι η ανεξέλεγκτη διάθεσή τους στον ποταμό Ευρώτα και σε ρέματα και παραποτάμους του, ακόμα και σε λακκούβες στην επιφάνεια του εδάφους (Μπακάλης Ν. κ.ά., 1993).

Β) Βιομηχανικά απόβλητα

Οι βιομηχανικές μονάδες που λειτουργούν στην λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα και τα φορτία που παράγονται από αυτές επιβαρύνουν την περιοχή.

- **Χυμοποιεία**

Η λειτουργία των χυμοποιών είναι εποχιακή και συγκεκριμένα τους χειμερινούς μήνες Νοέμβριο – Φεβρουάριο. Το χυμοποιίο «Λακωνία» παράγει μέγιστο όγκο υγρών αποβλήτων $100 \text{ m}^3/\text{h}$ και έχει μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων. Όστόσο, κατά τη δειγματοληψία τον Ιανουάριο 2007, διαπιστώθηκε ότι η μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του χυμοποιίου δεν λειτουργούσε. Υπάρχει επίσης το χυμοποιείο «Παπαδημητρακόπουλος» του οποίου τα απόβλητα ρίχνονται, σύμφωνα με μαρτυρίες των κατοίκων της περιοχής και επιτόπιες παρατηρήσεις, χωρίς καμία επεξεργασία σε παραπόταμο ο οποίος καταλήγει στον ποταμό Ευρώτα. Η ρύπανση από τα απόβλητα του χυμοποιίου φαίνεται στις Εικόνες 3.1.



Χωράφι όπου αφήνονται στερεά απόβλητα χυμοποιίου



Παραπόταμος του Ευρώτα στην περιοχή της Αγίας Κυριακής

Εικόνες 3.1: Ρύπανση από απόβλητα χυμοποιίου (Ανδριανάκη Μ., 2007)

- **Εργοστάσιο αλλαντικών «ΝΙΚΑΣ»**

Το εργοστάσιο αλλαντικών «ΝΙΚΑΣ» βρίσκεται 4 km νότια της Σπάρτης και παράγει απόβλητα της τάξης των 20m³/d τα οποία είναι ιδιαίτερα επιβαρυμένα σε οργανικό φορτίο, άζωτο, λίπη και έλαια (Μαρκαντωνάτος Π. κ.ά., 1993). Το εργοστάσιο διαθέτει μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

- **Σφαγεία**

Στην περιοχή της Σπάρτης λειτουργούν τα σφαγεία «Γεωργαντώνης», «Τσικάκης» και «Γιαννόπουλος» τα οποία διαθέτουν μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι επεξεργασμένες εκροές διατίθενται για άρδευση αγροτικής γης. Στα υπολείμματα του «Γεωργαντώνη» εφαρμόζεται υπεδάφια διάθεση υπολειμμάτων (Ανδριανάκη Μ., 2007).

- **Βιοτεχνίες επεξεργασίας βρωσίμων ελιών**

Στην περιοχή λειτουργούν τρεις μεγάλες βιοτεχνίες επεξεργασίας βρωσίμων ελιών, «Μακρυσόπουλος και ΣΙΑ», «Κεφαλός Σπάρτη ΑΕ» και «Οινούντας ΑΕ». Σύμφωνα με τη Νομαρχία Λακωνίας, διαθέτουν τα απόβλητά τους σε βόθρους αφού πρώτα ρυθμίσουν το pH τους (Ανδριανάκη Μ., 2007).

- **Τυροκομεία**

Στην περιοχή του δήμου της Σπάρτης λειτουργούν δυο τυροκομεία, «Καλιακούδης» και «Σγουρίτσας». Διαθέτουν τα απόβλητά τους σε απορροφητικό βόθρο ενώ ένα μέρος τους δίνεται σε κτηνοτροφικές μονάδες. Επίσης, άλλα τρία τυροκομεία βρίσκονται στο δήμο Νιάτων, «Λάμπρος» και «Μπατζάκης» και στο δήμο Γερónων «Μοίρας». Το τυροκομείο «Λάμπρος» διαθέτει μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τα στερεά απόβλητα του τυροκομείου συλλέγονται από το δήμο και διατίθενται σε ΧΑΔΑ (Ανδριανάκη Μ., 2007).

- **Ελαιουργεία**

Στην ευρύτερη περιοχή του νομού Λακωνίας λειτουργούν 169 ελαιουργεία από τα οποία τα 91 βρίσκονται στην περιοχή της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα. Λειτουργούν κατά την περίοδο Νοεμβρίου-Μαρτίου και η παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων ανέρχεται σε 400-650L/tn ελαιόκαρπου, δηλαδή κατσίγαρου. Ο κατσίγαρος είναι ένα υδατικό φυτικό εκχύλισμα, που περιέχει μία σειρά από ουσίες όπως σάκχαρα, αζωτούχες ενώσεις, οργανικά

οξέα, πολυαλκοόλες, πολυφαινόλες και υπολείμματα ελαίου. Εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχει, είναι πιθανόν να δημιουργεί ευτροφικά φαινόμενα σε περιπτώσεις που καταλήγει σε αποδέκτες με μικρή ανακυκλοφορία νερών (κλειστούς θαλάσσιους κόλπους, λίμνες κ.τ.λ).

Τα περισσότερα ελαιουργεία της περιοχής, κατόπιν πιέσεως από το τμήμα Υγιεινής της Νομαρχίας, διαθέτουν οριστική άδεια διάθεσης των αποβλήτων σε επιφανειακά υδατορέμματα μετά από σχετική επεξεργασία. Τα υπερκείμενα υγρά διατίθενται επιφανειακά σε χείμαρρους ενώ η λάσπη διατίθεται σε παρακείμενους αγρούς. Ωστόσο, 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 (Μαρκαντωνάτος Π. κ.ά., 1993).

3.7.2 Μη σημειακές πιέσεις

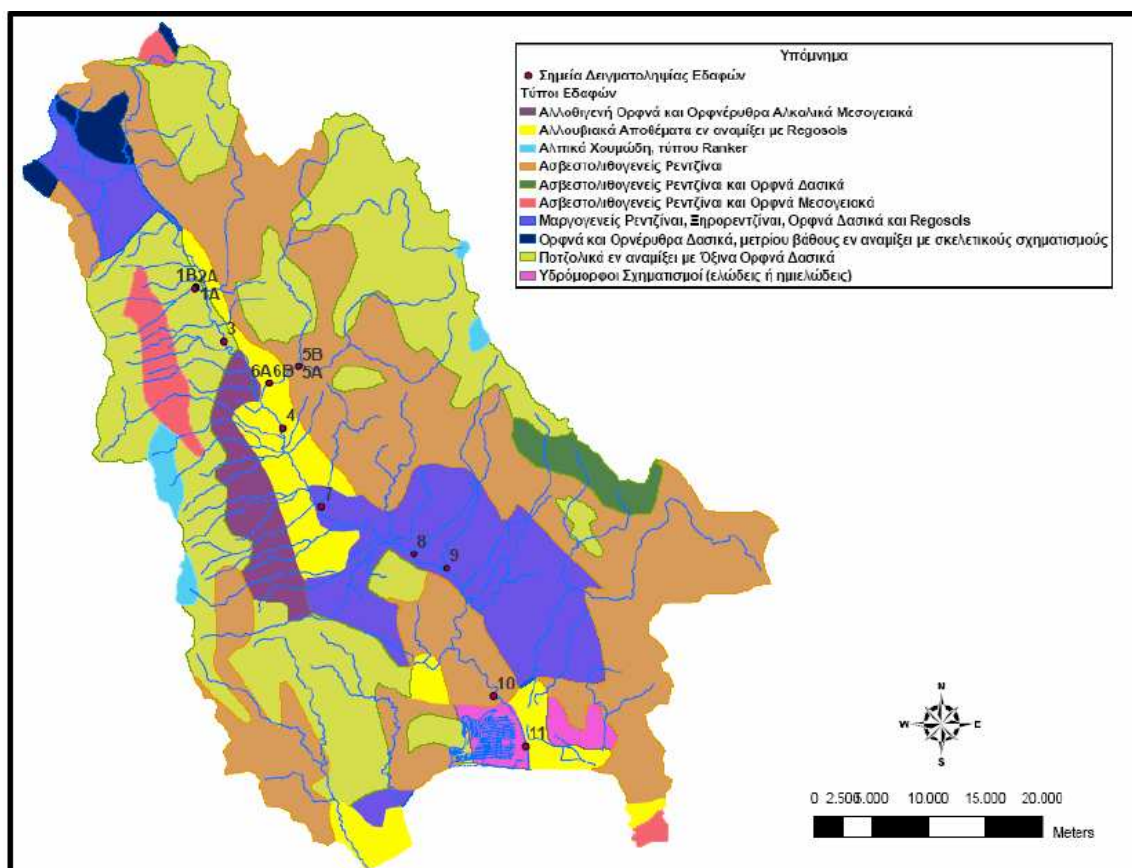
Στις μη σημειακές πηγές ρύπανσης συμπεριλαμβάνονται όλες οι πιέσεις που προκύπτουν από την επιφανειακή απορροή αστικών και βιομηχανικών περιοχών και δρόμων. Πιέσεις προέρχονται και από την καλλιέργεια της αγροτικής γης και τη χρήση λιπασμάτων και φυτοπροστατευτικών, τη δασοκομία και την κτηνοτροφία. Οι καλλιέργειες ελιάς που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή καταναλώνουν αμμωνιακά και σύνθετα λιπάσματα και μάλιστα πολλές φορές πολύ μεγαλύτερες ποσότητες από ότι επιτρέπεται. Επίσης, η διαχείριση των στερεών απορριμμάτων προκαλεί προβλήματα. Στη Σπάρτη λειτουργεί Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων ο οποίος εξυπηρετεί την ευρύτερη περιοχή, ωστόσο υπάρχουν περιοχές που η διάθεση γίνεται σε χώρους ανεξέλεγκτης εναπόθεσης απορριμμάτων. Οι χώροι αυτοί αποτελούν πιθανή πηγή ρύπανσης εξαιτίας της διαφυγής ρύπων με τη βροχή (Ανδριανάκη Μ., 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Δειγματοληψία

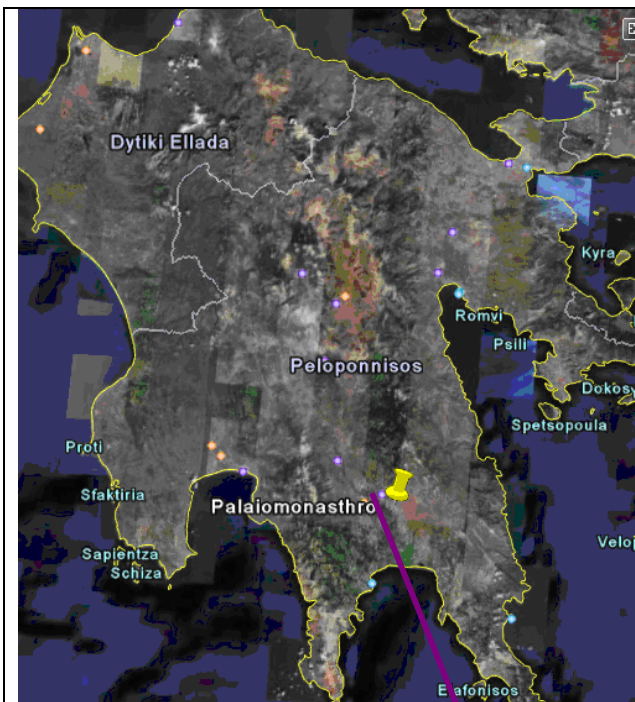
Προκειμένου να συλλεχθούν δείγματα εδαφών πραγματοποιήθηκε, το Νοέμβριο του 2007 μία προκαταρκτική δειγματοληψία εδαφών στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα για το δεύτερο στάδιο της Ε.Φ.Α. Η δειγματοληψία των εδαφών αποφασίστηκε να γίνει παρόχθια λόγω της αλληλεπίδρασης του υπογείου νερού με το επιφανειακό καθώς και από την μελέτη της παρόχθιας ζώνης της Σπάρτης λόγω των κρίσιμων διεργασιών που γίνονται παρόχθια του ποταμού Ευρώτα. Για την κατάλληλη επιλογή των σημείων δειγματοληψίας λήφθηκαν υπόψη, πέραν των ανωτέρω, οι σημειακές πηγές ρύπανσης εντός της λεκάνης και συγκεκριμένα οι οικισμοί, τα ελαιουργεία και τα χυμοποιεία (Βαλτά Α.,2008).

Σύμφωνα με τον Εδαφολογικό Χάρτη της Ελλάδας (1:1.000.000, 1967) στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα εντοπίζονται 11 διαφορετικοί τύποι εδαφών. Οι τύποι που συναντώνται κατά μήκος του ποταμού Ευρώτα είναι 6, οι οποίοι καλύπτουν το 94% των τύπων που εμφανίζονται στο σύνολο της λεκάνης απορροής του Ευρώτα. Για την καλύτερη μελέτη των μηχανισμών, πέρα από τα δείγματα σε σακούλες (βάθος 20cm), λήφθηκαν δείγματα με δειγματολήπτη σε βάθος περίπου 50cm. Συνολικά, λήφθηκαν 19 δείγματα (10 πυρήνες και 9 σε σακούλες) από 11 διαφορετικές περιοχές. Κατά μήκος του Ευρώτα λήφθηκαν δείγματα από την περιοχή κοντά στο Βιβάρι, τον Καραβά, τη Σπάρτη, τη Σκούρα, τον Βρονταμά, το Παλαιομονάστηρο, τη Σκάλα και τις εκβολές. Τα συνολικά σημεία δειγματοληψίας φαίνονται στον Χάρτη 4.1.



Χάρτης 4.1: Σημεία προκαταρκτικής δειγματοληψίας εδαφών παράκτιας ζώνης στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα

Τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ήταν από την περιοχή του Παλαιομονάστηρου στη θέση 9 του Χάρτη 4.1 και ήταν και τα δύο σε σακούλα. Το ένα χώμα (9α) βρισκόταν στην όχθη του ποταμού και το άλλο (9β) πιο μακριά από το ποτάμι.



Εικόνα 4.1: Περιοχή Παλαιομονάστηρου
(πηγή: Google earth)



Εικόνα 4.2: Περιοχή Παλαιομονάστηρου
(πηγή: Google earth)



Εικόνα 4.3: Δείγμα εδάφους από
Παλαιομονάστηρο

Η παροχή του ποταμού στο σημείο αυτό είναι αρκετά μεγάλη. Στην περιοχή, τελειώνει η πεδιάδα που εκτείνεται γύρω από τη Σπάρτη, η οποία είναι από τις πιο επιβαρυνμένες αφού συγκεντρώνει το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού της περιοχής και τις κυριότερες σημειακές πηγές ρύπανσης.

Μετά το τέλος της δειγματοληψίας, κάθε δείγμα κοσκινίστηκε στο εργαστήριο με χρήση κόσκινου διαμέτρου 2 mm . Τα ιζήματα ξηράθηκαν στους 40°C σε κλίβανο (στο σκοτάδι) με χρήση επίπεδων δίσκων και αναποδογυρίζοντάς τα ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η ξήρανση γίνεται μέχρι το βάρος να παραμείνει σταθερό.

4.2 Σχεδιασμός πειραμάτων

Με βάση τον κύκλο του αζώτου και του φωσφόρου η ανάλυση της ποιότητας του νερού έδειξε ότι η ανοργανοποίηση και η εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα και η προσρόφηση θρεπτικών στα ιζήματα είναι οι πιο σημαντικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στο πεδίο και που χρήζουν περαιτέρω μελέτης στο εργαστήριο.

Στόχος των πειραμάτων ήταν να υπολογιστεί η προσροφητική, η εκχυλιστική ικανότητα και η ικανότητα ανοργανοποίησης του εδάφους σε διαφορετικές θερμοκρασίες και pH. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν ήταν οι 20°C , δηλαδή η μέση θερμοκρασία του εδάφους και 40°C . Τα pH στα οποία διεξήχθησαν τα πειράματα ήταν 7,9 και 8. Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν δύο ειδών, κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας.

Στα κινητικά πειράματα, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στο χρονικό διάστημα που χρειάζεται για να φτάσει η προσρόφηση σε κατάσταση ισορροπίας. Γι' αυτό το λόγο οι μετρήσεις των δειγμάτων γίνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ στα πειράματα ισορροπίας το ζητούμενο είναι το ποσοστό της προσρόφησης για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις φωσφορικών.

Συνοπτικά διεξήχθησαν τα εξής πειράματα:

-  Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων
-  Πειράματα φωσφόρου:
 - ο Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου (τύπου Batch)
 - ο Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου (τύπου Batch)
-  Πειράματα αζώτου:
 1. Εκτίμηση δυναμικού οξειδοαναγωγής των ιζημάτων
 2. Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

3. Πείραμα προσδιορισμού της ικανότητας ανοργανοποίησης διαλείποντος έργου (τύπου Batch) και UV ανάλυση για την εκτίμηση της ποιότητας της οργανικής ύλης του ιζήματος

4.3 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών εδάφους

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές παράμετροι των εδαφών που υπολογίστηκαν στο εργαστήριο, οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν και η αναφορά τους.

Πίνακας 4.1: Μέθοδοι για υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων ιζημάτων

Φυσικοχημική Παράμετρος	Μέθοδος μέτρησης	Αναφορά
pH	pH σε αιώρημα 1:2	(Αλεξιάδης Κ.,1967)
Αγωγιμότητα	Πάστα κορεσμού	(Αλεξιάδης Κ.,1967)
Οργανικός άνθρακας	Υγρή καύση	(Αλεξιάδης Κ.,1967)
Υφή (άμμος, ιλύς, άργιλος (%))	Βουγιούκος	California Department of Pesticide Regulation, 2005
Ολικό άζωτο Kjeldahl	Nessler,8075	Digesdahl Digestion Apparatus Instruction Manual

4.4 Παρασκευή διαλυμάτων

► Συνθετικό νερό

Για τα πειράματα αζώτου και φωσφόρου δε χρησιμοποιήθηκε νερό από τον Ευρώτα, αλλά κατασκευάστηκε νερό (συνθετικό) που είχε ίδια χημική σύσταση με αυτή της περιοχής του Βρονταμά (κοντά στο Παλαιομονάστηρο) χωρίς παρουσία ενώσεων θρεπτικών. Με αυτό θα αναμειγνύεται το ίζημα και θα γίνεται η απαιτούμενη ρύθμιση του pH. Στον παρακάτω Πίνακα δίνεται η περιεκτικότητα του συνθετικού νερού σε ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για παρασκευή 1L αυτού, ώστε η ιοντική ισχύς του διαλύματος να είναι ίση με αυτή του νερού του Βρονταμά.

