

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ- ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

**ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ &
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ**

**Χημικός προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων σε λάσπη Βιολογικών
καθαρισμών**

Άρτεμη Παπαμανόλη του Βασιλείου
Τεχνολόγος Ιατρικών Εργαστηρίων, ΤΕΙ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Υπεύθυνος καθηγητής: Χατζηχριστοδούλου Χρήστος

Φεβρουάριος, 2022



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ- ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

**ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ &
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ**

**Χημικός προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων σε λάσπη Βιολογικών
καθαρισμών**

Άρτεμη Παπαμανώλη του Βασιλείου
Τεχνολόγος Ιατρικών Εργαστηρίων, ΤΕΙ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Υπεύθυνος καθηγητής: Χατζηχριστοδούλου Χρήστος

Φεβρουάριος, 2022

Τριμελής επιτροπή

1. Χατζηχριστοδούλου Χρήστος
2. Ραχιώτης Γεώργιος
3. Μουχτούρη Βαρβάρα

Χημικός προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων σε λάσπη Βιολογικών καθαρισμών

Λέξεις κλειδιά: Βιολογικός καθαρισμός, βαρέα μέταλλα, χημικός προσδιορισμός

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αύξηση της ποσότητας ιλύος καθαρισμού λυμάτων που παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί ένα γεγονός άξιο σημασίας. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η απόθεση της λάσπης στη γη, για γεωργικούς αλλά και για φυσικούς σκοπούς. Μια τέτοια τακτική σαφώς λύνει το πρόβλημα απόθεσης της λάσπης, ωστόσο ενδέχεται να οδηγήσει σε ρύπανση των υπόγειων υδάτων και του εδάφους, εξαιτίας των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στη λάσπη. Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δεν εγγυώνται την οριστική αφαίρεση βαρέων μετάλλων και έτσι η διάθεση της λυματολάσπης είναι ένα από το πιο σημαντικά και καίρια θέματα που αφορούν τη διαχείριση των λυμάτων. Σκοπός, της παρούσας μελέτης είναι η καταγραφή και παράθεση των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον χημικό προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στη λυματολάσπη.

Chemical determination of Heavy Metals in Biological treatment sludge

Keywords: Biological purification, heavy metals, chemical determination

ABSTRACT

The increasing amount of sewage sludge produced in the wastewater treatment plant is of paramount importance. The most common method is the deposition of sludge on the ground, for agricultural but also for natural purposes. Such a method clearly solves the problem of sludge deposition, however it may lead to groundwater and soil pollution due to the heavy metals contained in the sludge. Up to date, the procedures commonly used in wastewater treatment plants do not guarantee the permanent removal of heavy metals and thus the disposal of sewage sludge is of paramount importance, concerning the wastewater management. The purpose of the present study is initially, the chemical determination of heavy metal sludge of biological treatment.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	i
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	ii
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Εισαγωγή.....	1
1.1 Σκοπός και αναγκαιότητα μελέτης.....	2
1.2 Αναγκαιότητα μελέτης.....	3
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Βιολογικός Καθαρισμός.....	4
2.1 Βασικές έννοιες.....	4
2.2 Στάδια λειτουργίας Βιολογικού καθαρισμού.....	7
2.2.1 Προεπεξεργασία.....	8
2.2.2 Πρωτοβάθμιαεπεξεργασία.....	8
2.2.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία.....	9
2.2.4 Τριτοβάθμιαεπεξεργασία.....	11
2.3 Διάθεση επεξεργασμένων λυμάτων.....	11
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Βαρέα μέταλλα.....	13
3.1 Γενικές πληροφορίες.....	13
3.2 Επιπτώσεις βαρέων μετάλλων.....	14
3.3 Νομοθετικό πλαίσιο.....	15
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Τρόποι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε ιλύ βιολογικού καθαρισμού.....	17
4.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectrometry).....	18
4.2 ΦασματομετρίαΑτομικήςΕκπομπής (AES, Atomic Emission Spectrometry) ..	19
4.3 Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού (AFS, AtomicFluorescenceSpectrometry).....	19
4.4 Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence).....	20
4.5 Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS, InductivelyCoupledPlasmaMassSpectrometry).....	21
4.6 Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικού Πλάσματος (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).....	22
4.7 Χημική διαδοχική εκχύλιση τριών σταδίων.....	23
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Δειγματοληψία λάσπης.....	24
5.1 Η συλλογή του δείγματος.....	24
5.2 Μεταφορά, αποθήκευση και συντήρηση δείγματος.....	28
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, AtomicAbsorptionSpectrometry).....	31
6.1 Μεθοδολογία.....	31
6.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την μέθοδο προσδιορισμού.....	38
6.3 Χημικοί Τροποποιητές.....	39
7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Συμπεράσματα.....	40
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	41
Ελληνόγλωσση.....	41
Ξενόγλωσση.....	42
Ηλεκτρονικέςδιευθύνσεις.....	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Περιεκτικότητα ελληνικών ιλύων σε βαρέα μέταλλα mg/kgd.m (Κουλουμπής & Τσαντήλας, 2007).....	15
Πίνακας 2: Τιμές αναφοράς σταθμών (Υπουργική Απόφαση, 2021).....	16

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) (http://astikalimata.ypeka.gr/Services/Pages/WtpViewApp.aspx)	2
Εικόνα 2: Μηχανικός καθαρισμός(Ζαφειράκου, 2014).	8
Εικόνα 3: Τυπικό διάγραμμα ροής Ε.Ε.Λ. με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος (Ζαφειράκου, 2014).....	11
Εικόνα 4: Φλογοφασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.....	33
Εικόνα 5: Λυχνίες κοίλης καθόδου (Ορκουλα, χχ).....	34
Εικόνα 6: Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (Ευγενάκης, 2016)	34
Εικόνα 7: Λύχνος προανάμειξης (Σπανός, χχ).....	35
Εικόνα 8: Ειδικός αντιδραστήρας	35
Εικόνα 9: Μονοχρωμάτορας κλιμακωτού φράγματος περίθλασης. (I Σχισμή εισόδου, II φακός κατεύθυνσης, III κλιμακωτό φράγμα περίθλασης, IV φακός εστίασης, V σχισμή εξόδου) (https://slideplayer.gr)	36
Εικόνα 10: Φωτοπολλαπλασιαστής (Σπανός, χχ)	37

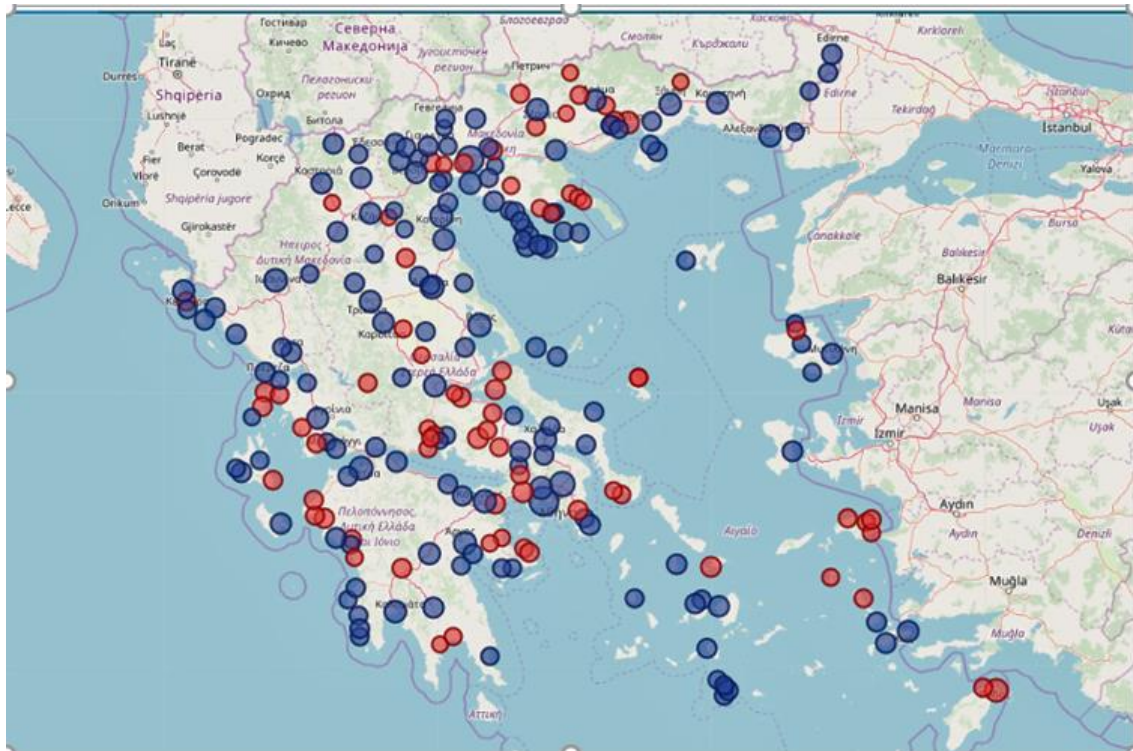
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Εισαγωγή

Ο βιολογικός καθαρισμός είναι ένα σημαντικό και αναπόσπαστο μέρος οποιασδήποτε μονάδας επεξεργασίας λυμάτων που επεξεργάζεται λύματα είτε από δήμους είτε από βιομηχανίες που έχουν διαλυτές οργανικές «ακαθαρσίες» ή ένα μείγμα των δύο τύπων πηγών λυμάτων. Η χημική οξείδωση καθώς και η θερμική οξείδωση, προτιμώνται ως διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων, με αδιαμφισβήτητο οικονομικό όφελος. Μάλιστα, η βιολογική επεξεργασία μέσω αερόβιας διαδικασίας ενεργοποιημένης ιλύος χρησιμοποιείται σχεδόν 100 χρόνια. Οι πιέσεις ωστόσο που ασκούνται αναφορικά με τους τρόπους απόθεσης της επεξεργασμένης πλέον λάσπης, έχει επιφέρει την ανάπτυξη και την λειτουργία νέων τεχνολογιών βιολογικής επεξεργασίας (Mittal, 2011).