Πίνακας 4.2: Σύνθεση συνθετικού νερού

Ουσίες	Φορτίο (Z)	M.B. (g/mol)	Molarity (mM)
Ca ²⁺	+2	40,08	1,2
Mg ²⁺	+2	24,305	0,86
SO ₄ ²⁻	-2	96,06	0,86
Na ⁺	+1	22,99	4,914
HCO ₃ ⁻	-1	61	4,914
Cl ⁻	-1	35,453	0,5

Αφού κατασκευαστεί το νερό γίνεται ρύθμιση του pH του σε 7,9 , με βάση NaOH συγκέντρωσης 1M ή 0,5M ή με οξύ HCl 2M.

► Πρότυπο πυκνό διάλυμα

Για τα πειράματα φωσφόρου έγινε παρασκευή πρότυπου πυκνού διαλύματος φωσφορικού φωσφόρου (PO₄-P), σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ελέγχου νερών και αποβλήτων (Standard Methods for the examination of water and wastewater) και ήταν συγκέντρωσης 1000mg P/L. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, σε ογκομετρική φιάλη 1L τοποθετούνται 4,396 gr άνυδρου μονοβασικού φωσφορικού καλίου, KH₂PO₄.

4.5 Πειράματα φωσφόρου

Τα πειράματα φωσφόρου που εκπονήθηκαν ήταν ένα κινητικό και ένα ισορροπίας και ήταν και τα δύο προσρόφησης.

4.5.1 Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

Γενικά, στα κινητικά πειράματα το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην προσροφητική ικανότητα του εδάφους, όπως αυτή εμφανίζεται σε σύγκριση με το χρόνο. Γι' αυτό το λόγο θεωρήθηκε αναγκαίο να λαμβάνονται δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, και να μετράται η ποσότητα του φωσφόρου που έχει παραμείνει στο διάλυμα και δεν έχει προσροφηθεί. Το συγκεκριμένο πείραμα προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για να προσδιοριστεί η κινητική

των φωσφορικών στα ιζήματα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, η οποία ήταν 20°C, σε pH = 8. Για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα δημιουργήθηκαν τριπλότυπα, ώστε να υπολογιστεί η τυπική απόκλιση και να υπάρχει μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Συνολικά ήταν 30 δείγματα και από τα δύο ιζήματα. Παρακάτω φαίνονται τα βήματα του πειράματος:

- ο Αρχικά τοποθετούνται 5 gr χώματος σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml και προστίθενται 100 συνθετικού νερού.
- ο Τοποθετούνται στον μηχανικό αναδευτήρα στις 200 στροφές ανά λεπτό και έπειτα από 1h γίνεται ρύθμιση του pH σε 7,9 – 8. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, κατά τη διάρκεια της πρώτης μέρας, ελέγχεται η τιμή του pH προκειμένου να διαπιστωθεί ότι έχει φτάσει στην κατάλληλη τιμή.
- ο Τοποθετείται στα δείγματα η κατάλληλη συγκέντρωση φωσφορικού φωσφόρου από το πρότυπο (πυκνό) διάλυμα με παρασκευή ενός ενδιάμεσου διαλύματος συγκέντρωσης 100mg/L. Η αρχική συγκέντρωση φωσφορικού φωσφόρου στα φιαλίδια θεωρήθηκε ότι πρέπει να είναι 1 mg P/L. Με χρήση του νόμου της αραιώσης υπολογίζεται η ποσότητα του ενδιάμεσου διαλύματος που πρέπει να τοποθετηθεί σε κάθε φιαλίδιο. Στο συγκεκριμένο πείραμα 1ml ενδιάμεσου διαλύματος τοποθετείται σε κάθε φιαλίδιο των 100ml.
- ο Τα δείγματα τοποθετούνται για ανάδευση στον μηχανικό αναδευτήρα για 4 συνεχείς ημέρες.

Ως χρονική στιγμή $t = 0$ λαμβάνεται η στιγμή που προστίθεται ο φώσφορος (ενδιάμεσο).

- Λαμβάνονται τρία δείγματα από κάθε χώμα στη 1-2h και στις 1, 2, 3 και 4 ημέρες. Απομακρύνονται από την ανάδευση και παραμένουν σε συνθήκες δωματίου 15min να ηρεμήσουν.
- Γίνεται διήθηση της υπερκείμενης υδατικής φάσης με 0,45μm Nylon φίλτρο.
- Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύεται με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της εταιρείας Hach για διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP) (PhosVer3 Method, 8048).

4.5.2 Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

Στα πειράματα ισορροπίας το ζητούμενο είναι να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα του εδάφους. Συνεπώς, η πειραματική διαδικασία στηρίζεται στις συγκεντρώσεις των φωσφορικών, που έχουν απομείνει στο διάλυμα μετά από ένα καθορισμένο χρονικό όριο. Το χρονικό αυτό όριο έχει

Κεφάλαιο 4

υπολογιστεί από κινητικά πειράματα. Το πείραμα ισορροπίας διεξήχθη στους

20°C και σε pH = 7,9 - 8. Για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα δημιουργήθηκαν διπλότυπα, δηλαδή συνολικά 28 δείγματα και από τα δύο ιζήματα. Η διαδικασία αυτού του πειράματος είναι παρόμοια με του προηγούμενου.

1. Τοποθετούνται 5 gr χώματος σε φιαλίδια των 100ml και 100ml συνθετικού νερού.
2. Η αρχική συγκέντρωση φωσφορικού φωσφόρου στα φιαλίδια είναι διαφορετική ανά διπλές, δηλαδή 0,3 , 0,6 , 0,8 , 1 , 3 και 5 mg P/L. Με χρήση του νόμου της αραίωσης υπολογίζεται η ποσότητα του ενδιάμεσου διαλύματος που πρέπει να τοποθετηθεί σε κάθε φιαλίδιο.
3. Τα δείγματα τοποθετούνται για ανάδευση στον μηχανικό αναδευτήρα για 4 συνεχείς ημέρες.

Ως χρονική στιγμή $t=0$ λαμβάνεται η στιγμή όπου προστίθεται ο φώσφορος (ενδιάμεσο). Στη διάρκεια ενός 24ώρου γίνεται ρύθμιση του pH των δειγμάτων σε 7,9 – 8 με βάση NaOH συγκέντρωσης 1M ή 0,5M και HCl 2M.

- Μετά από 4 ημέρες όλα τα δείγματα απομακρύνονται από την ανάδευση και παραμένουν σε συνθήκες δωματίου 15min να ηρεμήσουν.
- Γίνεται διήθηση της υπερκείμενης υδατικής φάσης τους με 0,45μm Nylon φίλτρο.
- Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύεται με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της εταιρείας Hach για διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP) (PhosVer3 Method, 8048).

Μετά τη μέτρηση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του φωσφορικού φωσφόρου που προσροφήθηκε από το έδαφος, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$q = \frac{C_0 - C_T}{m}$$

Όπου,

C_0 : η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών που προστέθηκαν στο διάλυμα

C_T : η συγκέντρωση που παραμένει στο διάλυμα

m : η μάζα του χώματος που προστέθηκε στα αντιδραστήρια, δηλαδή 5 gr.

4.6 Πειράματα αζώτου

4.6.1 Εκτίμηση δυναμικού οξειδοαναγωγής του ιζήματος

Οι διεργασίες οξείδωσης και αναγωγής αφορούν την μεταφορά ηλεκτρονίων και άλλων ιόντων. Με τον όρο οξείδωση ορίζεται η απώλεια ηλεκτρονίων, ενώ αναγωγή η λήψη ηλεκτρονίων. Οι δύο αυτές διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπέδαφος φυσικά και επηρεάζονται σημαντικά από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι ο άνθρακας, το άζωτο, το θείο, το οξυγόνο, το μαγγάνιο και ο σίδηρος. Η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί η αντίδραση οξειδοαναγωγής εκφράζεται από το λεγόμενο δυναμικό οξειδοαναγωγής (Oxide Redox Potential, ORP).

Σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος ήταν να προσδιοριστεί κατά πόσο μπορεί να γίνει απονιτροποίηση, δηλαδή αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη και οξείδια του αζώτου. Για να γίνει απονιτροποίηση θα πρέπει να υπάρχουν κατάλληλες συνθήκες, δηλαδή α) απουσία οξυγόνου, β) αρκετή οργανική ύλη, γ) αναγωγικές συνθήκες και δ) απονιτροποιητικά βακτήρια.

Για να προσδιοριστεί η ύπαρξη αναγωγικών συνθηκών, υπολογίστηκε το δυναμικό οξειδοαναγωγής των ιζημάτων με την πραγματοποίηση ενός σύντομου πειράματος διαλείποντος έργου με χρήση του οξυγονόμετρου Orion 081010 και του Orion 9170 pH και ORP meter τα βήματα του οποίου είναι τα εξής:

- ο Αναμιγνύουμε 100 gr ιζήματος και 1L υπερκάθαρου νερού σε μπωλ το οποίο κλείνεται αεροστεγώς.
- ο Τοποθετούμε τα ηλεκτρόδια του DO, ORP και pH στο αιώρημα.
- ο Αναδεύουμε το αιώρημα με μηχανικό αναδευτήρα και σταθερή παροχή αερίου αζώτου N_2 , ώστε αν είναι δυνατό να δημιουργηθούν ανοξικές συνθήκες.
- ο Γίνεται μέτρηση θερμοκρασίας και pH.
- ο Γίνεται μέτρηση του ORP και DO ανά τακτά χρονικά διαστήματα για 2,5 ώρες περίπου.

4.6.2 Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

Σκοπός του κινητικού πειράματος εκχύλισης ήταν να προσδιοριστεί ο ρυθμός εκχύλισης των ανόργανων μορφών αζώτου των ιζημάτων σε συνθήκες θερμοκρασίας $20^{\circ}C$ και σε pH 8. Το πείραμα έγινε σε διπλές σε πλαστικά φιαλίδια των 250 ml, και ήταν συνολικά 60 δείγματα.

1. Τοποθετούνται στα φιαλίδια 10 g ιζήματος και 100 ml συνθετικό νερό.
2. Τα δείγματα τοποθετούνται σε μηχανικό αναδευτήρα για 17 συνεχόμενες ημέρες.

Ως χρονική στιγμή $t=0$ λαμβάνεται η στιγμή που αρχίζει η ανάδευση των φιαλιδίων (200 στροφές ανά λεπτό).

- Από τη στιγμή αυτή λαμβάνονται δείγματα από κάθε χρώμα σε διπλές κάθε μέρα. Τα δείγματα απομακρύνονται από την ανάδευση, παραμένουν σε συνθήκες δωματίου 15min να ηρεμήσουν και γίνεται διήθηση της υπερκείμενης υδατικής τους φάσης με 0,45 μm Nylon φίλτρο.
- Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύεται με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της Hach για διαλυτό οργανικό άζωτο DON (Nessler Method, 8075), νιτρικά $\text{NO}_3\text{-N}$ (Cadmium Reduction Method, 8039), και αμμωνιακό άζωτο $\text{NH}_3\text{-N}$ (Salicylate Method, 10023). Με χρήση του Total Organic Analyzer – 5050A της εταιρείας Shimadzu αναλύεται ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC), αφού απομακρυνθεί πρώτα ο ανόργανος άνθρακας με παροχή αέρα.

4.6.3 Πείραμα προσδιορισμού ικανότητας ανοργανοποίησης διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν να εκτιμηθεί η ικανότητα του εδάφους να μετατρέπει με μικροβιακές δραστηριότητες τις οργανικές μορφές του αζώτου σε ανόργανες υπό αναερόβιες συνθήκες. Χρησιμοποιήθηκαν τριπλές για κάθε χρώμα και συνολικά ήταν 12 δείγματα σε πλαστικά φιαλίδια των 250ml.

Το πείραμα διεξήχθη με τη χρήση λόγου στερεού - υγρού 1:5 και έγινε παρασκευή νέου συνθετικού νερού το οποίο περιείχε KCl συγκέντρωσης 2M.

1. Τοποθετούνται στα φιαλίδια 20gr χρώμα και 100ml συνθετικού νερού.
2. Τα δείγματα τοποθετούνται σε επωαστικό θερμοθάλαμο σε μηχανικό αναδευτήρα υπό σταθερή θερμοκρασία 40°C.

Ως χρονική στιγμή $t=0$ λαμβάνεται η στιγμή που άρχισε η ανάδευση των φιαλιδίων στις 200 στροφές ανά λεπτό.

- Μετά από 1h ανάδευσης λαμβάνονται 6 δείγματα από την ανάδευση και παραμένουν σε συνθήκες δωματίου 15min να ηρεμήσουν.

- Γίνεται διηθήση της υπερκείμενης υδατικής φάσης πρώτα με 0,45 μm Nylon φίλτρο.
- Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύεται με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της Hach για διαλυτό οργανικό άζωτο DON (Nessler Method, 8075), νιτρικά $\text{NO}_3\text{-N}$ (Cadmium Reduction Method, 8039), και αμμωνιακό άζωτο $\text{NH}_3\text{-N}$ (Salicylate Method, 10023). Με χρήση του Total Organic Analyzer – 5050A της εταιρείας Shimadzu αναλύεται ο ολικός οργανικός άνθρακας (DOC) και με χρήση του UV mini 1240 της εταιρείας Shimadzu προσδιορίζεται η αρωματικότητα της οργανικής ύλης.
- Τα υπόλοιπα 6 δείγματα διεξάγονται από την ανάδευση για ανάλυση μετά από 7 μέρες.

4.6.3.1 Ανάλυση UV

Η ανάλυση UV έγινε με χρήση του οργάνου Shimadzu UV mini 1240. Αναλύθηκαν 3,4ml δείγματος σε κιουβέτες των 1cm από χαλαζία (quartz cuvettes) και έγινε καταγραφή του φάσματος των εκχυλισμάτων από το πείραμα ικανότητας ανοργανοποίησης αζώτου σε περιοχή φάσματος 200 – 300 nm τουλάχιστον (μέχρι και τα 600nm σε κάποια δείγματα).

Η απορρόφηση της UV ακτινοβολίας στα 280nm διαιρεμένη με τη συγκέντρωση του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) ή του διαλυτού οργανικού αζώτου (DON) σε mg/L λέγεται ειδική UV απορρόφηση (specific UV absorbance, SUVA) και έχει προταθεί ως η πιο αξιόπιστη μέτρηση για προσδιορισμό της αρωματικότητας του οργανικού άνθρακα (OC). Όσο μεγαλύτερη η SUVA,DOC τόσο πιο αρωματικός είναι ο άνθρακας.

Συγκεκριμένα η SUVA δίνεται από τους εξής τύπους:

$$\text{SUVA, DOC} = \frac{\text{abs}_{280}}{0,0034 * \frac{\text{DOC}}{\text{Df}}} \quad \text{και} \quad \text{SUVA, DON} = \frac{\text{abs}_{280}}{0,0034 * \frac{\text{DON}}{\text{Df}}}$$

Όπου,

abs_{280} : Απορρόφηση στα 280nm

Df: Παράγοντας αραιώσης (Dilution factor)

DOC: Συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα της διαλυτής φάσης του δείγματος (mg/L)

DON: Συγκέντρωση ολικού οργανικού αζώτου της διαλυτής φάσης του δείγματος (mg/L)

0,0034: Όγκος σε λίτρα που χρησιμοποιείται στην ανάλυση. Η SUVA διαιρείται προαιρετικά με τον όγκο, ώστε να προκύπτουν μεγαλύτερες τιμές.

4.7 Περιγραφή πρότυπων μεθόδων

4.7.1 Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών εδάφους

- **Μέτρηση pH**

Κατά τη μέτρηση του pH προσδιορίζεται το pH των δύο ιζημάτων με χρήση του pHμετρου Orion 9170 και αναλογία νερού – εδάφους, 1:2.

1. Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου με μέτρηση των δύο πρότυπων διαλυμάτων με pH=4 και pH=7.
2. Αναμιγνύονται 20gr ιζήματος με 40ml απιονισμένο νερό και αφήνονται σε ηρεμία για 10min, αναμιγνύονται πάλι και αφήνονται για 5min.
3. Τέλος, γίνεται μέτρηση του pH του αιωρήματος πάνω από το ίζημα με ηλεκτρόδιο.

- **Μέτρηση αγωγιμότητας με πάστα κορεσμού**

Η ειδική αγωγιμότητα είναι χρήσιμη παράμετρος για τον έλεγχο της ποιότητας των νερών. Δείχνει την ικανότητα του νερού να άγει ηλεκτρικό ρεύμα και δίνει πληροφορίες για τις διαλυμένες ιοντικές ουσίες σε αυτό, κυρίως άλατα, οξέα, βάσεις. Τα περισσότερα ανόργανα οξέα, βάσεις και άλατα (πχ. HCl, Na₂CO₃, NaCl κλπ) που διίστανται στο νερό έχουν μεγάλη αγωγιμότητα ενώ αντίθετα τα οργανικά μόρια έχουν πολύ μικρή. Η αγωγιμότητα προέρχεται από την κινητικότητα των ιόντων και μετράται σε Siemens/m (Οικονομοπουλος Α.,2005).

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε το αγωγιμόμετρο Orion 105, το οποίο βαθμονομήθηκε με πρότυπο διάλυμα 1413, με χρήση σωστού συντελεστή διόρθωσης.

- Αναμειγνύονται 100gr εδάφους με όση ποσότητα απιονισμένου νερού απαιτείται για να δημιουργηθεί παχύρρευστη λάσπη.
- Μετά από 2h γίνεται διήθηση του μείγματος με χρήση αντλίας με φίλτρα 0,45μm.
- Γίνεται μέτρηση της αγωγιμότητας του διηθημένου δείγματος με ηλεκτρόδιο.

• Κοκκομετρία

Κατά την ανάλυση της κοκκομετρίας γίνεται ο προσδιορισμός του ποσοστού της άμμου (sand), της ιλύος (silt) και της αργίλου (clay) που υπάρχει στα ιζήματα (texture).

1. Αναμειγνύουμε καλά 100ml διαλύματος πολυφωσφορικού νατρίου συγκέντρωσης 0,5M , του οποίου το pH έχει ρυθμιστεί σε 8,3-8,5 με βάση NaOH 1M, με 50gr εδάφους και το αφήνουμε σε ηρεμία για 24 ώρες.
2. Αναμειγνύουμε πάλι το δείγμα, αυτή τη φορά με μίξερ για 1,5min.



Εικόνα 4.4: Ανάλυση κοκκομετρίας

3. Τοποθετούμε το δείγμα σε γυάλινη κυλινδρική και συμπληρώνουμε με απιονισμένο μέχρι τα 1130ml. Αναμειγνύουμε καλά και αφήνουμε το δείγμα να ηρεμήσει.
4. Μετά από 10sec τοποθετούμε το αερόμετρο και παίρνουμε μια μέτρηση μετά από 30sec και 2h. Για καλύτερα αποτελέσματα απομακρύνεται το αερόμετρο και ξανατοποθετείται στο δείγμα μετά από 2h όπου γίνεται η δεύτερη μέτρηση.
5. Κάνουμε την ίδια διαδικασία σε σκέτο απιονισμένο νερό για τυφλό δείγμα.

Αφού γίνουν οι παραπάνω διαδικασίες, με τις παρακάτω εξισώσεις μπορούν να υπολογιστούν τα ποσοστά της άμμου, της ιλύος και της αργίλου που υπάρχουν στα ιζήματα.

Άμμος: $sand\% = 100 - 2 * (E_{40} - T)$

Όπου E_{40} : πρώτη ένδειξη αερόμετρου στα 40sec για το ίζημα
 T : πρώτη ένδειξη αερόμετρου στα 40sec για το τυφλό δείγμα

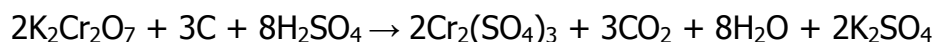
Αργίλος: $clay\% = 2 * (E_2 - T)$

Όπου E_2 : δεύτερη ένδειξη αερόμετρου στις 2h για το ίζημα
 T : δεύτερη ένδειξη αερόμετρου στις 2h για το τυφλό δείγμα

Ιλύς: $silt\% = 100 - sand\% - clay\%$

• Οργανική ουσία (Organic Matter)

Η μέτρηση οργανικού άνθρακα των ιζημάτων έγινε με τη μέθοδο της υγρής καύσης κατά την οποία διάλυμα διχρωμικού καλίου οξειδώνει την οργανική ύλη. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την οξείδωση είναι:



Το πείραμα έγινε σε διπλές για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

1. Τοποθετούνται 0,8 έως 1gr χώματος μέσα σε κωνικές φυάλες των 500ml. Χρησιμοποιείται και άλλη μία κωνική για το τυφλό δείγμα. Σ' αυτό δεν βάζουμε χώμα.
2. Προστίθενται σε όλες τις κωνικές 10ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N και 20ml πυκνό H_2SO_4 και αναμειγνύονται για 1min.
3. Αφήνονται να ηρεμήσουν για 20min για να γίνει η οξείδωση.
4. Κατόπιν γίνεται τιτλοδότηση των δειγμάτων με FeSO_4 , για να προσδιοριστεί η περίσσεια του διαλύματος του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ στα δείγματα.

Η τιτλοδότηση γίνεται ως εξής:

- Τοποθετείται σε κάθε δείγμα 200ml απιονισμένο και 10ml ορθοφωσφορικού οξέος (H_3PO_4), ώστε ο δείκτης να μπορεί να αλλάξει απότομα το χρώμα του δείγματος.
- Προστίθενται 2ml δείκτη διφαινιλαμίνης ώστε τα δείγματα να αλλάξουν χρώμα (σκούρο μοβ) αφού γίνει η οξείδωση.
- Γίνεται τιτλοδότηση με τιτλοδότη το FeSO_4 , πρώτα στο τυφλό για να γίνει βαθμονόμηση και έπειτα στα υπόλοιπα. Το τέλος της ογκομέτρησης φαίνεται όταν το δείγμα αλλάξει χρώμα (πράσινο), όπου και σημειώνεται πόσα ml θειικού σιδήρου (FeSO_4) κατανάλωσε το συγκεκριμένο δείγμα.

Η οργανική ουσία του εδάφους υπολογίζεται με τη διαφορά μεταξύ του συνολικού όγκου του προστιθέμενου διχρωμικού άλατος και του όγκου που τιτλοδοτείται μετά την αντίδραση. Θεωρείται ότι με τη μέθοδο αυτή οξειδώνεται περίπου το 70% του οργανικού άνθρακα, οπότε και χρησιμοποιείται ένας συντελεστής διόρθωσης ίσος με 1,334.

Το ποσοστό(%) του άνθρακα που υπάρχει στο έδαφος (ολικός οργανικός άνθρακας) υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$(\%C)(gr) = 10 * \left(1 - \frac{B}{A}\right) * \left(\frac{0.3 * f}{\Gamma}\right)$$

Όπου,

B: Τα ml του διαλύματος FeSO_4 συγκέντρωσης 0,5 M που απαιτούνται για την εξουδετέρωση $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 1N

A: Τα ml του διαλύματος FeSO_4 0,5 M που απαιτούνται για την τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος

0,3: Συντελεστής μετατροπής 1 ml διαλύματος 1N $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ σε άνθρακα

f: Συντελεστής διόρθωσης (=1,334)

Γ: gr εδάφους

Το ποσοστό(%) της οργανικής ουσίας στο έδαφος δίνεται από τον τύπο:

$$(\% \text{OM}) = (\% \text{C}) * 1.724 = 10 * \left(1 - \frac{B}{A}\right) * \left(\frac{0.3 * f}{\Gamma}\right) * 1.724$$

Όπου,

1,724: Συντελεστής μετατροπής άνθρακα σε οργανική ουσία

4.7.2 Χώνευση για προσδιορισμό ολικού αζώτου Kjeldahl (TKN)

α) Σε στερεά

1. Μεταφέρουμε 0,5gr (ή λιγότερο) δείγματος για χώνευση στο Digesdahl digestion flask των 100mL. Η ποσότητα αυτή καθορίζεται από τον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Προσδιορισμός αζώτου Kjeldahl στερεών δειγμάτων

Αναμενόμενη συγκέντρωση αζώτου (mg/kg)	Ποσότητα δείγματος (g) για χώνευση	Όγκος Ανάλυσης (ml) * που θα ληφθεί μετά τη χώνευση για ανάλυση TKN
42-2.200	0,5	10
106-5.600	0,4	5
350-18.000	0,3	2
1.000-56.000	0,2	1
4.200-220.000	0,1	0,5

* Πρόκειται για ενδεικτικές τιμές

2. Προσθέτουμε 4ml πυκνού θειικού οξέος, H_2SO_4 (ειδικό βάρος 1,84) στο digestion flask και 6-10 boiling chips. Τα boiling chips πρέπει προηγουμένως να έχουν εμβαπτισθεί σε 1:1 HNO_3 και ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό.
3. Ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία και όταν φθάσει στους $440^{\circ}C$ ανοίγουμε την παροχή νερού στην υδραντλία, τοποθετούμε το δείγμα και τη στήλη στη θερμαντική εστία και θερμαίνουμε για τέσσερα λεπτά, ώστε να «χώνευθεί» το δείγμα και το οργανικό άζωτο να μετατραπεί σε αμμωνία.
4. Προσθέτουμε 10ml 50% H_2O_2 μέσω του capillary funnel (εάν έχουμε 30% H_2O_2 προσθέτουμε 18mL).
5. Μετά την προσθήκη του H_2O_2 το αφήνουμε για 1min ακόμα για να απομακρυνθεί η περίσσεια H_2O_2 .
6. Απομακρύνουμε το ζεστό flask και το αφήνουμε να κρυώσει.
7. Περιμένουμε να κρυώσει το δείγμα και κάνουμε αραίωση προσθέτοντας 100ml απιονισμένου νερού μέχρι την προβλεπόμενη γραμμή του Digesdahl digestion flask.
8. Κατόπιν μετράμε με χρήση του φασματοφωτόμετρου Hach (βλ. σελ. 59).

β) Σε υγρά

1. Μεταφέρουμε μία καθορισμένη ποσότητα δείγματος για χώνευση στο Digesdahl digestion flask των 100ml. Η ποσότητα αυτή καθορίζεται από τον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Προσδιορισμός αζώτου Kjeldahl υγρών δειγμάτων

Αναμενόμενη συγκέντρωση αζώτου (mg/l)	Ποσότητα δείγματος (ml) για χώνευση	Όγκος Ανάλυσης* (ml) που θα ληφθεί μετά τη χώνευση για ανάλυση DON
0,5 – 28	40	10
2 – 112	20	5
11 – 560	10	2
45 – 2.250	5	1
425 – 22.500	1	0,5

2. Προσθέτουμε 3ml πυκνού θειικού οξέος (ειδικό βάρος 1,84) στο flask και 6-10 boiling chips.
3. Ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία και όταν η συσκευή φθάσει στους 440°C ανοίγουμε την παροχή νερού στην υδραντλία, τοποθετούμε το δείγμα και τη στήλη στη θερμαντική εστία και θερμαίνουμε μέχρι το θειικό οξύ να φθάσει στο σημείου βρασμού (οπτική παρατήρηση).
4. Βράζουμε για ακόμα 4min.
5. Προσθέτουμε 10ml 50% H_2O_2 μέσω του capillary funnel (εάν έχουμε 30% H_2O_2 προσθέτουμε 18mL), ώστε το TKN να μετατραπεί σε αμμωνιακά άλατα.
6. Μετά την προσθήκη του H_2O_2 , το αφήνουμε για 1min ακόμα για να απομακρυνθεί η περίσσεια H_2O_2 .
7. Απομακρύνουμε το ζεστό flask και το αφήνουμε να κρυώσει.
8. Περιμένουμε να κρυώσει το δείγμα και κάνουμε αραιώση προσθέτοντας 100ml απιονισμένου νερού μέχρι την προβλεπόμενη γραμμή του Digesdahl digestion flask.
9. Κατόπιν μετράμε με χρήση του φασματοφωτόμετρου Hach (βλ. σελ 59).

4.7.3 Πρότυπες μέθοδοι Hach

Με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της Hach μετρήθηκαν τα φωσφορικά $PO_4\text{-P}$ (PhosVer3 Method, 8048), τα νιτρικά $NO_3\text{-N}$ (Cadmium Reduction Method, 8039), το αμμωνιακό άζωτο $NH_3\text{-N}$ (Salicylate Method, 10023) και το διαλυτό οργανικό άζωτο DON (Nessler method, 8075).

► Μέτρηση φωσφορικών, PO_4^{3-} (Phosphorous Reactive, 0 - 5mg/L PO_4^{3-})

Ο προσδιορισμός των φωσφορικών έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρείας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 8000, για νερό και απόβλητα, για εύρος συγκεντρώσεων PO_4^{3-} από 0 - 5mg/L (Phosphorous Reactive). Η ανάλυση βασίζεται στην αντίδραση των ορθοφωσφορικών που υπάρχουν στο δείγμα νερού με τα μολυβδενικά ιόντα της σκόνης (PhosVer 3 Phosphate Powder Pillow), κατά την οποία παράγεται ένα σύμπλοκο. Η σκόνη περιέχει επίσης και ασκορβικό οξύ, το οποίο μπορεί να συμμετέχει σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Το οξύ αντιδρά με το σύμπλοκο και προκαλεί χρωματισμό του διαλύματος. Η μέτρηση του χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των φωσφορικών.

1. Προσθέτουμε 5ml υπερκάθαρο νερό σε ένα αντιδραστήριο για μέτρηση φωσφόρου (Reactive Phosphorous Test N' tube Dilution Vial).
2. Ανακατεύουμε και κάνουμε zeroing για να μηδενιστεί το όργανο.
3. Προσθέτουμε 5ml υγρού δείγματος στο αντιδραστήριο το οποίο περιέχει ορθοφωσφορικά (PO_4^{3-}).
4. Προσθέτουμε τη σκόνη PhosVer 3 Phosphate Powder Pillow, η οποία περιέχει μολυβδενικά ιόντα και ασκορβικό οξύ.
5. Ανακατεύουμε κρατώντας το σε γωνία 45° για 10 - 15 sec (η σκόνη μπορεί να μη διαλυθεί πλήρως).
6. Κατόπιν κάνω τα ίδια (1-4) και στο blank με το οποίο είχα κάνει zeroing.
7. Αφήνουμε για 2min να γίνει η αντίδραση. Μετράμε όλα τα δείγματα ανάμεσα στα 2-8min, όπου ανάλογα με την απορρόφηση του χρώματος υπολογίζεται η συγκέντρωση του δείγματος σε φωσφορικά.

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται από το φασματοφωτόμετρο της Hach είναι το 535 και το μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι 890nm. Το κατώτερο όριο ανίχνευσης για τον φώσφορο είναι το 0,009mg/L.

► Μέτρηση νιτρικών, NO_3^- (Nitrate, HR 0 - 30mg/L $\text{NO}_3^- \text{N}$)

Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρείας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 10020, για νερό και απόβλητα, για εύρος συγκεντρώσεων $\text{NO}_3\text{-N}$ από 0-30mg/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. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα 0,267 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$. Αναλυτικά:

1. Προσθέτουμε 25ml δείγματος σε ένα φιαλίδιο των 50ml (τύπου ασετόν).
2. Προσθέτουμε σκόνη: NitraVer 5 Nitrate Reagent Powder Pillow.
3. Ανακατεύουμε σε μηχανικό αναδευτήρα για 1min περίπου στις 1000 στροφές και το αφήνουμε 5min σε ηρεμία για να γίνει η αντίδραση.
4. Κάνουμε τα ίδια (1-4) και σε ένα blank.
5. Κάνουμε zeroing με υπερκάθαρο νερό που δεν έχει περάσει τη διαδικασία, τοποθετώντας από αυτό 25ml σε γυάλινο hach cell.
6. Κατόπιν μετράμε τα δείγματα τοποθετώντας τα και αυτά σε γυάλινο hach cell των 25ml.

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται από το φασματοφωτόμετρο της Hach είναι το 355 και το μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι 500nm.

► Μέτρηση αμμωνίας, NH_3^+ (Nitrogen Ammonia, Low range 0-2,5 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$)

Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρείας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 10023, για νερό, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων $\text{NH}_3\text{-N}$ από 0-2,5mg/L (Nitrogen Ammonia, LR). Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των ιόντων της αμμωνίας με το χλώριο για τον 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. Το όριο ανίχνευσης είναι 0,025 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$. Αναλυτικά η διαδικασία είναι η εξής:

1. Προσθέτουμε 2ml δείγματος σε ένα αντιδραστήριο για μέτρηση αμμωνίας (AmVer Diluent Reagent Vial).
2. Προσθέτουμε 1^η σκόνη: Ammonia Salicylate Reagent Powder Pillow.
3. Προσθέτουμε 2^η σκόνη: Ammonia Cyanurate Reagent Powder Pillow.
4. Ανακατεύουμε δυνατά μέχρι να διαλυθούν οι σκόνες.
5. Κάνουμε τα ίδια (1-4) και σε ένα blank με υπερκάθαρο νερό.
6. Τα αφήνουμε 20min να γίνει η αντίδραση.
7. Κάνουμε zeroing με το blank το οποίο έχει περάσει τη διαδικασία και μετά μετράμε.

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται από το φασματοφωτόμετρο της Hach είναι το 342 και το μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι 655nm.

► Μέτρηση ολικού αζώτου Kjeldahl, (TKN), 0 - 150 mg/L

Το ολικό άζωτο Kjeldahl είναι ουσιαστικά το άθροισμα του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_3\text{-N}$) και του διαλυτού οργανικού αζώτου (DON). Ο προσδιορισμός του διαλυτού οργανικού αζώτου έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και του φασματοφωτόμετρου της εταιρείας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Nessler 8075, για νερό, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων TKN από 0-150mg/L (Nitrogen Total Kjeldahl). Το TKN μετατρέπεται σε αμμωνιακά άλατα υπό τη δράση του πυκνού θειικού οξέος και του υπεροξειδίου του αζώτου. Τα αμμωνιακά αυτά

άλατα και η αμμωνία που θα υπάρχουν στο χωνευμένο διάλυμα αναλύονται με τη μέθοδο Nessler. Το Mineral Stabilizer φτιάχνει ένα σύμπλοκο από ασβέστιο και μαγνήσιο. Το Polyvinyl Alcohol Dispersing Agent βοηθάει στον χρωματισμό του δείγματος μετά την αντίδραση του Nessler Reagent με τα αμμωνιακά ιόντα. Το δείγμα χρωματίζεται κίτρινο με χρώμα ανάλογο της συγκέντρωσης της αμμωνίας.