Κατά τη βιολογική επεξεργασία λυμάτων οι διαλυμένοι και αιωρούμενοι οργανικοί ρύποι μετατρέπονται σε βιομάζα και εκλυόμενα αέρια (CO_2 , CH_4 , N_2 και SO_2). Η πιο γνωστή και εφαρμόσιμη βιολογική επεξεργασία λυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα είναι αυτή της ενεργού ιλύος, η οποία επεξεργάζεται έως και 10 φορές περισσότερα λύματα ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα. Μέχρι σήμερα, η παραγωγή περίσσειας ιλύος είναι μια από τις πιο σοβαρές προκλήσεις στη βιολογική επεξεργασία λυμάτων, με την επεξεργασία και τη διάθεσή της να ξεπερνά το 50% του συνολικού κόστους επεξεργασίας λυμάτων (Wei et al., 2003).

Η διάθεση της λυματολάσπης (λάσπης ή ιλύος), μετά την επεξεργασία της, αποτελεί ακόμα και σήμερα ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα στη διαχείριση των λυμάτων, στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες. Οι κύριες μέθοδοι για τη διάθεση της λάσπης είναι η γεωργία και η αποκατάσταση της γης. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η απόθεση της λάσπης στη γη, για γεωργικούς αλλά και για φυσικούς σκοπούς, αφού η λυματολάσπη είναι πλούσια σε οργανική ύλη και άλλες ουσίες απαραίτητες για την ανάπτυξη των φυτών (Zdeb, Pawłowska & Pacan, 2020).

Δυστυχώς όμως, ως και το τελικό υλικό επεξεργασίας λυμάτων, η ιλύς περιέχει επίσης παθογόνους μικροοργανισμούς, οργανικές ενώσεις ανεπαρκώς βιοαποδομήσιμες καθώς και βαρέα μέταλλα (Saha et al., 2017). Μεταξύ των προαναφερθέντων παραγόντων, η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους περιορισμούς στη χρήση της ιλύος για γεωργικούς ή φυσικούς σκοπούς (Karwowska & Dąbrowska, 2017). Η Εικόνα 1 δείχνει σε ποιες περιοχές της Ελλάδας υπάρχουν εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, δηλαδή βιολογικοί καθαρισμοί για τα αστικά λύματα.



Εικόνα 1: Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ)
<http://astikalimata.ypeka.gr/Services/Pages/WtpViewApp.aspx>

*Μπλε χρώμα: οι ΕΕΛ που είναι σε συμμόρφωση με τις απαιτήσεις της Οδηγίας 91/271/ΕΟΚ,

**Κόκκινο χρώμα: οι ΕΕΛ σε μη συμμόρφωση, είτε γιατί δεν λαμβάνουν επαρκή αριθμό μετρήσεων ή γιατί παράμετροι που ελέγχονται στην εκροή δεν είναι εντός των ορίων που θέτει η Οδηγία.

Στον σχεδιασμό των σταθμών επεξεργασίας λυμάτων, στο θέμα που αφορά τη διαχείριση της ιλύος, έχουν υιοθετηθεί ανεπαρκείς εναλλακτικές λύσεις τελικής διάθεσης, μειώνοντας σε μεγάλο βαθμό τα οφέλη που επιτυγχάνονται από τα αποχετευτικά συστήματα. Παρά το γεγονός ότι η ιλύς αντιπροσωπεύει το 1-2% του όγκου των επεξεργασμένων λυμάτων, ο τρόπος με τον οποίο αυτή διαχειρίζεται είναι εξαιρετικά περίπλοκος και κοστολογείται με 20% - 60% του συνολικού λειτουργικού κόστους μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων (Andreoli, VonSperling&Fernandes, 2007).

1.1 Σκοπός και αναγκαιότητα μελέτης

Εδώ και πολλά χρόνια, έχει παρατηρηθεί αύξηση της ποσότητας ιλύος καθαρισμού λυμάτων που παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, τόσο εξαιτίας της αύξησης του πληθυσμού όσο και της αποτελεσματικότητας των τεχνολογιών του βιολογικού καθαρισμού λυμάτων (Turek, Wiczorek&Wolf, 2019).

Τα βαρέα μέταλλα στην ιλύ προέρχονται από οικιακά και βιομηχανικά λύματα, επιφανειακή απορροή, διάβρωση αποχετευτικού συστήματος, φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα περιποίησης σώματος και καθαρισμού, καθώς και από παράνομες απορρίψεις κ.λπ. (Zhang, Wang&Wang, 2017). Έτσι, το τελικό υλικό επεξεργασίας λυμάτων περιέχει παθογόνους μικροοργανισμούς, οργανικές ενώσεις ανεπαρκώς βιοαποδομήσιμες καθώς και βαρέα μέταλλα (Sahaetal., 2017; Santoroetal., 2017). Οι επιτρεπόμενες

συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην ιλύ, που ενδέχεται να είναι τοξικά, τόσο για το οικοσύστημα όσο και για τον άνθρωπο, θεσπίζονται από Νόμους και Υπουργικές Αποφάσεις.

Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δεν εγγυώνται την οριστική αφαίρεση βαρέων μετάλλων και έτσι η διάθεση της λυματολάσπης αποτελεί έως και σήμερα ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα στη διαχείριση των λυμάτων, στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες (Cantinhoetal., 2016). Για το λόγο αυτό ο σκοπός της μελέτης είναι ο χημικός προσδιορισμός βαρέων μετάλλων της ιλύος βιολογικών καθαρισμών.

1.2 Αναγκαιότητα μελέτης

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στη λάσπη που παράγεται σε εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών αποτελεί κρίσιμο στοιχείο της εκτίμησης του οικολογικού κινδύνου, αφού ορισμένα από αυτά σε συγκεντρώσεις πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια είναι τοξικά. Η εισαγωγή τοξικών στοιχείων στο φυσικό περιβάλλον επηρεάζει το εκάστοτε οικοσύστημα και κατά συνέπεια και την ανθρώπινη υγεία (Zdeb, Pawłowska&Pacan, 2020). Έτσι λοιπόν κρίνεται επιτακτική η ανάγκη προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων στην ιλύ βιολογικών καθαρισμών.

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Βιολογικός Καθαρισμός

2.1 Βασικές έννοιες

Ο βιολογικός καθαρισμός αποτελεί ένα βασικό και απαραίτητο τμήμα των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων. Είναι σημαντικό να αναφερθούν εν συντομία κάποιοι βασικοί όροι, όπως αερόβια και αναερόβια διαδικασία. Με τον όρο αναερόβια διαδικασία εννοείται η παρουσία οξυγόνου, ενώ αντίστοιχα ο όρος αναερόβια υποδηλώνει την απουσία οξυγόνου. Αυτοί οι δύο όροι σχετίζονται με τον τύπο βακτηρίων και μικροοργανισμών που λαμβάνουν χώρα στην αποδόμηση των οργανικών ακαθαρσιών των λυμάτων. Έτσι, κατά την αερόβια διαδικασία χρησιμοποιούνται οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν οξυγόνο για να μετατρέψουν τις οργανικές ακαθαρσίες σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Οι διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας, από την άλλη πλευρά, λαμβάνουν χώρα απουσία αέρα από εκείνους τους μικροοργανισμούς (ονομάζονται επίσης αναερόβιοι) που δεν απαιτούν αέρα μετατρέποντας τις οργανικές ακαθαρσίες σε μεθάνιο, αέριο διοξείδιο του άνθρακα και βιομάζα.

Υπάρχουν πολλές διεργασίες και τεχνολογίες αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας (Mittal, 2011) : Το σύστημα συμβατικής διεργασίας ενεργού λάσπης είναι η πιο κοινή και παλαιότερη διαδικασία βιοεπεξεργασίας που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Τυπικά, τα λύματα μετά την πρωτογενή επεξεργασία, δηλαδή την απομάκρυνση των αιωρούμενων ακαθαρσιών, υποβάλλονται σε επεξεργασία σε ένα σύστημα βιολογικού καθαρισμού που βασίζεται σε διεργασία ενεργοποιημένης ιλύος που περιλαμβάνει δεξαμενή αερισμού ακολουθούμενη από δευτερεύον διαυγαστή.

Επίσης αξίζει να αναφερθεί το ολοκληρωμένο σύστημα ενεργού λάσπης σταθερής μεμβράνης (IFAS). Υπάρχουν αρκετές βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπου έχουν λειτουργήσει βιολογικό καθαρισμό δύο σταδίων που περιλαμβάνει πέτρινο ή πλαστικό φίλτρο με ροή ακολουθούμενο από δεξαμενή αερισμού με βάση τη διεργασία ενεργοποιημένης λάσπης, ακολουθούμενη από δευτερεύοντα καθαριστή. Μια άλλη τροποποίηση της παραπάνω διαμόρφωσης που έχει εφαρμοστεί σε νεότερα συστήματα επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων είναι ο βιοαντιδραστήρας υγροποιημένου μέσου (επίσης γνωστός ως βιοαντιδραστήρας κινούμενης κλίνης αντί του βιοπύργου που ακολουθείται από διαδικασία ενεργοποιημένης λάσπης. Σε ορισμένες από τις βιομηχανίες (π.χ. εργοστάσια πετροχημικών) όπου το υπάρχον σύστημα επεξεργασίας λυμάτων ήταν μονοβάθμιας συμβατικής διαδικασίας ενεργού ιλύος (με βάση τη δεξαμενή αερισμού και τη μονάδα καθαρισμού), που υποβλήθηκαν σε επέκταση της χωρητικότητας ή/και αντιμετώπισαν αυστηρότερους κανονισμούς απόρριψης, Η διαβάθμιση της διαδικασίας ενεργοποιημένης λάσπης με προσθήκη υγροποιημένης ιλύος έχει εφαρμοστεί για την κάλυψη αυτών των απαιτήσεων.