1. Επιλέγουμε τον κατάλληλο όγκο ανάλυσης από το χωνευμένο δείγμα από τον Πίνακα 4.3 ή τον Πίνακα 4.4 για στερεά ή υγρά αντίστοιχα. Τον τοποθετούμε σε κυλίνδρους ανάμιξης των 25mL και αντίστοιχη ποσότητα απιονισμένου νερού ως blank.
2. Προσθέτουμε 1 σταγόνα TKN Indicator σε κάθε κύλινδρο. Προσθέτουμε 8N KOH στάγδην σε κάθε κύλινδρο, ανακατεύοντας μετά από κάθε προσθήκη. Συνεχίζουμε μέχρι μπλε χρώμα να είναι ορατό.
3. Προσθέτουμε 3 σταγόνες 1N KOH.
4. Γεμίζουμε και τους κυλίνδρους με απιονισμένο νερό μέχρι τα 20mL.
5. Προσθέτουμε 3 σταγόνες Mineral Stabilizer σε κάθε κύλινδρο, τον κλείνουμε και τον ανακινούμε.
6. Προσθέτουμε 3 σταγόνες Polyvinyl Alcohol Dispersing Agent σε κάθε κύλινδρο και ανακινούμε.
7. Γεμίζουμε τους κυλίνδρους μέχρι τα 25mL με απιονισμένο νερό.
8. Προσθέτουμε 1mL Nessler Reagent σε κάθε κύλινδρο.
9. Αφήνουμε τα δείγματα για 2min και έπειτα τοποθετούμε το περιεχόμενο του κάθε κυλίνδρου στην κυψελίδα μέτρησης των 25mL και αφού έχουμε κάνει zeroing με το blank, μετράμε.
10. Για να υπολογίσουμε την τελική τιμή του TKN χρησιμοποιούμε τον τύπο:

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

ppm: mg/L για υγρό δείγμα, ή mg/kg για στερεό δείγμα

A: η απορρόφηση από ένδειξη φασματοφωτόμετρου (mg/L)

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

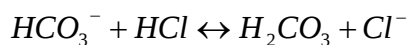
C: όγκος ανάλυσης χωνευμένου δείγματος (mL)

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται για την ανάλυση είναι το 399 και το μήκος κύματος 460nm.

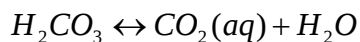
4.7.4 Ανάλυση DOC

Η ανάλυση των δειγμάτων για ολικό διαλυτό άνθρακα έγινε με χρήση του TOC - Shimadzu 5050. Αρχικά απομακρύνεται από το διάλυμα ο ανόργανος

άνθρακας. Το διάλυμα (συνθετικό νερό) περιέχει ανθρακικό οξύ HCO_3^- , προσθέτουμε HCl και γίνεται η εξής αντίδραση:



Επειδή όμως το προϊόν H_2CO_3 , είναι ασταθές μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα της διαλυτής φάσης ($\text{CO}_2(\text{aq})$) με την εξής αντίδραση:



Έπειτα προσθέτουμε αέρα με τη μορφή φυσαλίδων, ώστε να απομακρυνθεί το $\text{CO}_2(\text{aq})$. Ουσιαστικά δηλαδή, έχουμε διώξει τον ανόργανο άνθρακα. Με αυτό το οξυγόνο που υπάρχει τώρα στο διάλυμα γίνεται οξείδωση της οργανικής ύλης, κατά την οποία γίνεται παραγωγή CO_2 . Το όργανο ανιχνεύει το ποσό αυτού και έτσι μπορεί να υπολογιστεί μέσω της αντίδρασης οξείδωσης και το ποσό του οργανικού άνθρακα που οξειδώθηκε. Τα βήματα του πειράματος είναι:

1. Τοποθετούμε περίπου 10ml δείγματος σε φυαλίδιο των 20 ml.
2. Προσθέτουμε 4 – 5 σταγόνες HCl 2M.
3. Προσθέτουμε αέρα για 10 λεπτά και μετράμε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

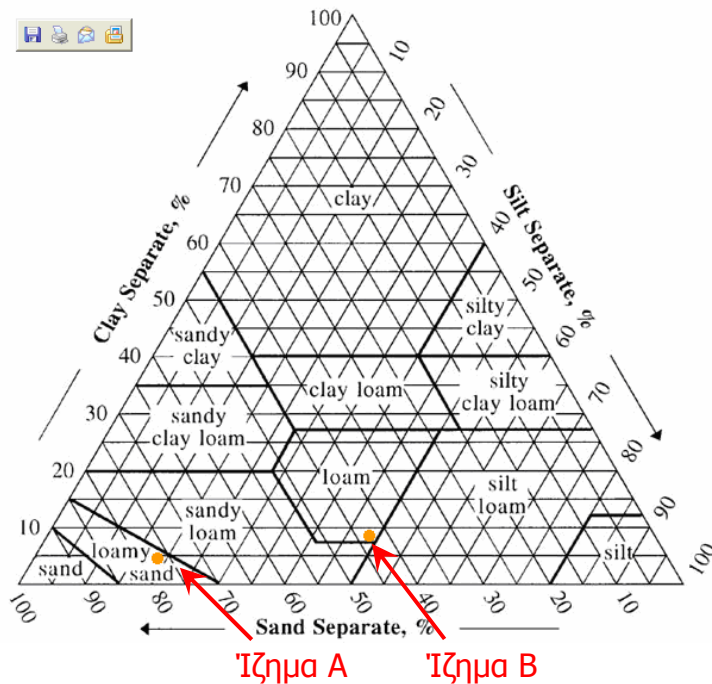
5.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εδάφους

Από τον Πίνακα 5.1 συμπεραίνεται ότι το pH και των δύο ιζημάτων είναι βασικό και η αγωγιμότητα του ιζήματος Α είναι μεγαλύτερη του ιζήματος Β. Το ίζημα Β περιέχει περισσότερο οργανικό άνθρακα (OC) (3,1%) σε σχέση με το Α (0,3%), δηλαδή οργανική ύλη, αλλά και το ολικό άζωτο Kjeldahl του ιζήματος Β είναι μεγαλύτερο του Α. Επίσης, από την κοκκομετρική ανάλυση του εδάφους που έγινε με τη μέθοδο του Βουγιούκου και το τρίγωνο ταξινόμησης των εδαφών (Διάγραμμα 5.1) με χρήση της ιστοσελίδας www.soils.usda.gov, το ίζημα Α χαρακτηρίζεται ως πηλώδης άμμος με μεγάλο περιεχόμενο σε άμμο και το ίζημα Β ως πηλός με μεγάλο περιεχόμενο σε άμμο και ιλύ. Συνεπώς, το Α ίζημα είναι πιο χοντρόκοκκο σε σχέση με το Β.

Πίνακας 5.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιζημάτων

Φυσικοχημική παράμετρος	Μονάδες	Τιμή	
		Ίζημα Α	Ίζημα Β
pH	-	8,7	8
Αγωγιμότητα (Conductivity)	μS/cm	260	240
Οργανικός άνθρακας (OC)	mg/kg	3504 (± 522)*	31075 (± 652)*
Άμμος (Sand)	%	77	43
Ιλύς (Silt)	%	18	48
Άργιλος (Clay)	%	5	9
Υφή (Texture)	-	Πηλώδης άμμος	Πηλός
Ολικό άζωτο Kjeldahl (TKN)	mg/kg	851,50	6076,85

*Στις παρενθέσεις δίνεται η τυπική απόκλιση



Διάγραμμα 5.1: Σύσταση εδάφους (πηγή του σχήματος: ελεύθερη ιστοσελίδα www.soils.usda.gov)

5.2 Πειράματα φωσφόρου

5.2.1 Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

Το κινητικό πείραμα προσρόφησης έγινε για να προσδιοριστεί ο συντελεστής ταχύτητας προσρόφησης (k), ο χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) και ο χρόνος για την εκπλήρωση του 95% της προσρόφησης $t_{95\%}$. Εφόσον γίνεται προσρόφηση αναμένεται η συγκέντρωση του φωσφόρου στη διαλυτή φάση να μειώνεται με τον χρόνο και σε κάποια στιγμή να επέρχεται ισορροπία. Από τις τιμές των αποτελεσμάτων (Παράρτημα II, Πίνακας II.1), παρατηρείται ότι στο ίζημα Α αρχίζει να επέρχεται ισορροπία κατά τη 2^η με 3^η μέρα, ενώ την 4^η μέρα μειώνεται πάλι. Αν δεχτούμε ότι μετά την 3^η ημέρα επέρχεται σιγά σιγά ισορροπία και δεν λάβουμε υπόψη την τιμή της συγκέντρωσης της 4^{ης} μέρας, για να έχουμε μικρότερη απόκλιση, τότε προκύπτουν τα Διαγράμματα 5.2 και 5.3. Επίσης, από τις τιμές των αποτελεσμάτων (Παράρτημα II, Πίνακας II.2) παρατηρείται ότι στο ίζημα Β επέρχεται ισορροπία κατά την 3^η με 4^η μέρα, ενώ την 1^η μέρα γίνεται εκχύλιση, καθώς η συγκέντρωση του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου ($DIP=1,11\text{mg/L}$) είναι μεγαλύτερη από την

αρχική του συνθετικού νερού (1mg/L). Αν δεν λάβουμε υπόψη την τιμή της συγκέντρωσης της 1^{ης} μέρας τότε προκύπτουν τα Διαγράμματα 5.4 και 5.5.

Η σταθερά ρυθμού ταχύτητας της αντίδρασης k , είναι απλά μία σταθερά αναλογίας μεταξύ του ρυθμού της ταχύτητας της αντίδρασης και της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Για την κινητική 1^{ης} τάξης οι μονάδες της k είναι αντίστροφες του χρόνου [T^{-1}]. Η εξίσωση του ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης είναι:

$$C = C_0 e^{-kt} \Rightarrow e^{-kt} = C/C_0 \Rightarrow \ln(C/C_0) = -kt \quad (5.1)$$

Συνεπώς, από την Εξίσωση (5.1) μπορεί να υπολογιστεί εύκολα η κινητική σταθερά k .

Χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αντιδράσει η μισή ποσότητα του αντιδρώντος (50%), δηλαδή $\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2}$ και δίνεται από τη σχέση:

$$kt_{1/2} = -\ln \frac{1}{2} \Leftrightarrow t_{1/2} = -\frac{\ln \frac{1}{2}}{k} \quad (5.2)$$

Οι εξισώσεις και των δύο διαγραμμάτων 5.3 και 5.5 είναι της μορφής εξίσωσης (5.1). Οπότε, από (5.2)

Για το Α ίζημα:

$$-k = 0,2439 \text{ d}^{-1}$$

$$-t_{1/2} = -\frac{\ln \frac{C}{C_0}}{k} = -\frac{\ln \frac{1}{2}}{0,2439} = 2,8 \text{ days}$$

$$-t_{95\%} = -\frac{\ln \frac{C}{C_0}}{k} = -\frac{\ln \frac{0,05 \cdot C_0}{C_0}}{0,2439} = 12,3 \text{ days}$$

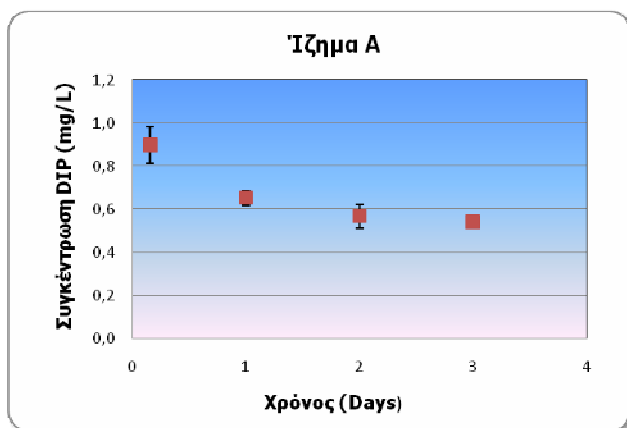
Και για το Β ίζημα:

$$-k = 0,0905 \text{ d}^{-1}$$

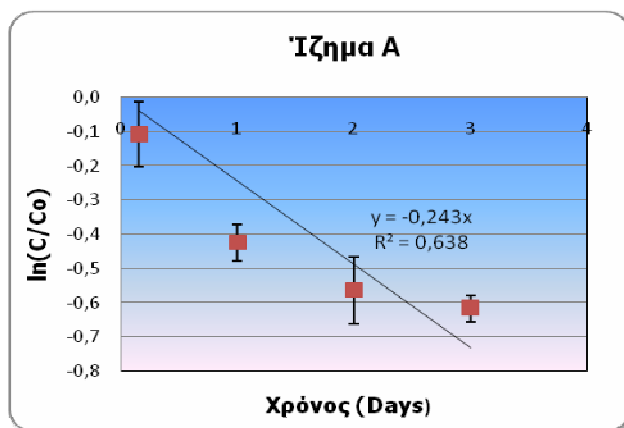
$$-t_{1/2} = -\frac{\ln \frac{C}{C_0}}{k} = -\frac{\ln \frac{1}{2}}{0,0905} = 7,6 \text{ days}$$

$$-t_{95\%} = -\frac{\ln \frac{C}{C_0}}{k} = -\frac{\ln \frac{0,05 \cdot C_0}{C_0}}{0,0905} = 33 \text{ days}$$

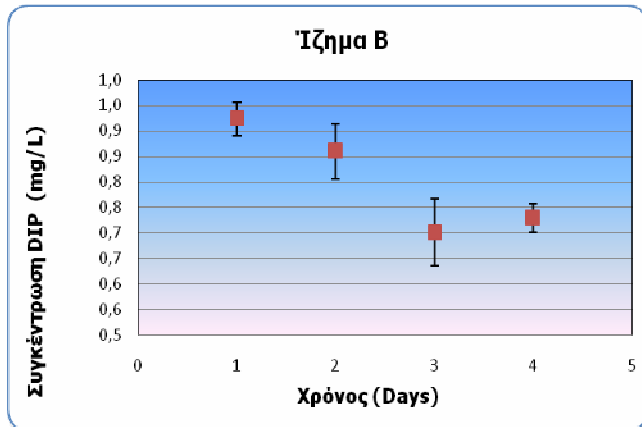
Το πείραμα ήταν τεσσάρων ημερών. Οπότε, από τα αποτελέσματα μόνο από το Α ίζημα αντέδρασε η μισή ποσότητα αντιδρώντος. Για το Β θα χρειαζόνταν άλλες 3,5 μέρες περίπου. Επίσης, η διαδικασία της προσρόφησης ολοκληρώνεται για το ίζημα Α περίπου σε 12,5 μέρες και για το Β σε 33 μέρες. Σε αυτή τη φάση λοιπόν, όλες σχεδόν οι θέσεις προσρόφησης θα έχουν πληρωθεί.



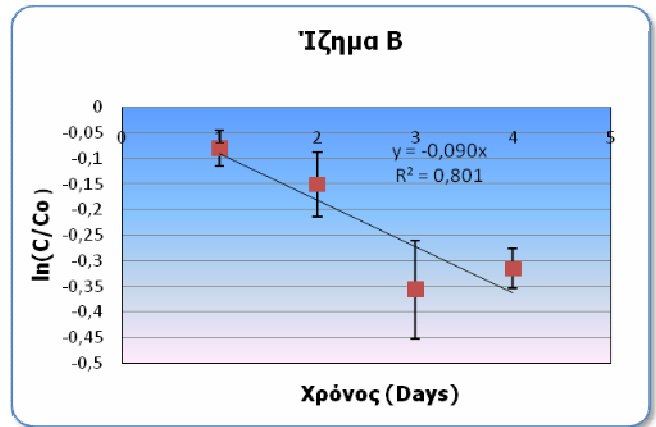
Διάγραμμα 5.2: Συγκέντρωση διαλυτού ανόργανου φωσφόρου στο ίζημα Α σε συνάρτηση με τον χρόνο



Διάγραμμα 5.3: Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στο ίζημα Α



Διάγραμμα 5.4: Συγκέντρωση διαλυτού ανόργανου φωσφόρου στο ίζημα B σε συνάρτηση με τον χρόνο



Διάγραμμα 5.5: Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στο ίζημα B

5.2.2 Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

Η προσροφητική ικανότητα του εδάφους δίνεται από την εξίσωση:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \quad (5.4)$$

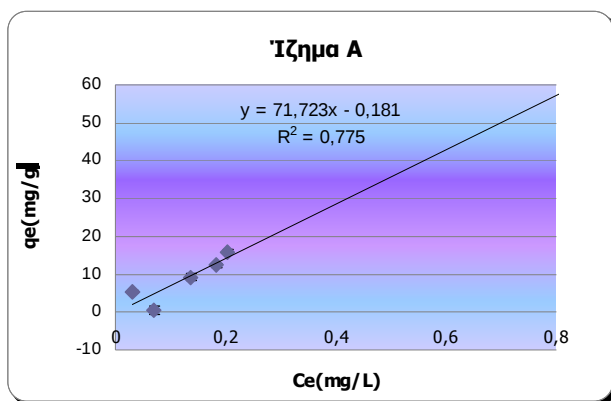
Όπου,

C_o : η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών που προστέθηκαν στο διάλυμα

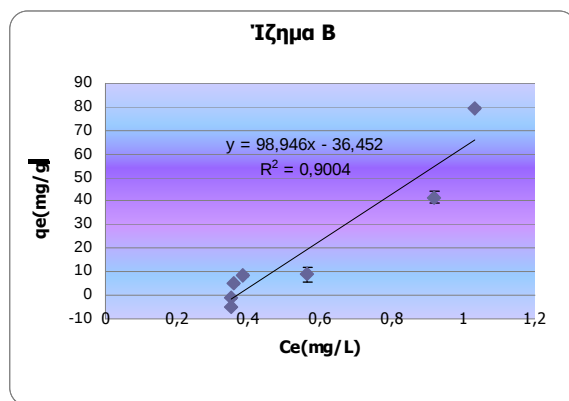
C_e : η συγκέντρωση που παραμένει στο διάλυμα κατά την ισορροπία

m : η μάζα χώματος που προστέθηκε στα αντιδραστήρια, δηλαδή 5 gr.

Στην κατασκευή κάποιων διαγραμμάτων του πειράματος δεν λάβαμε υπόψη για το ίζημα A τις τιμές της συγκέντρωσης ισορροπίας (C_e) με αρχική συγκέντρωση 3 και 5 mg/L γιατί είχαν μεγάλη απόκλιση και για το ίζημα B οι τιμές της συγκέντρωσης ισορροπίας (C_e) με αρχική συγκέντρωση 0,1 και 0,3 mg/L επειδή ήταν μεγαλύτερες των αρχικών συγκεντρώσεων, γινόταν δηλαδή εκχύλιση. Όλες οι τιμές των αποτελεσμάτων βρίσκονται (Παράρτημα II, Πίνακας II.3 και II.4).



Διάγραμμα 5.6: Προσοφνημένος φώσφορος σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας στο ίζημα Α



Διάγραμμα 5.7: Προσοφνημένος φώσφορος σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας στο ίζημα Β

Η συγκέντρωση ισορροπίας (zero equilibrium phosphate concentration, EPC_0) είναι η συγκέντρωση του ανόργανου φωσφόρου που δεν προσροφάται ή απελευθερώνεται μετά από κάποιο χρονικό όριο. Αρχικά λοιπόν, θα υπολογιστεί το EPC_0 από τα διαγράμματα 5.6 και 5.7 για κάθε ίζημα αντίστοιχα. Οπότε,

Για το Α ίζημα:

$$EPC_0 = \frac{0,181}{71,723} = 0,0025 \text{ mg / L}$$

Άρα γίνεται προσρόφηση για όλες οι συγκεντρώσεις του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου στην ισορροπία (C_e), επειδή είναι μεγαλύτερες από την συγκέντρωση ισορροπίας ($C_e > EPC_0$) (Πίνακας II.3).

Και για το Β ίζημα:

$$EPC_0 = \frac{36,452}{98,946} = 0,368 \text{ mg / L}$$

Άρα γίνεται εκχύλιση για τις 2 πρώτες συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου γιατί είναι μικρότερες του EPC_0 , ενώ για όλες τις υπόλοιπες γίνεται προσρόφηση (Πίνακας II.4).

Προκειμένου να διευκρινιστεί η ισόθερμος που προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών θα χρησιμοποιηθούν οι γραμμικοποιημένες μορφές των εξισώσεων της προσρόφησης κατά Freundlich και Langmuir.

Κεφάλαιο 5

► Η εξίσωση του Freundlich δίνεται από την εξίσωση:

$$q = k \cdot C_e^{1/n} \quad (5.6)$$

Και η γραμμικοποιημένη μορφή της:

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.7)$$

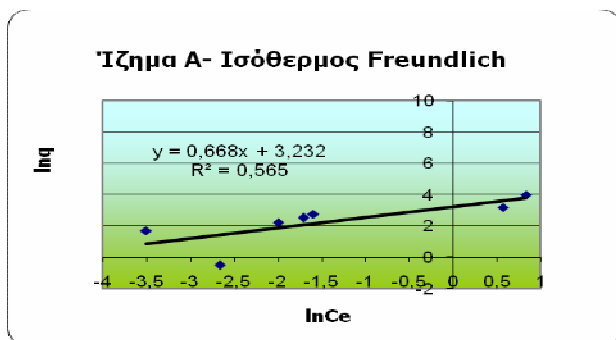
Όπου,

q_e : συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας

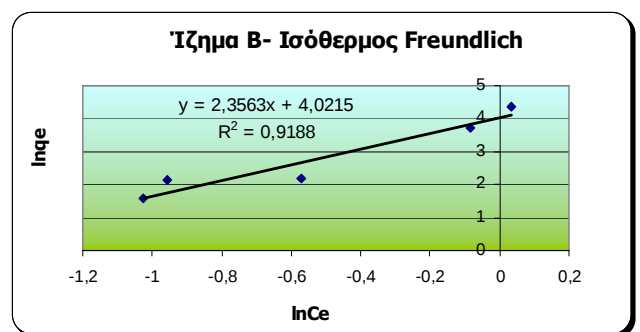
C_e : συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας

k και $1/n$: Παράμετροι που προσδιορίζονται από τις εξισώσεις των διαγραμμάτων

Με βάση τη γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμης κατασκευάζονται τα διαγράμματα 5.8 και 5.9:



Διάγραμμα 5.8: Ισόθερμος Freundlich στο ίζημα Α



Διάγραμμα 5.9: Ισόθερμος Freundlich στο ίζημα Β

Από την εξίσωση (5.7) και τις εξισώσεις των διαγραμμάτων 5.8 και 5.9:

Για το ίζημα Α:

$$\ln k = 3,232 \Leftrightarrow k = e^{3,232} \Leftrightarrow k = 25,33 \quad \text{και} \quad \frac{1}{n} = 0,668 \Leftrightarrow n = 1,5$$

Και για το ίζημα Β:

$$\ln k = 4,0215 \Leftrightarrow k = e^{4,0215} \Leftrightarrow k = 55,78 \quad \text{και} \quad \frac{1}{n} = 2,3563 \Leftrightarrow n = 0,42$$

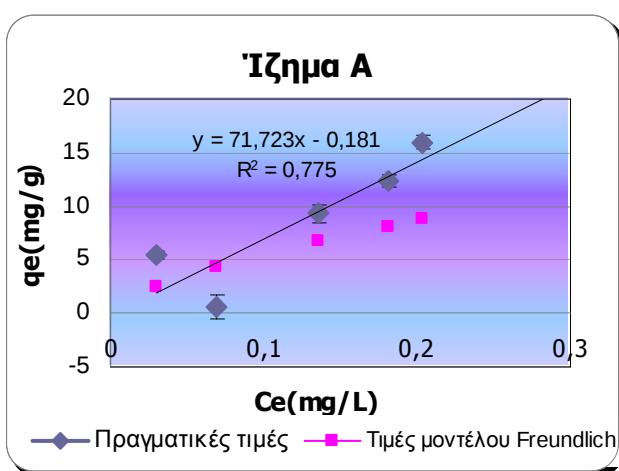
Οπότε η εξίσωση προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (5.6) **για το ιζημα Α** γίνεται:

$$q = 25,33 \cdot C^{1/1,5}$$

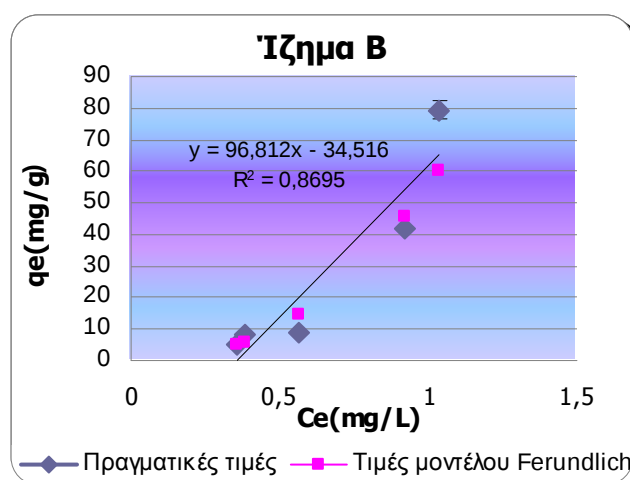
Και για το ιζημα Β:

$$q = 55,78 \cdot C^{1/0,42}$$

Οπότε προκύπτουν τα εξής νέα διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.10: Προσομοίωση των πραγματικών τιμών με Ισόθερμο Freundlich στο ιζημα Α



Διάγραμμα 5.11: Προσομοίωση των πραγματικών τιμών με Ισόθερμο Freundlich στο ιζημα Β

► Η γραμμική μορφή της εξίσωσης του Langmuir παριστάνεται από την εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a_{\max} b} + \frac{C_e}{a_{\max}} \quad (5.8) \quad \text{ή} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{a_{\max} b C_e} + \frac{1}{a_{\max}} \quad (5.9)$$

Όπου,

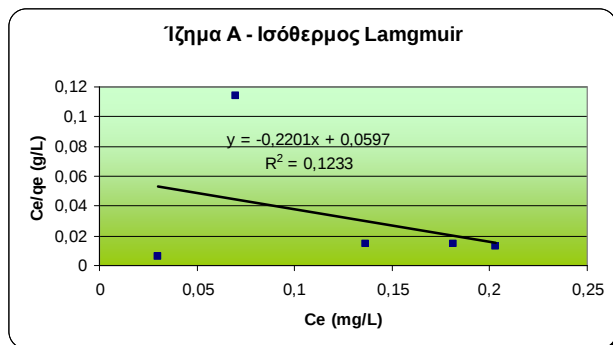
q_e : συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας

C_e : συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας

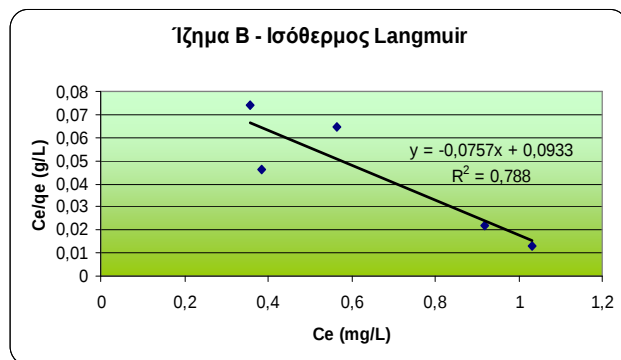
$a_{\max}$: μέγιστη τιμή της προσρόφησης

b : σταθερά που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης.

Με βάση τη γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμης κατασκευάζονται τα διαγράμματα 5.12 και 5.13:



Διάγραμμα 5.12: Ισόθερμος Langmuir στο ίζημα Α



Διάγραμμα 5.13: Ισόθερμος Langmuir στο ίζημα Β

Από την εξίσωση (5.9) και τις εξισώσεις των διαγραμμάτων 5.12 και 5.13:

Για το ίζημα Α

$$\frac{1}{q_{\max}} = -0,2201 \Rightarrow q_{\max} = -4,5 \quad \text{και} \quad \frac{1}{q_{\max} \cdot b} = 0,0597 \Rightarrow b = -3,7$$

Και για το ίζημα Β:

$$\frac{1}{q_{\max}} = -0,0757 \Rightarrow q_{\max} = -13,33 \quad \text{και} \quad \frac{1}{q_{\max} \cdot b} = 0,0933 \Rightarrow b = -0,08$$

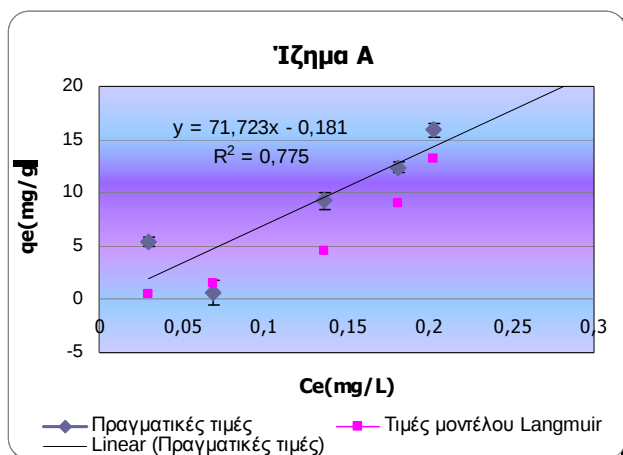
Οπότε η εξίσωση προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (5.9) **για το ίζημα Α** γίνεται:

$$q_e = \frac{16,65 \cdot C_e}{1 - 3,663C_e}$$

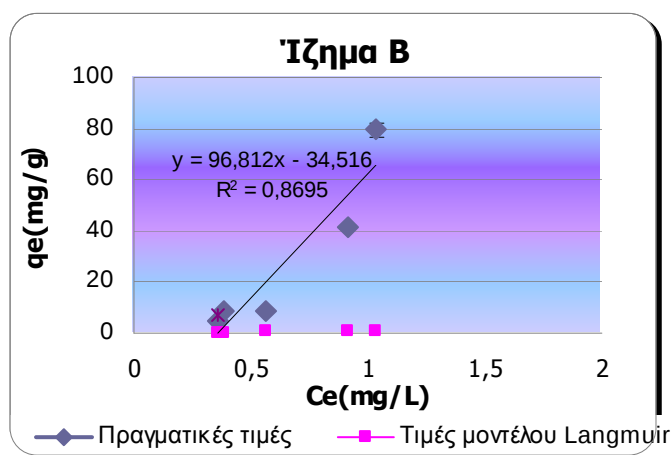
Και για το ίζημα Β:

$$q_e = \frac{1,0664 \cdot C_e}{1 - 0,08C_e}$$

Οπότε προκύπτουν τα εξής νέα διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.14: Προσομοίωση των πραγματικών τιμών με Ισόθερμο Langmuir στο ίζημα Α



Διάγραμμα 5.15: Προσομοίωση των πραγματικών τιμών με Ισόθερμο Langmuir στο ίζημα Β

Οι Πίνακες 5.2 και 5.3 που ακολουθούν, παραθέτουν όλους τους συντελεστές των δύο ισόθερμων για τα δύο ιζήματα.

Πίνακας 5.2: Πίνακας συντελεστών Freundlich στα δύο ιζήματα

Συντελεστές	Ίζημα Α	Ίζημα Β
k	25,33	55,78
n	1,5	0,42

Πίνακας 5.3: Πίνακας συντελεστών Langmuir στα δύο ιζήματα

Συντελεστές	Ίζημα Α	Ίζημα Β
$q_{\max}$	-4,5	-13,33
b	-3,7	-0,08

Κεφάλαιο 5

Για να αξιολογήσουμε ποια ισόθερμη προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα, δηλαδή, οι τιμές που αναμένονται λόγω μοντέλου να είναι κοντινές στις πραγματικές, υπολογίζουμε τη μέση ρίζα τετραγωνικού σφάλματος, RMSE (Root Mean Square Error), η οποία όσο πιο μικρή τιμή έχει, τόσο η προσομοίωση γίνεται καλύτερη. Επίσης, κατασκευάζουμε τα Διαγράμματα 5.16, 5.17, 5.18, 5.19 για να κάνουμε γραμμική συσχέτιση των αποτελεσμάτων με στατιστικό έλεγχο R^2 . Ένδειξη ικανοποιητικής προσομοίωσης είναι στο γράφημα των πειραματικών τιμών συναρτήσεων των τιμών του μοντέλου η τιμή του R^2 να προκύψει μεγαλύτερη του 0.8, δηλαδή να υπάρχει μικρή απόκλιση από την ευθεία $y=ax$.

$$\blacktriangleright RMSE = \sqrt{\frac{\sum (q_{e,πραγματικό} - q_{e,μοντέλου})^2}{n}}$$

Όπου n:αριθμός τιμών

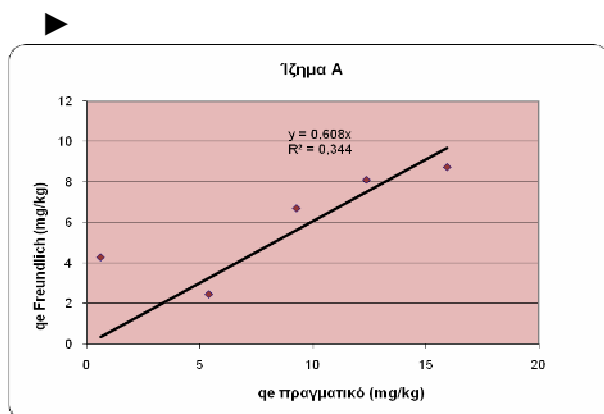
Έτσι προκύπτει **για το ίζημα Α:**

$$RMSE_{Freundlich} = 7,079 \text{ mg/g} \quad \text{και} \quad RMSE_{Langmuir} = 25,31 \text{ mg/g}$$

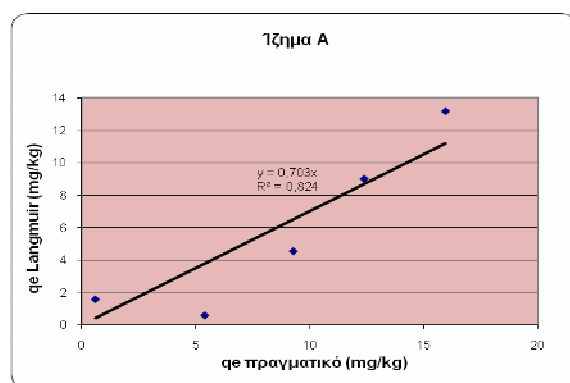
Και για το ίζημα Β:

$$RMSE_{Freundlich} = 9,12 \text{ mg/g} \quad \text{και} \quad RMSE_{Langmuir} = 40,11 \text{ mg/g}$$

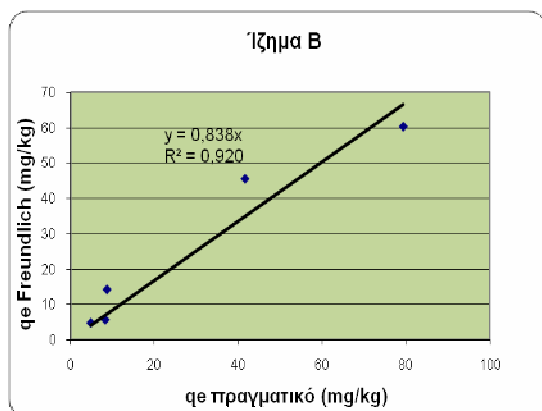
Οπότε, σύμφωνα με την παράμετρο αυτή η ισόθερμος του Freundlich προσομοιάζει καλύτερα από την Langmuir τα αποτελέσματα και από τα δύο ιζήματα, καθώς $RMSE_{Freundlich} < RMSE_{Langmuir}$.



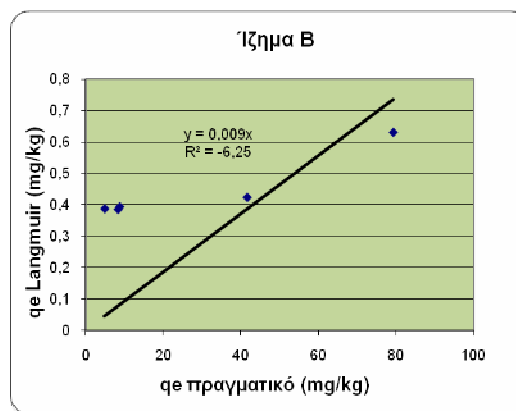
Διάγραμμα 5.16: Πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του προσροφήματος σε συνάρτηση με τις τιμές της ισόθερμης Freundlich στο ίζημα Α



Διάγραμμα 5.17: Πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του προσροφήματος σε συνάρτηση με τις τιμές της ισόθερμης Langmuir στο ίζημα Α



Διάγραμμα 5.18: Πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του προσροφήματος σε συνάρτηση με τις τιμές της ισόθερμης Freundlich στο ίζημα B



Διάγραμμα 5.19: Πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του προσροφήματος σε συνάρτηση με τις τιμές της ισόθερμης Langmuir στο ίζημα B

Από τα Διαγράμματα 5.16 , 5.17 , 5.18 και 5.19, τα αποτελέσματα του ιζήματος A προσομοιάζονται καλύτερα με την ισόθερμο του Langmuir, ενώ του B ιζήματος με του Freundlich.