Αυτή η υβριδική διαδικασία υγροποιημένων μέσων και ενεργού ιλύος λαμβάνει χώρα σε μια ενιαία δεξαμενή αερισμού. Ο βιοαντιδραστήρας μεμβράνης (MBR) χρησιμοποιείται ως η επικρατέστερη από τεχνολογικής άποψης μέχρι τώρα μέθοδος με στόχο τη βιολογική αποικοδόμηση διαλυτών οργανικών ακαθαρσιών. Η επικρατούσα αυτή τεχνολογία MBR μοιάζει αρκετά με τη συμβατική διαδικασία ενεργοποιημένης λάσπης, ως προς το γεγονός ότι και οι δύο αυτές διαδικασίες εμφανίζουν στερεά υγρού σε εναιώρηση σε μια δεξαμενή αερισμού. Η ειδοποίησή τους διαφορά αφορά αποκλειστικά τη διαδικασία με την οποία πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των βιο-στερεών.

Πιο συγκεκριμένα, στη τεχνολογία MBR, τα βιο-στερεά διαχωρίζονται μέσω μιας πολυμερικής μεμβράνης που βασίζεται σε μονάδα μικροδιέγερσης ή υπερδιήθησης, έναντι της διαδικασίας καθίζησης με βαρύτητα στο δευτερεύον διαυγαστήρα στη συμβατική διαδικασία ενεργοποιημένης λάσπης.

Παρακάτω περιγράφονται τα πλεονεκτήματα της επικρατούσας τεχνολογίας MBR σε σχέση με ένα συμβατικό σύστημα ενεργοποιημένης λάσπης:

- Η διήθηση μεμβράνης εμποδίζει τη διαφυγή των αιωρούμενων βιοστερεών από το σύστημα. Αντίθετα στο συμβατικό σύστημα ενεργοποιημένης λάσπης, πραγματοποιείται διαφυγή των βιοστερεών από το σύστημα μαζί με τα διαυγασμένα λύματα. Ως αποτέλεσμα, η συγκέντρωση βιο-στερεών που μετράται ως MLSS/MLVSS μπορεί να διατηρηθεί σε 3 έως 4 φορές σε μια διεργασία MBR (~ 10.000 mg/l) σε σύγκριση με τη διαδικασία ενεργοποιημένης ιλύος (~2500 mg/l).
- Λόγω της παραπάνω πτυχής του MBR, το μέγεθος της δεξαμενής αερισμού στο σύστημα MBR μπορεί να είναι το ένα τρίτο έως το ένα τέταρτο του μεγέθους της δεξαμενής αερισμού σε ένα σύστημα ενεργοποιημένης λάσπης.
- Το σύστημα MBR απαιτεί μόνο το 40-60% του χώρου που απαιτείται για το σύστημα ενεργού λάσπης, μειώνοντας έτσι σημαντικά την εργασία σκυροδέματος και το συνολικό αποτύπωμα.
- Λόγω της διήθησης μεμβράνης, η ποιότητα των επεξεργασμένων εκροών στην περίπτωση του συστήματος MBR είναι πολύ ανώτερη σε σύγκριση με τη συμβατική ενεργοποιημένη λάσπη, επομένως το επεξεργασμένο απόβλητο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί απευθείας ως κάλυμμα πύργου ψύξης ή για κηπουρική κ.λπ.

Η ποιότητα της λυματολάσπης, εξαρτάται τόσο από τη χημική σύνθεση των λυμάτων που εισέρχονται όσο και από τον τρόπο επεξεργασίας τους (Zhang, Wang & Wang, 2017). Με τον όρο λύμα εννοείται το κλάσμα των υγρών αποβλήτων που προέρχεται από τους χώρους υγιεινής, μαγειρεία, πλυντήρια και γενικά από την καθαριότητα κατοικιών, γραφείων, καταστημάτων. Βασικό συστατικό των λυμάτων αποτελεί το νερό παρουσία ξένων προσμίξεων, οι οποίες ευθύνονται για τον χαρακτηρισμό τους ως ακατάλληλα να διατεθούν σε φυσικούς αποδέκτες. Η λάσπη των λυμάτων θα επεξεργαστεί και διαχειριστεί με τρόπο τέτοιο, έτσι ώστε να διοχετευτεί με ασφάλεια στο περιβάλλον (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Η περιεκτικότητα της λάσπης σε οργανικές ενώσεις, φωσφόρος, άζωτο, ασβέστιο και κάλιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου, σε αντίθεση με τα βαρέα μέταλλα και τους παθογόνους μικροοργανισμούς, οι οποίοι υπόκεινται σε ειδική διαχείριση, αφού διαχειρίζονται ως ρυπαντές. Διάφοροι ρύποι στα λύματα συσσωρεύονται στη λυματολάσπη (στην περιοχή του 80-90%), και έτσι η απόρριψη της ιλύος στα υδάτινα σώματα θα αύξανε σημαντικά το οργανικό φορτίο με αντίστοιχη μείωση στα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου και τον εμπλουτισμό θρεπτικών ουσιών (Okohetal., 2007). Ωστόσο, οι συνηθέστερες διαδικασίες επεξεργασίας των λυμάτων δεν πετυχαίνουν απομάκρυνση πολλών ρύπων, με αποτέλεσμα η ρύπανση μετά την διαδικασία απόθεσης να συνεχίζει να υφίσταται, απλά με άλλη μορφή (Tytla, 2019). Οι ρύποι στα λύματα αποτελούνται κυρίως από βαρέα μέταλλα, φυτοφάρμακα, αλλά και απορρυπαντικά και φώσφορο (Ακρογ, 2011). Η βιολογική επεξεργασία χρησιμοποιεί φυσικούς μικροοργανισμούς για να μετατρέψει τη διαλυμένη οργανική ύλη στα λύματα σε πυκνή βιομάζα, η οποία και

απομακρύνεται από τα επεξεργασμένα λύματα με καθίζηση. Η οργανική ύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν τροφή των μικροοργανισμών (Crini&Lichtfouse, 2019).

Με τον όρο λάσπη ή ιλύς εννοούνται τα στερεά υποπροϊόντα από την επεξεργασία λυμάτων. Κατά τη βιολογική επεξεργασία, τμήμα της οργανικής ύλης απορροφάται και μετατρέπεται σε μικροβιακή βιομάζα. Το νέο αυτό προϊόν χαρακτηρίζεται κυρίως από βιολογικά στερεά, για αυτό το λόγο απαντάται κυρίως με τον όρο βιοστερεό. Ο όρος «βιοστερεά» είναι ένας τρόπος να τονιστούν οι ωφέλιμες πτυχές του, προσδίδοντας περισσότερη αξία στις παραγωγικές χρήσεις, συγκριτικά με τον απλό τρόπο διάθεσης, μέσω χωματερών ή αποτέφρωσης (Andreoli, VonSperling&Fernandes, 2007).

Η βιολογική απονιτροποίηση μπορεί να περιγραφεί ως η διεργασία εκείνη κατά την οποία οι μικροοργανισμοί ανάγουν τα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα κάτω από αναερόβιες συνθήκες προς αέριο άζωτο (N₂) και οξειδία, υποοξειδίο (N₂O) και μονοοξειδίο (NO), τα οποία λόγω της χαμηλής τους διαλυτότητας στο νερό, διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα. Κατά την διεργασία αυτή, τα νιτρικά λειτουργούν ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων για την αναπνοή των μικροοργανισμών, υπό την απουσία οξυγόνου (Gerardi, 2003). Η ακόλουθη γενική σειρά αντιδράσεων προτάθηκε αρχικά από τον Payne (1973) για να περιγράψει τα βήματα της διεργασίας:



Για την πραγματοποίηση της διαδικασίας της αναγωγής των νιτρικών σε νιτρώδη κτλ. απαραίτητος είναι και ένας δότης ηλεκτρονίων. Η βιολογική απονιτροποίηση διακρίνεται σε ετερότροφη και αυτότροφη. Κατά την ετερότροφη απονιτροποίηση, γίνεται χρήση οργανικών ενώσεων όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη, το ακετυλένιο, το οξικό οξύ, η γλυκόζη κ.α., για την κάλυψη των αναγκών των μικροοργανισμών σε άνθρακα. Το ρόλο του δότη των ηλεκτρονίων στην διεργασία της αναπνοής αναλαμβάνουν οι οργανικές αυτές ενώσεις. Από την άλλη, στην αυτότροφη απονιτροποίηση, γίνεται χρήση ανόργανων πηγών άνθρακα όπως το διοξείδιο του άνθρακα. Το CO₂ λειτουργεί μόνο ως πηγή άνθρακα και καθιστά απαραίτητη την προσθήκη μίας χημικής ένωσης που μπορεί να έχει το ρόλο του δότη ηλεκτρονίων στην μικροβιακή αναπνοή. Εδώ, ενώσεις θείου, ο δισθενής σίδηρος, το αέριο υδρογόνο κ.α. μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες ηλεκτρονίων (Campos et al., 2008).

Κατά τον τελευταίο αιώνα, έχει διεξαχθεί εκτενής έρευνα για την απονιτροποίηση για τους ακόλουθους λόγους. Πρώτον, η απονιτροποίηση αποτελεί έναν κύριο κλάδο του βιογεωχημικού κύκλου του αζώτου, ο οποίος επιστρέφει ενεργό άζωτο στην ατμόσφαιρα και διατηρεί την ισορροπία του παγκόσμιου προϋπολογισμού αζώτου. Δεύτερον, ως μία από τις σημαντικές διαδικασίες για την επίτευξη βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών ουσιών, η απονιτροποίηση έχει εφαρμοστεί ευρέως σε μηχανικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων για στοχευμένη βελτίωση της ποιότητας του νερού. Τρίτον, η βιολογική απονιτροποίηση μπορεί να συμβάλει στο παγκόσμιο φαινόμενο του θερμοκηπίου μέσω της εκπομπής οξειδίου του αζώτου (N₂O), περίπου τριακόσιες φορές ισχυρότερο συγκριτικά με το διοξείδιο του άνθρακα. Αν και τα δυναμικά απονιτροποίησης βρίσκονται ευρέως σε βακτήρια, αρχαία και μερικούς ευκαρυώτες (π.χ. μύκητες), η μείωση των νιτρικών αλάτων σε φυσικά και κατασκευασμένα οικοσυστήματα γίνεται κυρίως από βακτήρια. Διατροφικά, τα περισσότερα απονιτροποιητικά βακτήρια είναι προαιρετικά αναερόβια που χρησιμοποιούν ιοντικά και αέρια οξειδία του αζώτου ως δέκτες ηλεκτρονίων απουσία οξυγόνου. Λόγω του σημαντικού τους ρόλου στις

διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων, τα απονιτροποιητικά βακτήρια στα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους μηχανικούς λυμάτων και τους μικροβιολόγους ως πρότυπο μικροβιακής κοινότητας (Cabello et al., 2004; Mike, 2008).

2.2 Στάδια λειτουργίας Βιολογικού καθαρισμού

Ο προορισμός των βιοστερεών αποτελεί ουσιαστικό στάδιο ενός επιτυχημένου συστήματος. Παρά τη σημαντικότητά του, το στάδιο αυτό δεν χαίρει σημαντικής αναγνώρισης στις αναπτυσσόμενες χώρες. Εξαιτίας αυτού, έχουν υιοθετηθεί ανεπαρκείς εναλλακτικές λύσεις τελικής διάθεσης, μειώνοντας σε μεγάλο βαθμό τα οφέλη που επιτυγχάνονται από τα αποχετευτικά συστήματα. Παρά το γεγονός ότι η λάσπη αποτελείτο 1% - 2% του όγκου των επεξεργασμένων λυμάτων, ο τρόπος με τον οποίο οφείλει να είναι εξαιρετικά δύσκολος και κοστίζει 20% - 60% του συνολικού λειτουργικού κόστους της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων (Andreoli, VonSperling&Fernandes, 2007).

Τα χαρακτηριστικά της λάσπης διαφέρουν καθώς αυτή διέρχεται από τα εκάστοτε επεξεργασίας. Οι πιο σημαντικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα είναι:

- η πύκνωση, η αύξηση με άλλα λόγια της συγκέντρωσης των συνολικών στερεών
- η αφυδάτωση, δηλαδή η ελάττωση του όγκου της λάσπης και
- η πέψη, η ελάττωση δηλαδή του φορτίου των συνολικών στερεών

Η ιλύς αποτελείται από στερεά και νερό. Τα ολικά στερεά (TS) διαχωρίζονται σε αιωρούμενα στερεά (SS) και σε διαλυμένα στερεά (TDS), τα οποία μπορούν περαιτέρω να διαχωριστούν σε ανόργανα ή σταθερά στερεά (FS) και σε οργανικά ή πτητικά στερεά (VS). Ο λόγος VS/TS αποτελεί μια ένδειξη του οργανικού κλάσματος στα στερεά της λάσπης, καθώς και του επιπέδου πέψης της. Το ειδικό βάρος των σταθερών στερεών σωματιδίων είναι περίπου 2,5, ενώ για τα πτητικά στερεά το ειδικό βάρος είναι περίπου 1,0 (Andreoli, VonSperling&Fernandes, 2007).

Στα διάφορα στάδια επεξεργασίας λάσπης, όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός στερεών-υγρού, τα στερεά που δεν διαχωρίζονται από το υγρό δεν περνούν στο επόμενο στάδιο επεξεργασίας. Αυτές οι ροές πρέπει να επιστραφούν στην αρχική επεξεργασία και να επεξεργαστούν εκ νέου (Andreoli, VonSperling&Fernandes, 2007).

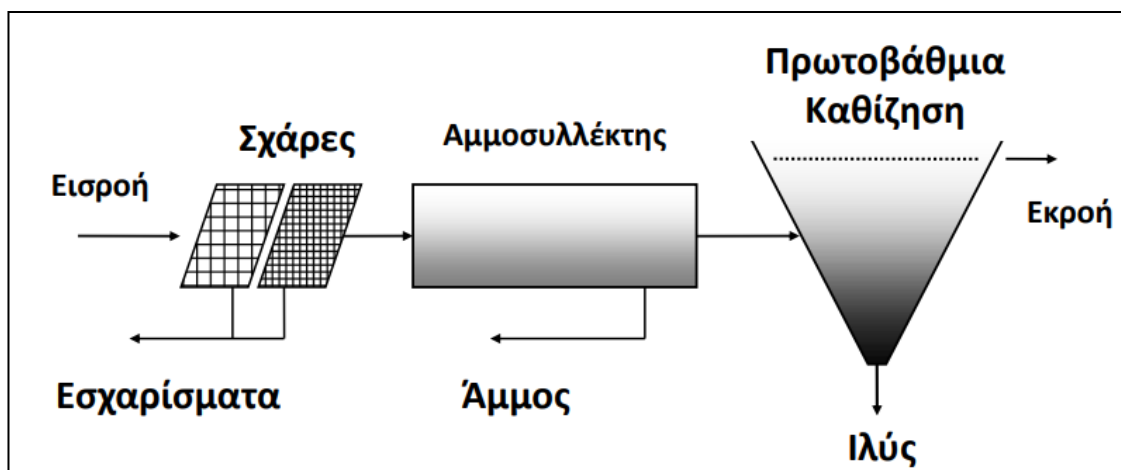
Η παραγωγή ιλύος κατά την πρωτογενή επεξεργασία συνδέεται με την απόδοση απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών SS. Αυτή η αποτελεσματικότητα μπορεί επίσης να γίνει κατανοητή ως σύλληψη στερεών (Andreoli, VonSperling&Fernandes, 2007). Η δευτερογενής (βιολογική) παραγωγή ιλύος εκτιμάται λαμβάνοντας υπόψη τους κινητικούς και στοιχειομετρικούς συντελεστές της συγκεκριμένης διαδικασίας βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιείται. Τα ακόλουθα κλάσματα αποτελούν την παραγόμενη ιλύ (Andreoli, VonSperling&Fernandes, 2007):

- Τα βιολογικά στερεά που παράγονται στο σύστημα ως αποτέλεσμα της απομάκρυνσης της οργανικής ύλης.
- Τα αδρανή στερεά από ακατέργαστα λύματα

2.2.1. Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία αποτελείται από την Εσχάρωση, την Εξάμμωση καθώς και την μέτρηση ή την εξισορρόπηση της παροχής. Η διαδικασία αυτή προβλέπει την απομάκρυνση μεγάλων υπολειμμάτων και βαρέων ανόργανων υλικών που περιέχονται στα λύματα. Με τη χρήση ειδικών μηχανημάτων (πλεγμάτων-σχαρών). Τα κόσκινα κατακρατούν φερτά υλικά διαφόρων διαστάσεων. Η αφαίρεση αυτών των υλικών προστατεύει τις σωληνώσεις της μονάδας επεξεργασίας και τον εξοπλισμό από μπλοκάρισμα ή/και ζημιά. Επίσης, είναι επικίνδυνα και πρέπει να απορρίπτονται με ασφάλεια για να αποφευχθούν ανησυχίες για την ανθρώπινη υγεία, όπως η αναπαραγωγή μυγών και οι οσμές (Russell, 2019).

Όταν οι εργασίες διαλογής ολοκληρωθούν, η ροή των λυμάτων περνά σε αεριζόμενα κανάλια. Εδώ βαριά ανόργανα υλικά διαχωρίζονται από τα λύματα και καθιζάνουν, με τη βοήθεια αμμοσυλλεκτών. Το ανόργανο υλικό που καθιζάνει ονομάζεται άμμος. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιείται αφαίρεση της άμμου, η οποία εν τέλει καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής. Αυτό το ανόργανο υλικό διαφορετικά θα καθιζόταν σε άλλες περιοχές διεργασίας και θα καταλάμβανε αποτελεσματικό όγκο ή ικανότητα επεξεργασίας (Russell, 2019).



Εικόνα 2: Μηχανικός καθαρισμός(Ζαφειράκου, 2014).

Αξίζει εδώ να τονιστεί, πως η ποσότητα της άμμου που περισσεύει ενδέχεται να προκαλέσει προβλήματα στη λειτουργία των μηχανημάτων της εγκατάστασης. Ως εκ τούτου, η αφαίρεση είναι απαραίτητη για την προστασία του κινούμενου μηχανικού εξοπλισμού και των αντλιών από την τριβή (WaterResearchCommission, 2016). Η Εικόνα 2 απεικονίζει σχηματικά τα στάδια του μηχανικού καθαρισμού.