5.3 Πειράματα αζώτου

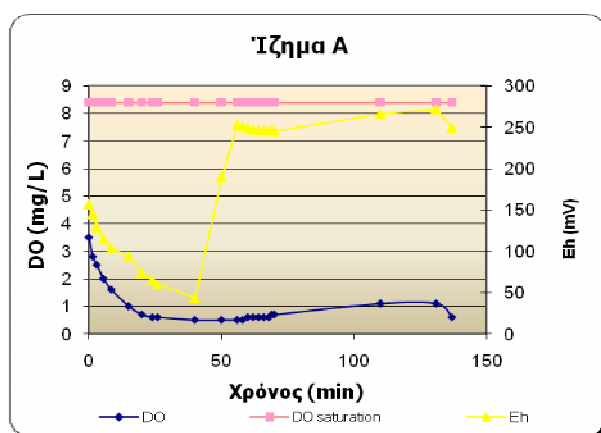
5.3.1 Δυναμικό οξειδοαναγωγής

Στο συγκεκριμένο πείραμα έγινε προσδιορισμός της ικανότητας απονιτροποίησης. Κατά την απονιτροποίηση 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 δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) δείχνει αν υπάρχουν αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες. Έτσι κατασκευάστηκαν τα Διαγράμματα (5.20 και 5.21) του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με τον χρόνο. Στα Διαγράμματα αυτά παρουσιάζεται επίσης η συγκέντρωση κορεσμού του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα II.5 (Παράρτημα II).

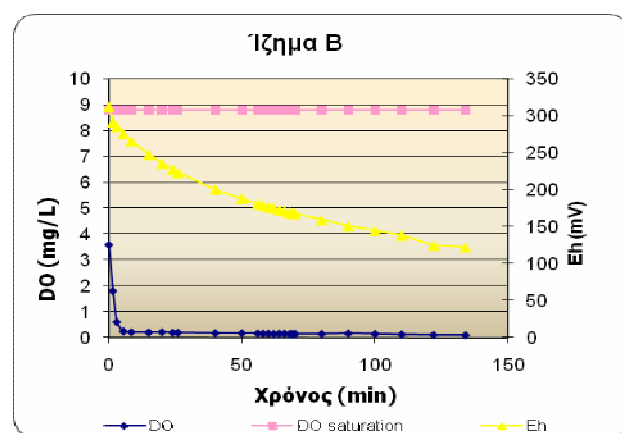
Από το Διάγραμμα 5.20 φαίνεται ότι στο ίζημα A η μείωση του οξυγόνου γίνεται μέχρι τα 40 πρώτα λεπτά και έπειτα αυξάνεται ελάχιστα και σταθεροποιείται. Το Eh τα πρώτα 40 λεπτά μειώνεται από τα 160 στα 50mV περίπου και έπειτα αυξάνεται απότομα και σταθεροποιείται. Μετά τα 40 λεπτά ίσως έγινε πειραματικό σφάλμα και μπήκε οξυγόνο στο σύστημα γι' αυτό και

φαίνεται ότι το διαλυμένο οξυγόνο αυξάνεται ελάχιστα και σταθεροποιείται στην τιμή 1mg/L. Το ίζημα Α δεν περιέχει μεγάλο ποσό οργανικής ύλης, οπότε η οξειδωσή της γίνεται γρήγορα. Εφόσον, μετά τα 40 λεπτά υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο δείχνει ότι η οξειδωση της οργανικής ύλης έχει τελειώσει και υπάρχει επιπλέον οξυγόνο στο σύστημα άρα οι συνθήκες δεν είναι αναερόβιες και είναι οξειδωτικές, άρα δεν μπορεί να γίνει απονιτροποίηση.

Στο ίζημα Β αντίθετα, υπάρχει αρκετή οργανική ύλη, και από το Διάγραμμα 5.21 φαίνεται ότι το διαλυμένο οξυγόνο μειώνεται συνεχώς και σχεδόν μηδενίζεται και το Eh μειώνεται από 310 σε 110mV, πράγμα που δείχνει ότι υπάρχουν αναγωγικές συνθήκες. Έτσι, στο Β ίζημα γίνεται απονιτροποίηση.



Διάγραμμα 5.20 : Διαλυμένο οξυγόνο και δυναμικό οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα Α



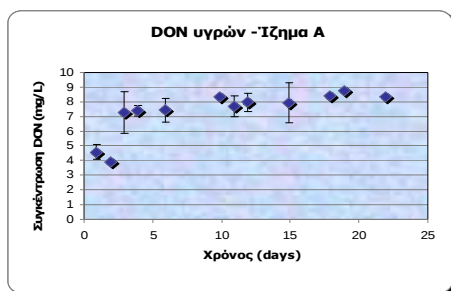
Διάγραμμα 5.21 : Διαλυμένο οξυγόνο και δυναμικό οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα Β

5.3.2 Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

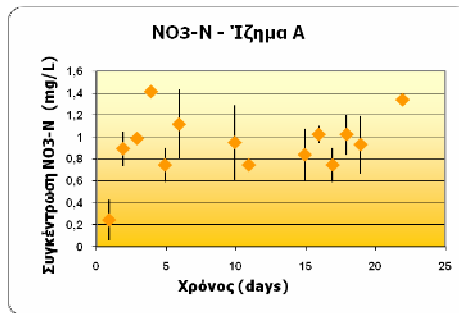
Σκοπός του πειράματος ήταν να προσδιοριστεί η ικανότητα εκχύλισης ουσιών από τα ιζήματα. Στην κατασκευή διαγραμμάτων του πειράματος δεν λάβαμε υπόψη κάποιες τιμές λόγω μεγάλης απόκλισης και κάποιες οι οποίες ήταν μεγαλύτερες του διπλάσιου τιμής της τυπικής απόκλισης που μπορεί να οφείλονταν είτε σε εργαστηριακό λάθος, είτε σε μεγάλη μεταβλητότητα της κατανομής της οργανικής ύλης από δείγμα σε δείγμα. Συγκεντρωτικά όλες οι μετρήσεις και τα Διαγράμματα με όλες τις τιμές βρίσκονται στο Παράρτημα ΙΙ (Πίνακες ΙΙ.6 – ΙΙ.9)

Οπότε, με αφαίρεση κάποιων τιμών κατασκευάζονται τα παρακάτω διαγράμματα:

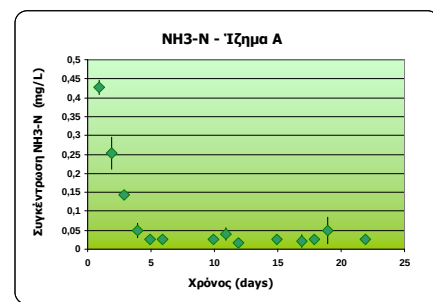
Κεφάλαιο 5



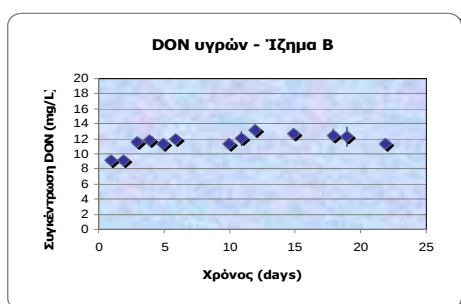
Διάγραμμα 5.22 : Διαλυτό οργανικό άζωτο σε συνάρτηση με το χρόνο στο ίζημα A



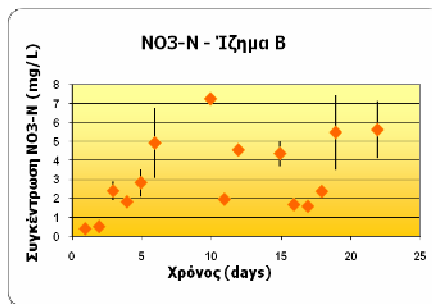
Διάγραμμα 5.23 : Νιτρικά σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα A



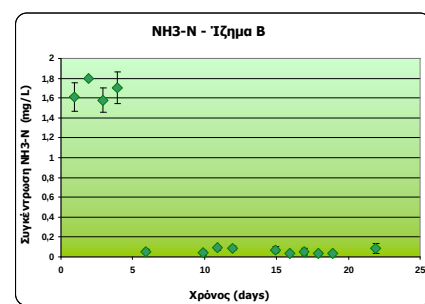
Διάγραμμα 5.24 : Αμμωνιακό άζωτο σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα A



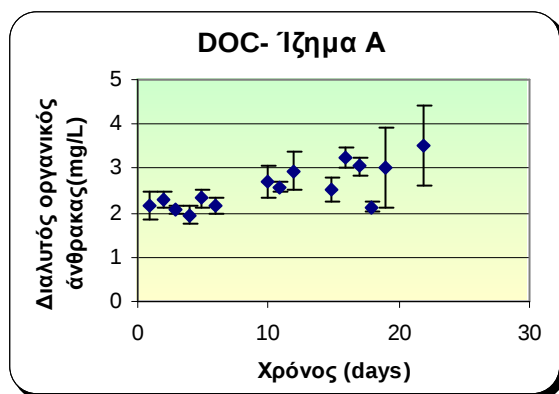
Διάγραμμα 5.25 : Διαλυτό οργανικό άζωτο σε συνάρτηση με το χρόνο στο ίζημα B



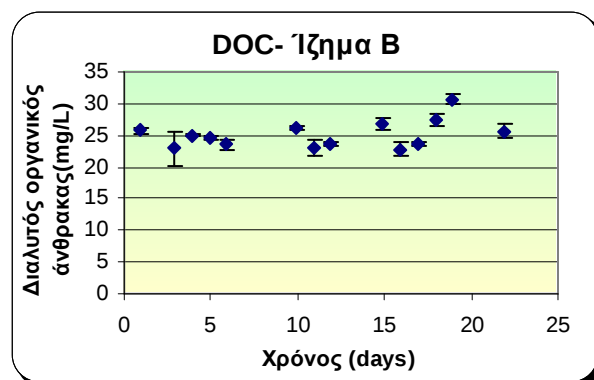
Διάγραμμα 5.26 : Νιτρικά σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα B



Διάγραμμα 5.27 : Αμμωνιακό άζωτο σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα B



Διάγραμμα 5.28: Διαλυτός οργανικός άνθρακας σε συνάρτηση με το χρόνο στο ίζημα A



Διάγραμμα 5.29: Διαλυτός οργανικός άνθρακας σε συνάρτηση με το χρόνο στο ίζημα B

Από το Διάγραμμα 5.22 βλέπουμε ότι το οργανικό άζωτο στο ίζημα Α μέχρι την 3^η μέρα αυξάνεται από τα 4,5mg/L (=45mg DON/kg ιζήματος) στα 8mg/L (=80mg DON/kg) περίπου όπου και σταθεροποιείται μέχρι την 22^η μέρα. Αυτό δείχνει ότι αρχικά γίνεται εκχύλιση οργανικού αζώτου στη διαλυτή φάση και έπειτα, εφόσον σταθεροποιείται, δείχνει ότι το οργανικό άζωτο του διαλύματος δεν μετατρέπεται σε ανόργανο άζωτο (πχ αμμωνία, νιτρικά). Άρα, στο συγκεκριμένο ίζημα δεν ευνοείται η ανοργανοποίηση, πράγμα που μπορεί να οφείλεται στην έλλειψη αποικοδομητών. Αυτό φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.24 καθώς η αμμωνία μειώνεται.

Στο ίζημα Β μέχρι την 3^η μέρα το DON αυξάνεται από τα 9mg/L (90mg/kg) στα 12mg/L (120mg DON/kg) περίπου όπου και σταθεροποιείται μέχρι την 22^η μέρα. Παρατηρείται δηλαδή ίδια συμπεριφορά με το Α ίζημα. Άρα, και στο ίζημα Β αρχικά γίνεται εκχύλιση οργανικού αζώτου στη διαλυτή φάση και έπειτα δεν ευνοείται η ανοργανοποίηση. Συγκριτικά, το ίζημα Β έχει πολύ περισσότερο οργανικό άζωτο σε σχέση με το ίζημα Α.

Κατά την νιτροποίηση η αμμωνία μετατρέπεται σε νιτρικά. Από τα Διαγράμματα 5.23 και 5.24 φαίνεται ότι η αμμωνία στο ίζημα Α μειώνεται μέχρι την 5^η μέρα από τα 0,43mg/L (4,3mg/kg) στα 0,02mg/L (0,2mg/kg) όπου και σταθεροποιείται μέχρι την 22^η μέρα. Επίσης, τα νιτρικά αυξάνονται μέχρι την 5^η μέρα για το ίζημα Α από 0,2mg/L (2mg/kg) σε περίπου 1mg/L (10mg/kg). Αυτό δείχνει ότι γίνεται μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικά, δηλαδή γίνεται νιτροποίηση και εφόσον καθόλη τη διάρκεια του πειράματος υπήρχε στα φιαλίδια οξυγόνο το οποίο είναι απαραίτητο για τη νιτροποίηση. Επειδή όμως περίπου 4mg/kg αμμωνίας δίνουν 8mg/kg νιτρικά, δηλαδή διπλάσια ποσότητα, δείχνει ότι γίνεται μεν νιτροποίηση αλλά προφανώς στο ίζημα προϋπήρχαν νιτρικά τα οποία εκχυλίστηκαν στην υδατική φάση τις 5 πρώτες μέρες. Από τα Διαγράμματα 5.26 και 5.27 φαίνεται ότι η αμμωνία στο ίζημα Β παραμένει σταθερή στα 1,7 mg/L (17mg/kg) μέχρι την 5^η μέρα και σε μία μέρα μειώνεται απότομα στα 0,02mg/L (0,2mg/kg) όπου και σταθεροποιείται μέχρι την 22^η μέρα. Επίσης, τα νιτρικά αυξάνονται μέχρι την 6^η μέρα από 0,2mg/L (2mg/kg) στα 5mg/L (53mg/kg) περίπου, όπου και σταθεροποιούνται μέχρι την 22^η μέρα. Αυτό δείχνει ότι μέχρι την 5^η μέρα γίνεται εκχύλιση νιτρικών από το ίζημα στη διαλυτή φάση, εφόσον η αμμωνία είναι σταθερή και δεν δίνει νιτρικά. Νιτροποίηση γίνεται μετά την 5^η μέρα αλλά εφόσον σε αυτό το διάστημα 17mg/kg αμμωνίας δίνουν 20mg/kg (5-3=2mg/L) γίνεται και εκχύλιση ταυτόχρονα.

Τέλος, από τα διαγράμματα 5.28 και 5.29 φαίνεται ότι ο οργανικός άνθρακας των διαλυμάτων και των δύο ιζημάτων είναι σταθερός, κοντά στα 2,5mg/L (25mg DOC/kg) για το ίζημα Α και στα 25mg/L (250mg DOC/kg) για το ίζημα Β. Οπότε και ο διαλυτός οργανικός άνθρακας του ιζήματος Β είναι αρκετά μεγαλύτερος του ιζήματος Α.

5.3.3 Πείραμα προσδιορισμού ικανότητας ανοργανοποίησης-Ισορροπίας εκχύλισης διαλείποντος έργου (τύπου Batch)

Σκοπός του πειράματος ήταν να προσδιοριστεί μέσα σε χρονικό διάστημα 7 ημερών η ικανότητα ανοργανοποίησης στα δείγματα. Στους παρακάτω Πίνακες 5.4 και 5.5 παρατίθεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση από όλες τις παραμέτρους που μετρήθηκαν και για τα δύο ιζήματα (νιτρικό άζωτο NO_3^- , αμμωνιακό άζωτο NH_3 , οργανικό διαλυτό άζωτο DON, οργανικός διαλυτός άνθρακας DOC), σε μία ώρα και μία εβδομάδα από την εφαρμογή του πειράματος, αλλά και το περιεχόμενό τους σε ανόργανο άζωτο.