2.2.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Τα λύματα, με την αφαίρεση μεγάλων υπολειμμάτων και κόκκων, κατευθύνονται σε διεργασίες πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Τα λύματα αποτελούνται από 99,9 % νερό και λιγότερο από 0,1 % στερεό υλικό. Αν και αυτό μπορεί να φαίνεται μια πολύ μικρή ποσότητα υλικού, εάν αφεθεί χωρίς επεξεργασία και εκκενωθεί, θα δημιουργηθούν σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στα ύδατα υποδοχής. Τόσο ο διαχωρισμός όσο και η απομάκρυνση σημαντικού μέρους αυτού του υλικού λαμβάνει χώρα στα στάδια της αρχικής επεξεργασίας. Κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, τα λύματα

ρέουν μέσα από μεγάλες δεξαμενές καθίζησης ή διαυγαστές όπου η ταχύτητα ροής μειώνεται για να παρέχει υδραυλικούς χρόνους συγκράτησης μεταξύ 2 και 4 ωρών. Εδώ πραγματοποιείται ο αρχικός διαχωρισμός, με το 40 έως 50 % των βαρύτερων στερεών να σχηματίζουν λάσπη στον πυθμένα των δεξαμενών καθίζησης και τα πιο ελαφρά υλικά να επιπλέουν στην επιφάνεια της δεξαμενής (Russell, 2019). Αυτή η ιλύς συλλέγεται για πρόσθετη επεξεργασία. Τα υλικά που επιπλέουν στην επιφάνεια της δεξαμενής αφαιρούνται και επεξεργάζονται και αυτά εκ νέου. Τα μη κατακαθιζόμενα διαλυμένα και αιωρούμενα στερεά υλικά που παραμένουν στη ροή των λυμάτων (πρωτογενή απόβλητα) κατευθύνονται σε άλλες διαδικασίες διεργασίας για περαιτέρω επεξεργασία. Τα πρωτογενή απόβλητα περιέχουν 60 έως 70 % των συνολικών στερεών που περιέχονται στην εισροή της εγκατάστασης. Τα φυσικά χαρακτηριστικά και η οργανική ισχύς κάθε προϊόντος, όπως μετρώνται από το βιοχημικός απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), είναι μοναδικά και διαφορετικά (Russell, 2019).

2.2.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Στο στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λαμβάνει χώρα η επιπρόσθετη επεξεργασία των προϊόντων της πρωτογενούς επεξεργασίας. Στη βιβλιογραφία η δευτεροβάθμια επεξεργασία συναντάται με τον όρο βιολογική μορφές επεξεργασία, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία: η παραγόμενη ιλύς της αρχικής καθίζησης οδηγείται σε μεγάλες κλειστές δεξαμενές απουσία οξυγόνου. Οι δεξαμενές αυτές είναι γνωστές και ως χωνευτές. Στη συνέχεια, στους χωνευτές, τα αναερόβια βακτήρια χρησιμοποιούν το οργανικό υλικό που υπάρχει ως τροφή παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και αέριο μεθάνιο. Η παρουσία των αναερόβιων βακτηρίων αλλάζει τη σύσταση της αρχικής λάσπης και βελτιώνει την αφυδάτωσή της για την πρόσθετη επεξεργασία της. Στη διαδικασία της πέψης, η οποία διαρκεί από 15 έως 28 ημέρες, επικρατούν συνθήκες που μεγιστοποιούν και ευνοούν τη βιολογικής δραστηριότητα των αναερόβιων βακτηρίων. Η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται συνήθως σε δύο στάδια. Οι ουσίες των δεξαμενών αυτών αφήνονται σε κατάσταση ηρεμίας οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο στην καθίζηση των σταθεροποιημένων χωνευμένων βιοστερεών. Τα στερεά αποσύρονται και κατευθύνονται σε εργασίες χειρισμού στερεών για απομάκρυνση περίσσειας νερού και περαιτέρω επεξεργασία.

Το προϊόν της πέψης είναι ένα σταθεροποιημένο βιοστερεό καθώς και ένα σχετικά διαυγές υγρό γνωστό ως υπερκείμενο το οποίο αποσύρεται ή υπερχειλίζει από τις δεξαμενές πέψης. Το υπερκείμενο επιστρέφεται στο φυτό εισερχόμενο για να υποβληθεί ξανά σε επεξεργασία και να αφαιρεθεί το υλικό που περιέχει. Το αέριο που παράγεται κατά την πέψη αποτελείται από 35% διοξείδιο του άνθρακα και 65% μεθάνιο κατ' όγκο και χρησιμοποιείται για την καύση των εγκαταστάσεων για λέβητες ζεστού νερού και κινητήρες συμπαραγωγής. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια καταναλώνεται επιτόπου και αντισταθμίζει τη συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την αγορά (Russell, 2019).

Το οργανικό υλικό, αποτελούμενο από διαλυμένα αιωρούμενα ή κολλοειδή στερεά, που εμπεριέχεται στα πρωτογενή απόβλητα, έχει κάποια χαρακτηριστικά που χρειάζονται επιπλέον επεξεργασία. Μάλιστα η θολρότητα των πρωτογενών αποβλήτων οφείλεται στην παρουσία των διαλυμένων αιωρούμενων ή κολλοειδών στερεών (Russell, 2019).

Η επεξεργασία των πρωτογενών αποβλήτων λαμβάνει χώρα στο στάδιο της δευτερογενούς βιολογικής διαδικασίας ή διαδικασίας ενεργού ιλύος. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η αφαίρεση του διαλυμένου οργανικού υλικού εκτός από ένα μέρος της

κολλοειδούς ύλης και μετατρέπει το υπόλοιπο κολλοειδές υλικό σε βιολογική λάσπη που καθιζάνει γρήγορα. Η ενεργοποιημένη ιλύς αποτελείται από σωματίδια ιλύος που παράγονται από την ανάπτυξη οργανισμών παρουσία ελεύθερου διαλυμένου οξυγόνου. Ο όρος «ενεργός» προέρχεται από το γεγονός ότι τα σωματίδια είναι ζωντανά και γεμίζουν με βακτήρια, μύκητες και πρωτόζωα. Αυτοί οι μικροοργανισμοί καθαρίζουν τα λύματα χρησιμοποιώντας το οργανικό υλικό που υπάρχει ως πηγή τροφής για να αναπτυχθούν και να αναπαραχθούν. Τα λύματα προς επεξεργασία αναμειγνύονται επιμελώς με την ενεργοποιημένη ιλύ για να σχηματιστεί αυτό που ονομάζεται ανάμεικτο υγρό. Το αναμειγμένο υγρό ρέει μέσα από μεγάλες λεκάνες αερισμού που επιτρέπουν χρόνους συγκράτησης από 4 έως 6 ώρες.

Εδώ, το οξυγόνο διαλύεται στο αναμειγμένο υγρό. Οι αερόβιοι οργανισμοί που υπάρχουν στο αναμειγμένο υγρό κατευθύνονται σε ένα δευτερεύον διαυγαστή όπου καθιζάνουν για να σχηματίσουν μια λάσπη. Ένα μέρος αυτής της κατακάθισης ιλύος αποστέλλεται πίσω στην αρχή της διαδικασίας. Η λάσπη που παράγεται πέραν των απαιτήσεων διεργασίας σπαταλάται ή απορρίπτεται από το σύστημα επεξεργασίας πίσω στις δεξαμενές πρωτογενούς καθίζησης ή σε μια ξεχωριστή εργασία πύκνωσης λάσπης

Αν και οι εργασίες πρωτοβάθμιας και δευτερογενούς επεξεργασίας είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση των περισσότερων ρύπων των λυμάτων, ορισμένοι ρύποι απαιτούν ειδικές μορφές επεξεργασίας για την απομάκρυνσή τους. Ο φώσφορος είναι ένας τέτοιος ρύπος που προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία. Ο ανεπεξέργαστος λοιπόν φώσφορος που περιέχεται στα τελικά λύματα μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων πιθανό να έχει σοβαρό αρνητικό αντίκτυπο στα ύδατα υποδοχής. Οι υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου είναι εκείνες που οφείλονται για την υπερανάπτυξη των φυκιών, προκαλώντας φαινόμενα ευτροφισμού με αρνητικές συνέπειες που σχετίζονται με τη θανάτωση ψαριών και γενικότερα με τη διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας. (Russell, 2019).

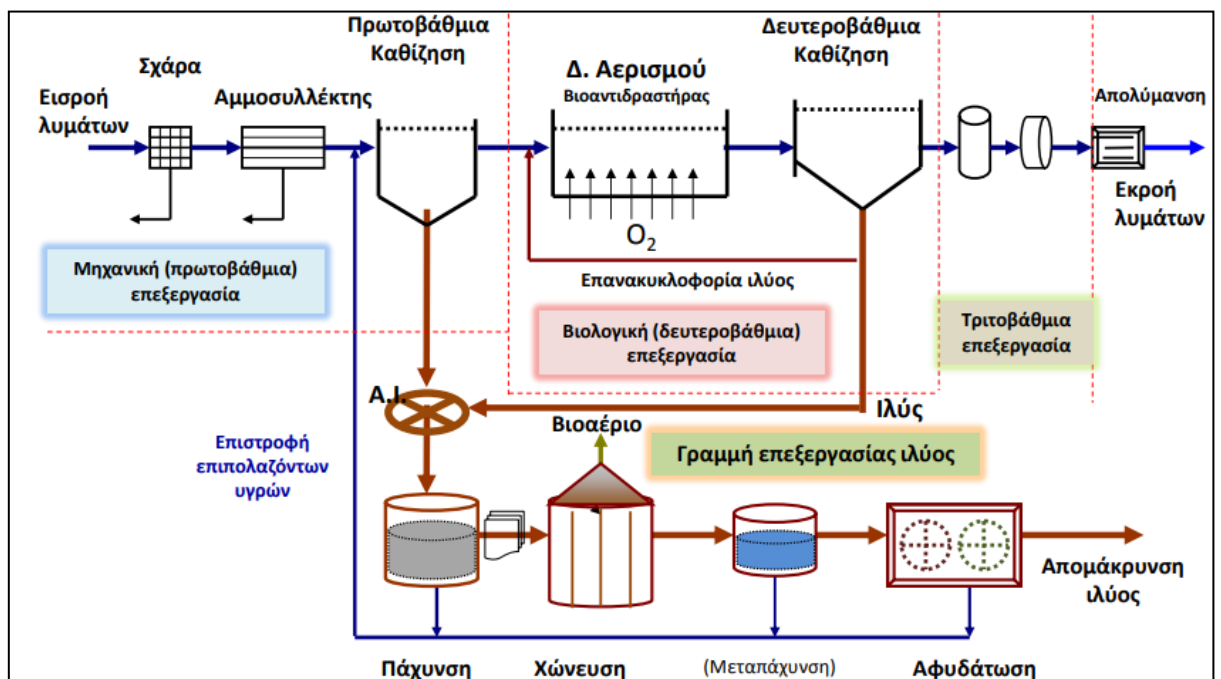
Μια τακτική που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του φωσφόρου είναι η χρήση ενός άλατος μετάλλου. Το εν λόγω άλας αντιδρά με διαλυτό φώσφορο σχηματίζοντας ένα αδιάλυτο ίζημα, το οποίο καθιζάνει με τη λάσπη και με αυτόν τον τρόπο απομακρύνεται από τη ροή των λυμάτων. Μια άλλη βασική χημική επεξεργασία που εφαρμόζεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων περιλαμβάνει την απολύμανση των τελικών λυμάτων. Οι ασθένειες που προκαλούν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι παρόντες σε όλα τα λύματα λόγω των ανθρώπινων απορρίψεων. Αυτοί οι μικροοργανισμοί πρέπει να αφαιρεθούν ή να θανατωθούν πριν τα επεξεργασμένα λύματα απορριφθούν στα ύδατα υποδοχής. Η χλωρίωση για σκοπούς απολύμανσης είναι η πιο διαδεδομένη για τη θανάτωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Για την περαιτέρω προστασία των υδάτων υποδοχής προστίθεται όξινο θειικό νάτριο μετά την απολύμανση για την αποχλωρίωση των λυμάτων πριν από την απόρριψη (Russell, 2019).

Η αφυδάτωση είναι μια διαδικασία όπου βιοστερεά προερχόμενα από το στάδιο της δευτεροβάθμιας αναερόβιας χώνευσης κατευθύνονται στην αφυδάτωση για την απομάκρυνση της περισσειας νερού. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται ο όγκος ενώ αυξάνεται η ξηρότητα των στερεών για περαιτέρω επεξεργασία. Η περίσσεια νερού που αφαιρέθηκε, γνωστό και ως διήθημα, και το νερό πλύσης που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των μάντων φίλτρου γυρίζει πίσω για επιπλέον επεξεργασία (Russell, 2019). Τέλος, η κομποστοποίηση είναι μια αερόβια βιολογική διαδικασία που προβλέπει την αποσύνθεση της οργανικής ύλης από βακτήρια και μύκητες παρουσία οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα με φυσικό τρόπο, όπως ακριβώς συμβαίνει και με την αποσύνθεση των φύλλων σε ένα δάσος (Russell, 2019).

2.2.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία

Κατά τη διαδικασία της τριτοβάθμιας επεξεργασίας λαμβάνει χώρα η νιτροποίηση, όπου απομακρύνεται το αμμωνιακό άζωτο και πραγματοποιείται διήθηση για την πρόσθετη απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Το αμμωνιακό άζωτο είναι ένα θρεπτικό συστατικό που οφείλεται κατά κύριο λόγο για την υπερανάπτυξη των φυκών και των υδρόβιων φυτών, διαταράσσοντας την οικολογική ισορροπία του συστήματος. Η νιτροποίηση αποτελεί μια αερόβια βιολογική διαδικασία στην οποία τα νιτροποιητικά βακτήρια μετατρέπουν την αμμωνία αρχικά σε νιτρώδη και ακολούθως σε νιτρικά.

Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής Ε.Ε.Λ. με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος (Russell, 2019).



Εικόνα 3: Τυπικό διάγραμμα ροής Ε.Ε.Λ. με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος (Ζαφειράκου, 2014).

2.3 Διάθεση επεξεργασμένων λυμάτων

Η διάθεση της λυματολάσπης (λάσπης ή ιλύος) είναι μέχρι και σήμερα ένα από τα πιο πολυσυζητημένα θέματα που αφορούν τη διαχείριση των λυμάτων, στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες. Οι κύριες μέθοδοι για τη διάθεση της λάσπης είναι η γεωργία και η αποκατάσταση γης. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η απόθεση της λάσπης στη γη, για γεωργικούς αλλά και για φυσικούς σκοπούς, αφού η λυματολάσπη είναι πλούσια σε οργανική ύλη και άλλες ουσίες απαραίτητες για την ανάπτυξη των φυτών (Zdeb, Pawłowska&Pacan, 2020).

Αξίζει να τονιστεί πως εξαιτίας του περιεχομένου της (οργανική ύλη και άλλες ανόργανες ουσίες που χρειάζονται τα φυτά για την ανάπτυξη), η λυματολάσπη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως λίπασμα ή αναγεννητής για το έδαφος (Zdeb, Pawłowska&Pacan, 2020). Από την άλλη, η λυματολάσπη περιέχει παθογόνα, οργανικές ενώσεις ανεπαρκώς βιοαποδομήσιμες καθώς και βαρέα μέταλλα, που περιορίζουν τη χρήση της για γεωργικούς ή φυσικούς σκοπούς (Karwowska&Dąbrowska, 2017).

Το Κοινό Κέντρο Ερευνών της Ευρωπαϊκής Ένωσης με έκθεσή του το 2018 υπέδειξε για τον ελλαδικό χώρο, αυξημένη πίεση στους υδάτινους πόρους με ποσοστό που αντιστοιχεί τουλάχιστον στο 20% έως το 2050, σε σύγκριση με το έτος 2010. Καθώς όλες οι χώρες της Νότιας Ευρώπης αναμένεται να έρθουν αντιμέτωπες με μια φθίνουσα πορεία σχετικά με το διαθέσιμο νερό, η ΕΕ ξεκίνησε την ανάπτυξη πρότασης για τη ρύθμιση των ελάχιστων απαιτήσεων ποιότητας για την επαναχρησιμοποίηση των (επεξεργασμένων) λυμάτων, κυρίως για γεωργική άρδευση ή/και στον βιομηχανικό τομέα. Ο κανονισμός θα αφορά όλα τα κράτη μέλη 3 χρόνια αφότου θα τεθεί σε ισχύ. Βάσει εκτιμήσεων, ο κανονισμός ενδέχεται να συμβάλλει στην αύξηση της επαναχρησιμοποίησης του νερού στη γεωργική άρδευση έως και 6,6 δισεκατομμύρια m^3 /έτος στα κράτη μέλη της ΕΕ, σε σύγκριση με το εκτιμώμενο 1,7 δισεκατομμύρια m^3 /έτος ελλείψει οποιουδήποτε νομικού πλαισίου της ΕΕ. Αυτός ο κανονισμός προτείνει λιγότερο αυστηρά μικροβιακά πρότυπα όσον αφορά το E. coli, από τη μέγιστη τιμή των 200 cfu/100 mL που επιβάλλεται επί του παρόντος νομίμως στην Ελλάδα για απεριόριστη άρδευση (Prochaska&Zouboulis, 2020).

Ωστόσο, ο κανονισμός δεν υποδεικνύει τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις επιλεγμένων βαρέων μετάλλων που προβλέπονται και υποδεικνύονται από τις αντίστοιχες σχετικές ελληνικές ρυθμίσεις. Υπό αυτή την έννοια, θα μπορούσε να θέσει μια νέα προοπτική για το ζήτημα της επαναχρησιμοποίησης του ανακυκλωμένου νερού στη χώρα. Ωστόσο, δεν αντιμετωπίζει άλλα ζητήματα που αφορούν την επαναχρησιμοποίηση του ανακυκλωμένου νερού στην Ελλάδα, όπως τα μεταφορικά έξοδα, αφού οι πιο πολλές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι αρκετά μακριά από καλλιεργήσιμες γεωργικές εκτάσεις, γεγονός που αποτελεί ένα επιπλέον κόστος για τη διαχείριση των λυμάτων στον ελλαδικό χώρο.

Για το λόγο αυτό, η εκ νέου χρήση του ανακυκλωμένου νερού με σκοπό τη γεωργική άρδευση εφαρμόζεται σε ένα μικρό ποσοστό της τάξεως του 13% των Μονάδων Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ελλάδα. Έτσι, λόγω χάρη, ο κύριος Σταθμός Επεξεργασίας Λυμάτων της Αθήνας, που λειτουργεί στη νήσο Ψυτάλεια, χρησιμοποιεί επί τόπου τμήμα των λυμάτων του που υπόκειται διήθηση, με τη χρήση φίλτρων άμμου, και απολύμανση (με συσκευές UV), ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί ως νερό επεξεργασίας για την εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Εκτιμάται ότι περίπου 18.000 εκτάρια αρδεύονται από τα διάφορα αγροτικά έργα επαναχρησιμοποίησης νερού στον ελλαδικό χώρο, ενώ σχεδόν 60.000 επιπλέον εκτάρια αρδεύονται μέσω της έμμεσης επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων. Καθώς η αρδευόμενη γη της Ελλάδας ανέρχεται σε σχεδόν 103.860.000 εκτάρια/έτος, υπάρχει τεράστια δυνατότητα στροφής σε ανακτημένα λύματα, αντί για χρήση γλυκού νερού για να καλύψει τις ανάγκες της γεωργικής γης, με την προϋπόθεση ότι υπάρχουν όλες οι απαραίτητες ανησυχίες σχετικά με την υγεία και την προστασία του οικοσυστήματος (Prochaska&Zouboulis, 2020).