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα μετρήσεων μιας ώρας του πειράματος ισορροπίας εκχύλισης

		Συγκεντρώσεις σε mg/L					
		$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_3\text{-N}$	DON	DOC	Mineral	PTSN
Ίζημα Α	Μέση τιμή	5,504	0,445	7,601	6,773	5,948	13,549
	Τυπική απόκλιση	0,562	0,012	1,117	0,563		
Ίζημα Β	Μέση τιμή	2,145	3,901	13,370	47,633	6,046	19,416
	Τυπική απόκλιση	2,110	0,123	0,803	5,392		

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα μετρήσεων μιας εβδομάδας του πειράματος ισορροπίας εκχύλισης

		Συγκεντρώσεις σε mg/L					
		$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_3\text{-N}$	DON	DOC	Mineral	PTSN
Ίζημα Α	Μέση τιμή	5,377	1,192	6,271	6,939	6,569	12,839
	Τυπική απόκλιση	0,984	0,041	0,961	0,303		
Ίζημα Β	Μέση τιμή	2,135	10,960	17,656	72,280	13,096	30,751
	Τυπική απόκλιση	0,559	0,041	3,145	2,318		

Κεφάλαιο 5

Όπου,

Ανόργανο άζωτο (Mineral Nitrogen)= $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NH}_3\text{-N}$

Δυνητικά ολικό διαλυτό άζωτο (Potential Total Soluble Nitrogen, PTSN) = $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NH}_3\text{-N} + \text{DON}$

Επίσης, μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής κατανομής k_d :

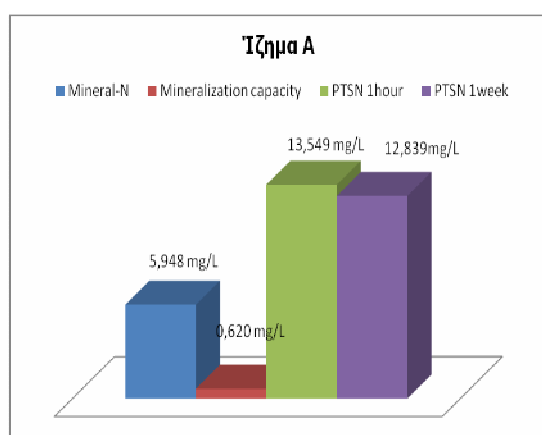
k_d = TKN ιζήματος / Ικανότητα ανοργανοποίησης εκφρασμένη ως αμμωνία ($\text{NH}_3\text{-N}$)

Για να υπολογιστεί η ικανότητα ανοργανοποίησης αφαιρείται η αμμωνία της μιας ώρας από την αμμωνία της μιας εβδομάδας. Έτσι προκύπτει ο Πίνακας 5.6:

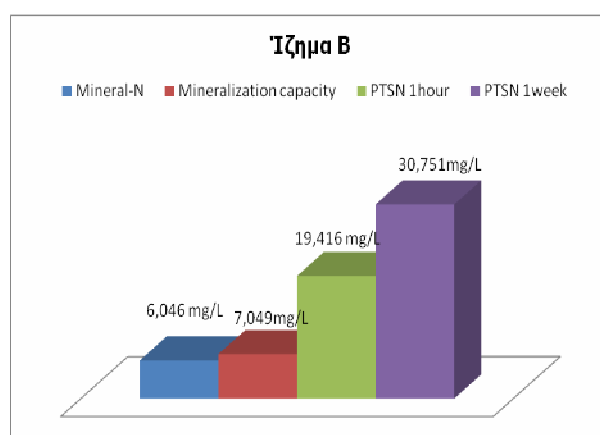
Πίνακας 5.6: Προσδιορισμός ικανότητας ανοργανοποίησης του πειράματος ισορροπίας εκχύλισης

	Ικανότητα ανοργανοποίησης- Mineralization Capacity		k_d
	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/Kg)	
Ίζημα Α	0,747	3,735	228,0034
Ίζημα Β	7,059	35,297	172,1683

Έτσι συγκεντρωτικά κατασκευάζονται τα παρακάτω Διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.30: Ικανότητα ανοργανοποίησης στο ίζημα Α



Διάγραμμα 5.31: Ικανότητα ανοργανοποίησης στο ίζημα Β

Συνεπώς, από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ικανότητα ανοργανοποίησης στο ίζημα Α είναι μικρότερη από αυτή στο Β, γιατί και τα ανόργανα τα οποία παράχθηκαν στο διάστημα μιας εβδομάδας είναι λιγότερα του Β, αλλά και ο συντελεστής κατανομής του Α είναι μεγαλύτερος του Β. Παρακάτω παρατίθεται Πίνακας με τιμές της ικανότητας ανοργανοποίησης σε άλλα ιζήματα από τη βιβλιογραφία (Τζωράκη Ο, 2007 και Σταμάτη Φ, 2006).

Πίνακας 5.7 : Ικανότητα ανοργανοποίησης διαφόρων ιζημάτων

Περιοχή	Ικανότητα ανοργανοποίησης NH ₃ -N (mg/Kg)
Ομαλός	844
Ελαφονήσι	292
Κουρνάς	153
Φαλάσσοι	16
Κράθης	1,5
Tangliamento Ιταλίας	1
Pardielia Πορτογαλλίας	6
Mulargia Σαρδηνίας	4,5

5.3.3.1 UV ανάλυση

Κατά την ανάλυση UV προσδιορίζεται η αρωματικότητα του άνθρακα, δηλαδή η περιεκτικότητά του σε αρωματικούς δακτυλίους οι οποίοι είναι σύνθετες κυκλικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στον Πίνακα 5.7:

Πίνακας 5.8: Ανάλυση UV

	Ίζημα Α	Ίζημα Β
SUVA, DOC, 280	7,29 (0,24) *	18,53 (1,87) *
SUVA, DON, 280	6,59 (1,07) *	65,60 (1,56) *

* Στις παρενθέσεις δίνεται η τυπική απόκλιση

Από τον Πίνακα 5.7 φαίνεται ότι και τα δύο είδη τύπων SUVA για το ίζημα Α έχουν παρόμοια τιμή, ενώ για το Β υπάρχει απόκλιση. Από τον δείκτη $SUVA_{DOC,280}$ φαίνεται ότι το ίζημα Β περιέχει περισσότερο αρωματικό άνθρακα σε σχέση με το Α, πράγμα που δείχνει για άλλη μια φορά ότι είναι πιο πλούσιο σε οργανική ύλη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η εφαρμογή του δεύτερου σταδίου της Ελεγχόμενης Φυσικής Αποκατάστασης με ανάλυση δύο ιζημάτων της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα, για την απόδειξη μέσω πειραμάτων της ύπαρξης μηχανισμών φυσικής αποκατάστασης. Τα δύο ιζήματα που μελετήθηκαν βρίσκονταν σε περιοχή επιβαρυμένη σε ρύπους, προερχόμενους κυρίως από ελαιοτριβεία.

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων έδειξε ότι το ίζημα Β περιέχει πολύ οργανική ύλη (οργανικό άνθρακα) και ολικό άζωτο Kjeldahl. Είναι πηλός, δηλαδή είναι λεπτόκοκκο, πράγμα που ευνοεί την προσρόφηση καθώς έχει περισσότερες θέσεις προσρόφησης. Το ίζημα Α περιέχει λίγη οργανική ύλη και ολικό άζωτο Kjeldahl. Είναι πηλώδης άμμος, δηλαδή είναι πιο χοντρόκοκκο σε σχέση με το Β ίζημα και έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από το Β ίζημα, άρα περιέχει και περισσότερες διαλυμένες ιοντικές ουσίες.

Στο κινητικό πείραμα φωσφόρου, η προσρόφηση στο ίζημα Α γίνεται πιο γρήγορα απ' ό,τι στο Β. Μάλιστα στο Β, αρχικά γίνεται εκχύλιση πράγμα που δείχνει ότι το ίζημα ήταν ήδη ρυπασμένο με φώσφορο. Ωστόσο, μετά γίνεται προσρόφηση του διαλυμένου φωσφόρου πράγμα που μειώνει τις πιθανότητες ρύπανσης του νερού λόγω εκχύλισης.

Στο πείραμα ισορροπίας του φωσφόρου, στο ίζημα Α γίνεται προσρόφηση, ενώ στο ίζημα Β σε μικρές συγκεντρώσεις φωσφόρου στο νερό (0,1 και 0,3mg/L) γίνεται εκχύλιση. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όμως, οι οποίες είναι και πιο επικίνδυνες, γίνεται προσρόφηση και μάλιστα σε μεγαλύτερο βαθμό από το ίζημα Α, προσροφάται δηλαδή μεγαλύτερη ποσότητα φωσφόρου σε σχέση με το ίζημα Α. Οπότε, και αυτό το πείραμα έδειξε ότι το ίζημα Β ήταν ήδη ρυπασμένο από φώσφορο, ωστόσο με τη διεργασία της προσρόφησης μπορεί να αυτοκαθαριστεί.

Το πείραμα προσδιορισμού του δυναμικού οξειδοαναγωγής έδειξε ότι μόνο στο ίζημα Β μπορεί να γίνει απονιτροποίηση, δηλαδή οξείδωση της οργανικής ύλης, καθώς και από τα παραπάνω ήταν γνωστό ότι το συγκεκριμένο ίζημα περιείχε πολύ οργανική ύλη.

Από το κινητικό πείραμα εκχύλισης παρατηρήθηκε ότι και στα δύο ιζήματα δεν ευνοείται η ανοργανοποίηση, δηλαδή η μετατροπή του οργανικού αζώτου (ρύπου) σε ανόργανο και μάλιστα μέρος του οργανικού αζώτου που βρίσκεται στο ίζημα εκχυλίζεται στο διάλυμα. Επίσης, ευνοείται η νιτροποίηση, δηλαδή η μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικά αλλά και εκχύλιση υπαρχόντων νιτρικών από το ίζημα στο διάλυμα. Οπότε, και τα δύο ιζήματα εκχυλίζουν ρύπους αζώτου και δεν τους διασπούν. Επίσης, ο οργανικός διαλυτός άνθρακας στο ίζημα Β είναι πολύ μεγαλύτερος του Α, δηλαδή όπως παρατηρήθηκε και παραπάνω το ίζημα Β είναι πιο πλούσιο σε οργανική ύλη, άρα και πιο ρυπασμένο.

Κατά το πείραμα προσδιορισμού της ικανότητας ανοργανοποίησης, στο ίζημα Α η ικανότητα ανοργανοποίησης είναι χαμηλή, πράγμα που φάνηκε και από το προηγούμενο πείραμα. Στο ίζημα Β ωστόσο, η ικανότητα ανοργανοποίησης είναι μεγαλύτερη.

Η ανάλυση UV έδειξε ότι το ίζημα Β είναι καλύτερης ποιότητας σε σχέση με το Α, περιέχει δηλαδή περισσότερο αρωματικό άνθρακα, δηλαδή οργανική ύλη σε σύνθετη μορφή. Περιέχει δηλαδή ουσίες οι οποίες είναι δύσκολο να διασπαστούν. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται και από το ότι τα δείγματα βρίσκονται σε περιοχή με ελαιουργεία και η πιθανότητα ρύπανσής τους από κατσίγαρο και άλλες δυσδιάσπαστες ουσίες είναι αυξημένες.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα συγκεκριμένα ιζήματα μπορούν να αυτοκαθαριστούν από ρύπους φωσφόρου με το μηχανισμό της προσρόφησης. Περιέχουν κάποια ποσά φωσφόρου, ωστόσο η εκχύλισή τους δεν είναι σημαντική, οπότε μειώνεται και ο κίνδυνος ρύπανσης λόγω εκχύλισής τους. Επίσης, σε υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου γίνεται προσρόφηση, οπότε μειώνεται η ρύπανση. Οι ρύποι αζώτου αντίθετα και το οργανικό υλικό, κυρίως στο ίζημα Β αποκαθίστανται πιο δύσκολα, καθώς δεν υπάρχουν επαρκείς μηχανισμοί για την διάσπασή τους ή τη μετατροπή τους σε ηπιότερες μορφές ρύπανσης. Συνεπώς στα συγκεκριμένα ιζήματα υπάρχουν μηχανισμοί αυτοκαθαρισμού αλλά όχι αρκετοί για την αντιμετώπιση όλων των ρύπων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

CALIFORNIA Department of Pesticide Regulation Environmental Monitoring Branch, 2005: "Standard Operating Procedure for Determining Soil Particle Size Using the Hydrometer Method"

HELLERICH A. L., NIKOLAIDIS P. N., DOBBS M. G., 2007: Evaluation of the potential for the natural attenuation of hexavalent chromium within a subwetland ground water, Journal of Environmental Management, In Press.

MEDSPA, 1993: Environmental Protection and Development Programme of the Evrotas River Basin and the Northern Coast of Laconian Bay, Final Report, Oct.

Mc GECHAN M.B. and Lewis D.R., 2002: Sorption of phosphorus by soils. Part1: Principles, equation and model, Biosystem Engineering, vol. 82(1), pp. 1-24.

SCHNOOR J. L., 2003: Περιβαλλοντικά Μοντέλα: Τύχη και Μεταφορά Ρύπων στον Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY US-EPA, 2001: Monitored Natural Attenuation: USEPA Research Program - An EPA Science Advisory Board Review, EPA-SAB-EEC-01-004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY US-EPA, 1999: Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund RCRA corrective action and underground storage tank sites, Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER), Directive 9200.4-17P (draft issued December 1997).

ΑΔΑΜΑΝΤΙΑΔΟΥ Σ. κ.α., 2002: «Βιολογία Γενικής Παιδείας, γ' Ενιαίου Λυκείου», Αθήνα.

ΑΝΔΡΙΑΝΑΚΗ Μ., 2007: «Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία με τίτλο Ελεγχόμενη Φυσική Αποκατάσταση Ρύπων στη Λεκάνη Απορροής του ποταμού Ευρώτα», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών - Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική, Χανιά.

ΑΝΤΩΝΑΚΟΣ Α., 1997: Ρύπανση και μόλυνση του υπόγειου υδροφόρου της ευρύτερης περιοχής Σπάρτης από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Γεωλογίας, ΜΔΕ 'Γεωεπιστήμες & Περιβάλλον', Πάτρα.

ΒΑΛΤΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ, 2008: Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία, «Φυσική αποκατάσταση ρυπαντών και αξιολόγηση της χημικής ποιότητας των υδάτων της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα» στο πλαίσιο, Χανιά.

ΒΕΝΙΕΡΗ ΔΑΝΑΗ, Κατσιβέλα Ελευθερία, Καλογεράκης Νικόλαος, 2006: «Σημειώσεις Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας», Χανιά.

ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ και Αϊβαλιώτη Μαρία, 2005: «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών Και Υπογείων Υδάτων Από Επικίνδυνους Ρύπους», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ, 2005: Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων», Χανιά.

ΜΑΡΚΑΝΤΩΝΑΤΟΣ Π., ΜΠΑΚΑΛΗΣ Ν., ΑΓΓΕΛΙΔΗΣ Μ., 1993: Βιομηχανική Ρύπανση, Πρακτικά συνεδρίου MEDSPA, 6-7 Νοεμβρίου 1993, Σπάρτη.

ΜΠΑΚΑΛΗΣ Α., ΜΑΡΚΑΝΤΩΝΑΤΟΣ Π., ΑΓΓΕΛΙΔΗΣ Μ., 1993: Αστική Ρύπανση, Πρακτικά συνεδρίου MEDSPA, 6-7 Νοεμβρίου 1993, Σπάρτη.

ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ Ν., ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ Ν., ΤΖΩΡΑΚΗ Ο., ΣΤΑΜΑΤΗ Φ., ΑΝΔΡΙΑΝΑΚΗ Μ., ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΥ Μ., 2006: Σχεδιασμός Τεχνολογιών Επίδειξης Τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον για αγροτική ανάπτυξη. Πρόγραμμα Life-περιβάλλον, LIFE05ENV/Gr/000245 EE (EnviFriendly).

ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ Ν., ΣΚΟΥΛΙΔΗΣ Ν., ΤΣΑΚΙΡΗΣ Κ., & ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ Ν., 2006: Προκαταρκτικό Σχέδιο Διαχείρισης της Λεκάνης Απορροής του Ποταμού Ευρώτα και της Παράκτιας Ζώνης, Τεχνική έκθεση 242σ. + Παράρτημα 79σ. Στην Έκδοση: Νικολαΐδης Ν., Ν. Καλογεράκης, Ν. Σκουλικίδης, Κ. Τσακίρης, 2005-2009. Τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον για αγροτική ανάπτυξη. Πρόγραμμα Life-περιβάλλον, LIFE05ENV/Gr/000245 EE (EnviFriendly).

ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ Ν., ΤΖΩΡΑΚΗ Ο., ΑΝΔΡΙΑΝΑΚΗ Μ., ΣΤΑΜΑΤΗ Φ., ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ Ν., ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ Ν., ΤΣΑΚΙΡΗΣ Κ., ΚΟΥΣΣΟΥΡΗΣ Θ., 2007: Προκαταρκτικό Σχέδιο Διαχείρισης της Λεκάνης Απορροής του Ποταμού Ευρώτα, Συνέδριο ΕΕΔΥΠ, Ιούνιος, Χανιά.

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 (ΕΕL 327/1/22.12.2000).

ΟΙΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΣ Π. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ, 2005: «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές σημειώσεις μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

ΣΤΑΜΑΤΗ ΦΩΤΕΙΝΗ, 2006: Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, «Υδρολογία και Γεωχημεία των Μεσογειακών Εποχιακών Λιμνίων (ΜΕΛ) της Δυτικής Κρήτης», Μάιος, Χανιά.

ΤΖΩΡΑΚΗ ΟΥΡΑΝΙΑ, 2007: Διδακτορική Διατριβή, «Μοντελοποίηση Υδρολογικών και Γεωχημικών Διεργασιών σε Ποτάμιο Σύστημα Διαλείπουσας Ροής», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

Ιστοσελίδες:

- www.europa.eu
- www.epa.gov
- www.deq.state.ok.us
- www.sciencedirect.com

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Όργανα μέτρησης

Φορητό pH/Temperature/ORP Meter: Για τη μέτρηση του pH, της θερμοκρασίας και του δυναμικού οξειδοαναγωγής χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο τύπου 9170 της εταιρείας Orion, μοντέλο 250A (Εικόνα I.1).

Ζυγαριά: Για την μέτρηση όλων των απαραίτητων ποσοτήτων αντιδραστηρίων για την δημιουργία των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε απλή ζυγαριά και ψηφιακή ζυγαριά ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, τύπου ABJ 220-4M, της εταιρείας Kern (Εικόνα I.2).

Αναδευτήρες: Μηχανικοί αναδευτήρες: Τα πειράματα τύπου batch πραγματοποιήθηκαν σε αναδευτήρα Shaker Orbit 1000 της εταιρείας Labnet στις 200 στροφές το λεπτό και σε θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή στους 20°C (Εικόνα I.3). Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στους 40°C έγιναν σε μηχανικό αναδευτήρα εντός επωαστικού κλίβανου (Εικόνα I.4). Μαγνητικοί αναδευτήρες: Οι μαγνητικοί αναδευτήρες είναι της εταιρείας Creta Chem, Laboratory Reagents & Equipment και ο MR 3001 KB (Εικόνα I.5), και χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή διαλυμάτων.

Αντλία για διήθηση: Η διήθηση των δειγμάτων έγινε με αντλία τύπου M22C της Γερμανικής εταιρείας ABM, Marktredwitz (Εικόνα I.6).