Με βάση τα πιο πρόσφατα δημοσιευμένα δεδομένα, η κατάσταση διάθεσης της λυματολάσπης από τους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων της Ελλάδας έχει ως εξής. Το 2016, η παραγωγή ιλύος ήταν στα επίπεδα των 119,770 τόνων, με την πλειοψηφία της (53%) να οδηγείται σε χωματερές, το 33% να χρησιμοποιείται στη γεωργία και μόνο το 18% να χρησιμοποιείται για κομποστοποίηση ή άλλες ειδικές εφαρμογές, όπως εναλλακτικά καύσιμα στις τσιμεντοβιομηχανίες. Η Οδηγία 86/278/EEC, η λεγόμενη οδηγία για τη λυματολάσπη, υιοθετήθηκε στην ελληνική νομοθεσία το 1986, με στόχο να ενισχύσει τη διάθεση της λυματολάσπης για γεωργικούς σκοπούς και ρυθμίζοντας τη χρήση της, εμπόδισε οποιαδήποτε αρνητική περιβαλλοντική και ανθρώπινη επίπτωση. Δυστυχώς όμως, η παρούσα χρήση ιλύος λυμάτων επεξεργασίας λυμάτων για εφαρμογές εδάφους είναι μάλλον περιορισμένη (Prochaska&Zouboulis, 2020).

Αυτό κυρίως συμβαίνει επειδή η παραγόμενη ιλύς, διαμέσου διαδοχικής αναερόβιας χώνευσης/σταθεροποίησης, αφυδάτωσης και θερμικής ξήρανσης στις μεγαλουπόλεις (Αθήνα, Θεσσαλονίκη) εμφανίζει πιο υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, από τα όρια της Υπουργικής Απόφασης 80568/ 4225/91, που καθορίζει συμπληρωματικά εθνικά κατώτατα όρια για τους διαφορετικούς τύπους χρωμίου Cr(III) (500 mgkg^{-1}) και Cr(VI) (10 mgkg^{-1}), εκτός από τα όρια περιεκτικότητας σε άλλα μέταλλα όπως ορίζεται από την οδηγία 86/278/ΕΟΚ. Για το λόγο αυτό, η αποξηραμένη ιλύς από τις μεγαλύτερες μονάδες επεξεργασίας χρησιμοποιείται δυνητικά ως υποκατάστατο καυσίμου στη τσιμεντοβιομηχανία, αλλά και (εν μέρει) ως εδαφο-βελτιωτικό. Σύμφωνα με το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων (CMA 49/15.12.2015/GG174A) και βάσει της Οδηγίας 2008/98 για τα απόβλητα), η διάθεση της ιλύος στους ΧΥΤΑ θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί στο 5% έως το 2020, ενώ η ανάκτηση θα πρέπει να είναι 95% (ανάκτηση ενέργειας και γεωργική χρήση). Σε αυτό το πλαίσιο, λίγες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έχουν επενδύσει επίσης σε έργα τεχνολογίας βιοαύξησης που ενδέχεται να μειώσουν σημαντικά την ιλύ που παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας κατά 50%-80% (Prochaska&Zouboulis, 2020).

Για τη διασφάλιση της ποιότητας των φυσικών υδάτινων πόρων, το Υπουργείο Υγείας καθορίζει και θέτει τα επιτρεπόμενα όρια για τα λύματα που απορρίπτονται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και τις ονομαστικές υδραυλικές δυνατότητες εντός της επαρχίας μέσω της έκδοσης Πιστοποιητικών Έγκρισης. Όσο μικρότερο είναι το σώμα νερού που αντιπροσωπεύει το ρεύμα λήψης, τόσο πιο αυστηρά είναι τα όρια εκκένωσης. Η αύξηση του βιοχημικός απαιτούμενου οξυγόνου BOD στην τελική εκροή μπορεί να εξαντλήσει το υδάτινο σώμα από τη διαθέσιμη παροχή οξυγόνου. Τα λύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε TP ή NH_3 ενθαρρύνουν την ανάπτυξη φυκιών και υδρόβιων φυτών που μπορεί να διαταράζουν τον φυσικό οικολογικό κύκλο του νερού υποδοχής. Η ανεπαρκής απολύμανση των τελικών λυμάτων μιας εγκατάστασης επεξεργασίας μπορεί να οδηγήσει στην απόρριψη παθογόνων βακτηρίων στα ύδατα υποδοχής και να οδηγήσει σε έξαρση υδατογενούς ασθένειας (Prochaska&Zouboulis, 2020).

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Βαρέα μέταλλα

3.1 Γενικές πληροφορίες

Αρκετοί ορισμοί έχουν δοθεί για τα βαρέα μέταλλα, όμως κανένας από αυτούς δεν είχε ευρεία αποδοχή. Γενικά, βαρέα μέταλλα είναι τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ g/cm}^3$, είναι με άλλα λόγια σχετικά πυκνά όπως το κάδμιο, ο

κασσίτερος, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο χρυσός και ο ψευδάργυρος. Η προέλευσή τους είναι φυσική γεωλογική ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Κάποιες φορές ο όρος βαρέα μέταλλα αφορά και μεταλλοειδή όπως για παράδειγμα το αρσενικό και το αντιμόνιο. Κάποια βαρέα μέταλλα έχουν ειδικευμένες χρήσεις ή είναι αρκετά τοξικά. Άλλα πάλι θεωρούνται σημαντικά ως ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό (wikipedia).

Τον τελευταίο καιρό έχουν εκφραστεί ανησυχίες για τη ρύπανση του περιβάλλοντος με βαρέα μέταλλα. Οι απορρίψεις αποβλήτων εμπλουτισμένα με βαρέα μέταλλα αποτελούν σημαντικό πρόβλημα οδηγώντας σε μόλυνση του υδάτινου περιβάλλοντος (Gurta, Nayak&Agarwal, 2015). Η εξάλειψη αυτών των ρυπογόνων ουσιών βαρέων μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή διαφόρων καθιερωμένων τεχνικών για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, συμπεριλαμβανομένων μεθοδολογιών που είτε μειώνουν είτε καθιζάνουν μέσω χημικών μέσων, ανταλλαγής ιόντων, ηλεκτροχημικών μεθόδων και αντίστροφης όσμωσης. Ωστόσο, όλα αυτά μπορεί να αποδειχθούν ανεπιτυχή, ειδικά για διαλύματα με συγκεντρώσεις μετάλλου από 1 έως 100 (mg/l) (Aryal&Liakoroulou-Kyriakides, 2015).

3.2 Επιπτώσεις βαρέων μετάλλων

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον αποτελούν ανησυχία σε παγκόσμιο επίπεδο. Η απόρριψη βιομηχανικών, αστικών και αγροτικών λυμάτων σε ποτάμια έχει αναγνωριστεί ως σημαντική οδός βαρέων μετάλλων στους υδάτινους πόρους. Τα βαρέα μέταλλα προσροφούνται στο νερό, καθιζάνουν στην κοίτη του ποταμού και εν συνεχεία απελευθερώνονται στη στήλη του νερού, αποτελώντας απειλή για το περιβάλλον και τον άνθρωπο (Titilawoetal., 2018).

Ένας σημαντικός αριθμός μελετών (Shamuyarira & Gumbo, 2014; Kinuthia etal., 2020)ανά τον κόσμο τεκμηριώνουν μολύνσεις από βαρέα μέταλλα στο έδαφος και στο υδάτινο περιβάλλον. Η μελέτη των Shamuyarira και Gumbo (2014) τόνισε την εμφάνιση υψηλών επιπέδων βαρέων μετάλλων σε δείγματα ιλύος που συλλέχθηκαν στη Νότια Αφρική. Επιπροσθέτως, ο Kinuthia και οι συνεργάτες του (2020) ανέφεραν αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Ο αντίκτυπος των υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία τονίστηκε και στις δύο προαναφερθείσες μελέτες.

Τα βαρέα μέταλλα έχουν αποδειχθεί τοξικά για τους μικροοργανισμούς όταν υπερβαίνουν τα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης. Οι υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων παίζουν καθοριστικό ρόλο στη μικροβιακή δραστηριότητα του συστήματος εμποδίζοντας τη βιολογική διεργασία των λυμάτων (Gautametal., 2014). Η βιοπροσρόφηση βαρέων μετάλλων από μικροβιακή βιομάζα είναι μια νέα οικονομικά αποδοτική μέθοδος που έχει αναπτυχθεί για να απομακρύνει τα βαρέα μέταλλα που απαντώνται στα λύματα (Gurta, Nayak&Agarwal, 2015). Η αλληλεπίδραση μικροβιακών ουσιών με βαρέα μέταλλα μειώνει τις συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων στο διάλυμα (Aryal, 2015). Η αποτελεσματική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η συγκέντρωση της ιλύος, η διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων, το pH και το φορτίο ρύπανσης των λυμάτων (Piirilloetal., 2013).

Χαρακτηριστικό των βαρέων μετάλλων είναι η τοξικότητά τους. Τα βαρέα μέταλλα, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις μπορούν να καταστούν επικίνδυνα για την υγεία

(Titilawoetal., 2018). Μάλιστα, κάποια από αυτά προκαλούν καρκίνο, ενώ κάποια άλλα τερατογεννήσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα βαρέων μετάλλων είναι: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb και Zn (Ali, Khan&Ihahi, 2019). Τα βαρέα μέταλλα, εκτός από τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία συντελούν και στην περιβαλλοντική ρύπανση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ρύπανση τόσο των επιφανειακών όσο και των υπόγειων υδάτων, με απόρροια την υποβάθμιση της ποιότητας του πόσιμου νερού και του νερού άρδευσης. Μάλιστα, βαρέα μέταλλα με χαρακτηριστικούς εκπροσώπους το χρώμιο, το μόλυβδο, το κάδμιο, το αρσενικό και τον υδράργυρο είναι τοξικά για τον άνθρωπο και την υδρόβια ζωή, προκαλώντας προβλήματα στο συκώτι και τους νεφρούς(Adesiyanetal., 2018).