Συσκευή χώνευσης: Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε για τη χώνευση είναι τύπου Digesdahl Digestion Apparatus της εταιρείας Hach (Εικόνα I.7).

Φασματοφωτόμετρο: Τα φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούνται στη μελέτη της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. Οι διάφορες ενώσεις απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, σύμφωνα με το νόμο Lambert-Beer. Στο φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιείται μία μικρού εύρους δέσμη κυμάτων (μονοχρωματική ακτινοβολία) που παράγεται από φίλτρα ή μονοχρωμάτορες (πρίσμα ή φράγμα). Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου DR/2010 της εταιρείας Hach και είναι απλής δέσμης (Εικόνα I.8). Μία δέσμη από την πηγή εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα, οποίος είναι πρίσμα ή φράγμα, όπου και διαχωρίζεται. Η ακτινοβολία περνά κατόπιν από την κυψελίδα και εισέρχεται στον ανιχνευτή.

Μηχάνημα μέτρησης DOC: Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα είναι τύπου Total Organic Analyzer – 5050A της εταιρείας Shimadzu (Εικόνα I.9).

Μηχάνημα μέτρησης UV: Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση UV είναι τύπου UV mini 1240 της εταιρείας Shimadzu και είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή για απόκτηση αποτελεσμάτων σε ηλεκτρονική μορφή (Εικόνα I.10).

Εικόνες οργάνων



Εικόνα I.1: Φορητό pH/Temperature ORP Meter, 9170 Orion, μοντέλο 250A



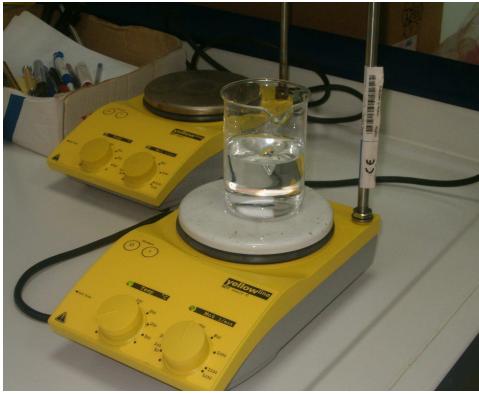
Εικόνα I.2: Ψηφιακή ζυγαριά ακριβείας ABJ 220-4M της εταιρείας Kern



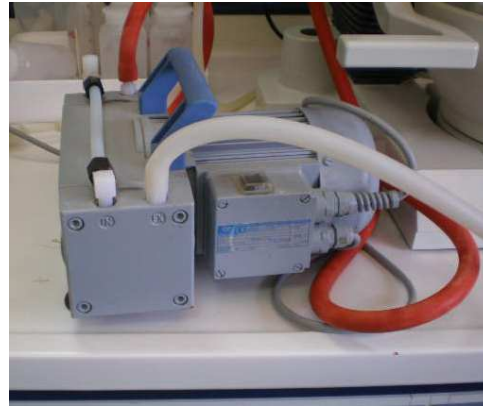
Εικόνα I.3: Μηχανικός Αναδευτήρας Shaker Orbit 1000 της εταιρείας Labnet



Εικόνα I.4: Μηχανικός αναδευτήρας, εντός του επωαστικού κλιβάνου



Εικόνα I.5: Μαγνητικός αναδευτήρας MR 3001 KB



Εικόνα I.6: Αντλία διήθησης M22C της εταιρείας ABM, Marktredwitz



Εικόνα I.7: Συσκευή χώνευσης Digesdahl Digestion Apparatus της εταιρείας Hach



Εικόνα I.8: Φασματοφωτόμετρο DR/2000 της εταιρείας Hach



Εικόνα I.9: Μηχάνημα μέτρησης DOC, Total Organic Analyzer – 5050A της εταιρείας Shimadzu



Εικόνα I.10: Μηχάνημα ανάλυσης UV, UV mini 1240 της εταιρείας Shimadzu

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ - Πίνακες

Πίνακας ΙΙ.1: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος προσρόφησης φωσφόρου για το ίζημα Α

Time(days)	Συγκέντρωση DIP (mg/L)	Τυπική απόκλιση	$\ln(C/C_0)$	Τυπική απόκλιση του $\ln(C/C_0)$
0,15	0,90	-	-0,11	-
1,00	0,65	0,08	-0,42	0,095
2,00	0,57	0,03	-0,56	0,052
3,00	0,54	0,05	-0,62	0,098
4,00	0,39	0,02	-0,94	0,038

Πίνακας ΙΙ.2: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος προσρόφησης φωσφόρου για το ίζημα Β

Time(days)	Συγκέντρωση DIP (mg/L)	Τυπική απόκλιση	$\ln(C/C_0)$	Τυπική απόκλιση του $\ln(C/C_0)$
0,15	1,11	-	0,10	-
1,00	0,92	0,01	-0,08	0,013
2,00	0,86	0,03	-0,15	0,034
3,00	0,70	0,05	-0,36	0,062
4,00	0,73	0,06	-0,32	0,096

Πίνακας II.3: Αποτελέσματα πειράματος ισορροπίας προσρόφησης φωσφόρου για το ίζημα Α

Συγκέντρωση δειγμάτων (mg/L)	Συγκέντρωση ισορροπίας φωσφόρου,Ce (mg/L)	Προσροφημένος Ρ ανά μάζα προσροφητή, qe (mg/kg)	Τυπική απόκλιση του qe (mg/L)	lnqe	lnCe
0,1	0,069	0,60	1,17	-0,49	-2,66
0,3	0,03	5,40	0,37	1,68	-3,50
0,6	0,13	9,27	0,82	2,22	-1,99
0,8	0,18	12,37	0,50	2,51	-1,70
1	0,20	15,93	0,64	2,76	-1,59
3	1,76	24,69	0,90	3,20	0,56
5	2,29	54,11	21,29	3,99	0,83

Πίνακας II.4: Αποτελέσματα πειράματος ισορροπίας προσρόφησης φωσφόρου για το ίζημα Β

Συγκέντρωση δειγμάτων (mg/L)	Συγκέντρωση ισορροπίας φωσφόρου, Ce (mg/L)	Προσροφημένος Ρ ανά μάζα προσροφητή,qe (mg/kg)	Τυπική απόκλιση του qe (mg/L)	lnqe	lnCe
0,1	0,35	-5,05	0,34	-	-
0,3	0,35	-1,01	0,39	-	-
0,6	0,35	4,83	0,18	1,57	-1,02
0,8	0,38	8,31	0,55	2,11	-0,95
1	0,56	8,72	2,87	2,16	-0,57
3	0,91	41,63	2,73	3,72	-0,08
5	1,03	79,33	0,61	4,37	0,03

Πίνακας II.5: Συγκέντρωση κορεσμού του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και την ύπαρξη χλωριούχων στο διάλυμα

ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΑΛΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ					
Θερμοκρασία, °C	Συγκέντρωση χλωριούχων στο νερό, mg L ⁻¹				
	0	5,000	10,000	15,000	20,000
0	14,6	13,8	13,0	12,1	11,3
1	14,2	13,4	12,6	11,8	11,0
2	13,8	13,1	12,3	11,5	10,8
3	13,5	12,7	12,0	11,2	10,5
4	13,1	12,4	11,7	11,0	10,3
5	12,8	12,1	11,4	10,7	10,0
6	12,5	11,8	11,1	10,5	9,8
7	12,2	11,5	10,9	10,2	9,6
8	11,9	11,2	10,6	10,0	9,4
9	11,6	11,0	10,4	9,8	9,2
10	11,3	10,7	10,1	9,6	9,0
11	11,1	10,5	9,9	9,4	8,8
12	10,8	10,3	9,7	9,2	8,6
13	10,6	10,1	9,5	9,0	8,5
14	10,4	9,9	9,3	8,8	8,3
15	10,2	9,7	9,1	8,6	8,1
16	10,0	9,5	9,0	8,5	8,0
17	9,7	9,3	8,8	8,3	7,8
18	9,5	9,1	8,6	8,2	7,7
19	9,4	8,9	8,5	8,0	7,6
20	9,2	8,7	8,3	7,9	7,4
21	9,0	8,6	8,1	7,7	7,3
22	8,8	8,4	8,0	7,6	7,1
23	8,7	8,3	7,9	7,4	7,0
24	8,5	8,1	7,7	7,3	6,9
25	8,4	8,0	7,6	7,2	6,7

Πηγή: Αμερικανική Εταιρεία Δημόσιας Υγείας (1960).

Πίνακας II.6: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος εκχύλισης για το διαλυμένο οργανικό άζωτο στα ιζήματα και τυπική απόκλισή τους

Χρόνος	DON υγρών			
	Α ιζημα	Τυπική απόκλιση	Β ιζημα	Τυπική απόκλιση
0,92	4,56	0,51	9,15	-
1,92	3,92	0,13	9,10	0,46
2,92	7,27	1,42	11,55	0,52
3,92	7,41	0,36	11,82	0,33
4,92	8,72	0,46	11,31	0,33
5,92	7,43	0,80	11,99	0,48
9,92	8,36	0,06	11,32	0,31
10,92	7,70	0,72	12,03	0,93
11,92	7,96	0,62	13,17	-
14,92	7,91	1,37	12,64	-
15,92	6,46	0,12	10,40	1,94
16,92	6,75	0,50	9,30	0,89
17,92	8,40	1,14	12,45	0,84
18,92	8,77	0,15	12,29	1,31
21,92	8,36	0,63	11,31	0,16

Πίνακας II.7: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος εκχύλισης για τα νιτρικά στα ιζήματα και τυπική απόκλισή τους

Χρόνος	Νιτρικά			
	A ιζημα	Τυπική απόκλιση	B ιζημα	Τυπική απόκλιση
0,91	0,24	0,18	0,40	0,19
1,91	0,89	0,15	0,51	0,35
2,91	0,98	0,02	2,39	0,49
3,91	1,41	0,05	1,82	0,02
4,91	0,74	0,15	2,83	0,72
5,91	1,11	0,31	4,92	1,84
9,91	0,94	0,34	7,99	1,05
10,91	0,74	0,05	0,60	1,90
11,91	0,18	0,15	2,64	2,69
14,91	0,83	0,23	4,36	0,65
15,91	1,02	0,07	1,67	0,13
16,91	0,74	0,15	1,16	0,59
17,91	1,02	0,18	2,37	0,06
18,91	0,92	0,26	5,48	1,97
21,91	1,46	0,18	5,62	1,51

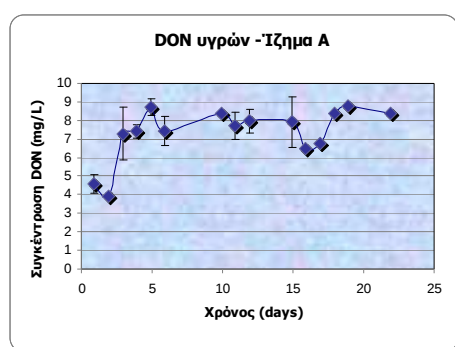
Πίνακας II.8: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος εκχύλισης για το αμμωνιακό άζωτο στα ιζήματα και τυπική απόκλισή τους

Χρόνος	Αμμωνία			
	A ιζημα	Τυπική απόκλιση	B ιζημα	Τυπική απόκλιση
0,91	0,42	0,01	1,60	0,14
1,91	0,25	0,04	1,79	-
2,91	0,14	0,06	1,57	0,12
3,91	0,04	0,01	1,70	0,16
4,91	0,02	-	2,13	0,31
5,91	0,02	-	0,05	0,02
9,91	0,02	-	0,03	0,02
10,91	0,04	0,01	0,09	0,02
11,91	0,01	0,00	0,08	0,02
14,91	0,02	-	0,07	0,03
15,91	0,07	0,04	0,03	0,00
16,91	0,02	0,01	0,04	0,03
17,91	0,02	-	0,03	0,01
18,91	0,04	0,03	0,03	0,00
21,91	0,02	-	0,08	0,04

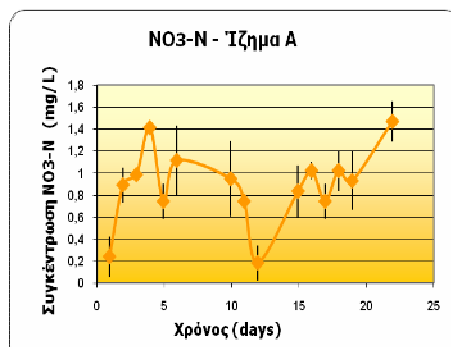
Πίνακας II.9: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος εκχύλισης για τον διαλυτό οργανικό άνθρακα στα ίζηματα και τυπική απόκλισή τους

Χρόνος	DOC			
	A ίζημα	Τυπική απόκλιση	B ίζημα	Τυπική απόκλιση
0,91	2,16	0,29	25,78	0,47
1,91	2,29	0,17	13,79	0,76
2,91	2,06	0,09	22,87	2,67
3,91	1,95	0,20	25,00	0,12
4,91	2,32	0,21	24,46	0,29
5,91	2,15	0,19	23,51	0,86
9,91	2,70	0,37	26,23	0,37
10,91	2,58	0,12	23,00	1,12
11,91	2,94	0,44	23,64	0,18
14,91	2,51	0,28	26,74	0,97
15,91	3,24	0,23	22,86	1,11
16,91	3,04	0,20	23,64	0,29
17,91	2,13	0,12	27,38	0,88
18,91	3,03	0,90	30,73	0,78
21,91	3,51	0,91	25,63	1,18

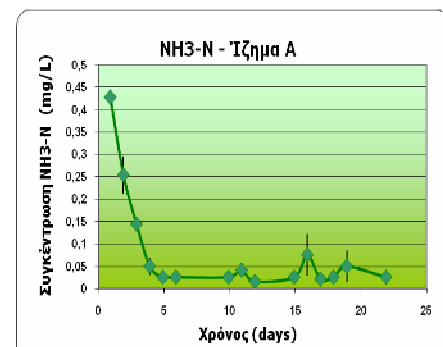
Συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα του κινητικού πειράματος εκχύλισης υπό τη μορφή διαγραμμάτων φαίνονται παρακάτω:



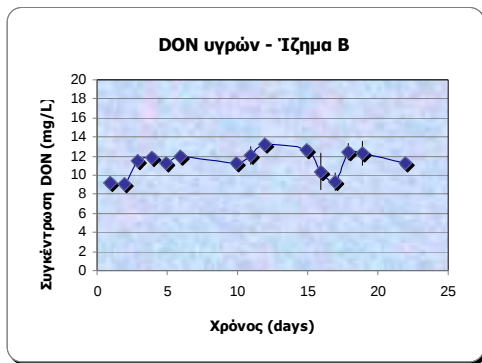
Διάγραμμα II.1 : Διαλυτό οργανικό άζωτο σε συνάρτηση με το χρόνο στο ίζημα A



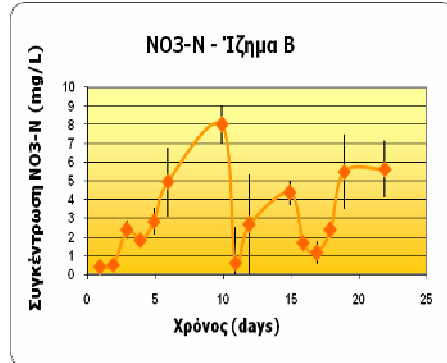
Διάγραμμα II.2 : Νιτρικά σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα A



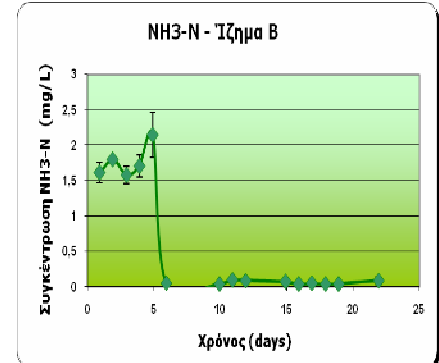
Διάγραμμα II.3 : Αμμωνιακό άζωτο σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα A



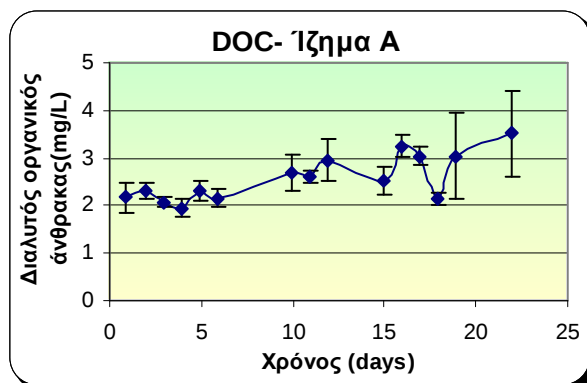
Διάγραμμα II.4 : Διαλυτό οργανικό άζωτο σε συνάρτηση με το χρόνο στο ίζημα Β



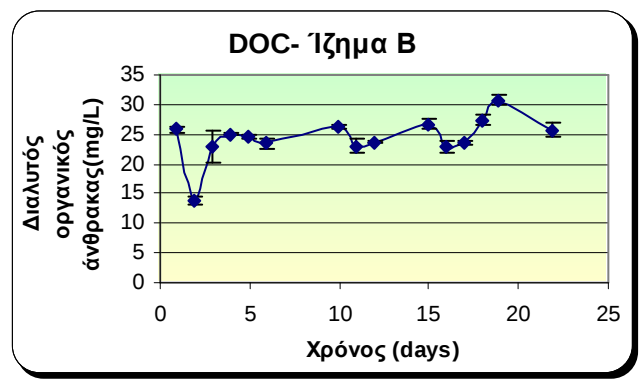
Διάγραμμα II.5 : Νιτρικά σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα Β



Διάγραμμα II.6 : Αμμωνιακό άζωτο σε συνάρτηση με τον χρόνο στο ίζημα Β



Διάγραμμα II.7: Διαλυτός οργανικός άνθρακας σε συνάρτηση με το χρόνο στο ίζημα Α



Διάγραμμα II.8: Διαλυτός οργανικός άνθρακας σε συνάρτηση με το χρόνο στο ίζημα Β