3.3 Νομοθετικό πλαίσιο

Για τους παραπάνω λόγους, η Οδηγία 86/278/ΕΟΚθεσπίζει οριακές τιμές για τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην ιλύ (και στο έδαφος) που ενδέχεται να εμφανίζουν τοξικότητα τόσο για τα φυτά όσο και για τον άνθρωπο. Η Οδηγία τροποποιήθηκε από τον κανονισμό (ΕΕ) 2019/1010, το 2019. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές των ελληνικών ιλύων και οι αντίστοιχες οριακές βάσει της ΚΥΑ 805658/4225/1991(Κουλουμπής & Τσαντήλας, 2007).

Πίνακας 1:Περιεκτικότητα ελληνικών ιλύων σε βαρέα μέταλλα mg/kgdm (Κουλουμπής & Τσαντήλας, 2007)

Βαρέα μέταλλα	Ενδεικτικές τιμές ελληνικών ιλύων	Οριακές τιμές ΚΥΑ 805658//4225/1991
Κάδμιο, Cd	1.0 – 5.24	20 – 40
Χαλκός, Cu	91 - 344	1000 - 1750
Νικέλιο, Ni	20 - 142	300 - 400
Μόλυβδος, Pb	55 - 267	750 - 1200
Ψευδάργυρος, Zn	220 - 2200	2500 - 4000
Χρώμιο, Cr	29 - 223	500

Με βάση Υπουργική Απόφαση Αριθμ. ΥΠΕΝ/ΔΑΠΕΕΚ/40634/1656/2021/ΦΕΚ 1987/Β/14-5-2021 καθορίζονται οι προϋποθέσεις με στόχο να ενταχθούν σταθμοί που χρησιμοποιούν αέρια που εκλύονται από χώρους υγειονομικής ταφής και εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και βιοαέριο, όπως προκύπτει από την αναερόβια χώνευση του βιοαποδομήσιμου κλάσματος αποβλήτων και την οργανική ιλύ/λάσπη βιολογικών καθαρισμών σε καθεστώς ριζικής ανανέωσης του παραγωγικού τους εξοπλισμού και των Τιμών Αναφοράς (Πίνακας 2) που εφαρμόζονται για τους σταθμούς αυτούς, με βάση την παρ. 22 του άρθρου 3 του ν. 4414/2016 (Α' 149).

Πιο συγκεκριμένα, οποιοσδήποτε σταθμός ο οποίος χρησιμοποιεί αέρια που εκλύονται από χώρους υγειονομικής ταφής και εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και βιοαέριο,

όπως προκύπτει από τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης του βιοαποδομήσιμου κλάσματος αποβλήτων και την οργανική ιλύ/λάσπη βιολογικών καθαρισμών εισέρχεται αυτόματα σε καθεστώς ριζικής ανανέωσης του εξοπλισμού του, στην περίπτωση που αντικαθίστανται τουλάχιστον το σύστημα επεξεργασίας του βιοαερίου, ο μηχανολογικός εξοπλισμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (μηχανές - γεννήτριες) και τα συστήματα επεξεργασίας των ρύπων και των αποβλήτων (εξαιρείται το δίκτυο συλλογής βιοαερίου), όπως αυτά προκύπτουν από την αρμόδια Αρχή χορήγησης των αδειών εγκατάστασης και λειτουργίας του σταθμού. Πιο συγκεκριμένα, για τις περιπτώσεις των σταθμών που αποκλείονται από την υποχρέωση να λάβουν άδεια εγκατάστασης και λειτουργίας, η αντικατάσταση του παραπάνω εξοπλισμού επιβεβαιώνεται από την υπηρεσία της Αποκεντρωμένης Διοίκησης που είναι αρμόδια στο να χορηγήσει τις απαραίτητες άδειες εγκατάστασης και λειτουργίας των σταθμών.

Πίνακας 2: Τιμές αναφοράς σταθμών (Υπουργική Απόφαση, 2021)

α/α	Κατηγορία	T.A. (€/MWh)
1	Σταθμοί που αξιοποιούν αέρια εκλυόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής και εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και βιοαέριο που προέρχεται από την αναερόβια χώνευση του βιοαποδομήσιμου κλάσματος αποβλήτων και την οργανική ιλύ/λάσπη βιολογικών καθαρισμών, με εγκατεστημένη ισχύ <2MW	90% της T.A. της κατηγορίας σταθμών «Αέρια εκλυόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής και εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και βιοαέριο που προέρχεται από την αναερόβια χώνευση του βιοαποδομήσιμου κλάσματος αποβλήτων και την οργανική ιλύ/λάσπη βιολογικών καθαρισμών και αξιοποιούνται από σταθμούς με εγκατεστημένη ισχύ <2MW»
2	Σταθμοί που αξιοποιούν αέρια εκλυόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής και εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και βιοαέριο που προέρχεται από την αναερόβια χώνευση του βιοαποδομήσιμου κλάσματος αποβλήτων και την οργανική ιλύ/λάσπη βιολογικών καθαρισμών, με εγκατεστημένη ισχύ >2MW	90% της T.A. της κατηγορίας σταθμών «Αέρια εκλυόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής και εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και βιοαέριο που προέρχεται από την αναερόβια χώνευση του βιοαποδομήσιμου κλάσματος αποβλήτων και την οργανική ιλύ/λάσπη βιολογικών καθαρισμών και αξιοποιούνται από σταθμούς με εγκατεστημένη ισχύ >2 MW»

Επιπλέον, οι κάτοχοι σταθμών όπως περιγράφηκαν παραπάνω, θα πρέπει να ανανεώσουν τη Βεβαίωση ή τη Βεβαίωση Ειδικών Έργων ή την Άδεια Παραγωγής, κατά τα οριζόμενα στην παρ. 3 του άρθρου 18 της υπό στοιχεία ΥΠΕΝ/ΔΑΠΕΕΚ/114746/4230/30.11.2020 απόφασης (Β' 5291). Στη συνέχεια θα πρέπει να ληφθούν οι σχετικές άδειες και εγκρίσεις (περιβαλλοντική αδειοδότηση, άδεια εγκατάστασης, άδεια λειτουργίας κ.λπ.) που απαιτούνται. Επιπροσθέτως, οι κάτοχοι των προαναφερθέντων σταθμών πρέπει να εγκαταστήσουν τον κατάλληλο εξοπλισμό καθορίζοντας ταυτόχρονα οποιαδήποτε υποχρέωση προκύψει από την λειτουργία των σταθμών τους στην εγχώρια αγορά ηλεκτρικής ενέργειας, σύμφωνα πάντα με τους Κώδικες Διαχείρισης του Συστήματος, Διαχείρισης του Δικτύου Διανομής, Αγορών και τα εν ισχύ Εγχειρίδιά τους. Τέλος, ο εκάστοτε διαχειριστής, με στόχο την έκδοση της Οριστικής Προσφοράς Σύνδεσης, θέτει στους κατόχους των σταθμών που πρόκειται να εισέλθουν σε καθεστώς ριζικής ανανέωσης του εξοπλισμού τους, τεχνικούς περιορισμούς όσον αφορά τη συμβολή των σταθμών αυτών στη στάθμη βραχυκύκλωσης, με σκοπό να μην είναι υπέρμετρη και δυσανάλογη με την ισχύ του σταθμού.

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Τρόποι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε ιλύ βιολογικού καθαρισμού

Η συγκέντρωση των προς εξέταση δειγμάτων σε βαρέα μέταλλα είναι πολύ μικρή. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη και σκόπιμη η εύρεση των καταλληλότερων μεθόδων, που θα πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές όπως αυτές των χαμηλών ορίων ανίχνευσης και της υψηλής ευαισθησία τους, έτσι ώστε να ανιχνευτούν και να προσδιοριστούν οι τόσο μικρές συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιούνται: οι οπτικές φασματομετρικές τεχνικές και η φασματομετρία ατομικών μαζών, στις οποίες συγκαταλέγονται:

- ✓ Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectrometry).
- ✓ Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (AES, Atomic Emission Spectrometry).

- ✓ Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού (AFS, Atomic Fluorescence Spectrometry).
- ✓ Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence)
- ✓ Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).
- ✓ Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικού Πλάσματος (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

4.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectrometry)

Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS), κάθε άτομο του μετάλλου αποτελείται α) από έναν πυρήνα και β) έναν αριθμό ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα σε στοιβάδες. Συχνά συναντάται ο όρος της βασικής κατάστασης, που στην ουσία αποτελεί την πιο σταθερή κατάσταση των ατόμων για την οποία απαιτείται η μικρότερη δυνατή ενέργεια. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια με την κατάλληλη προσπίπτουσα εξωτερική ακτινοβολία, μπορούν να μεταβούν σε ανώτερες ενεργειακά στοιβάδες, γεγονός που συνοδεύεται από απορρόφηση ενέργειας. Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την μετάβαση από μια στοιβάδα σε μια ανώτερη είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μετάλλου, και είναι χαρακτηριστική για κάθε μέταλλο. Έτσι, τα μέταλλα θα εισέλθουν σε μια νέα κατάσταση, γνωστή ως διεγερμένη, η οποία χαρακτηρίζεται από αστάθεια. Τα άτομα με στόχο να μεταβούν στη βασική κατάσταση, αποβάλλουν την απορροφούμενη ενέργεια.

Η πυρόλυση ή αλλιώς καύση της οργανικής ύλης λαμβάνει χώρα με στόχο την απελευθέρωση των ιχνοστοιχείων των βιολογικών υγρών που είναι ενωμένα με πρωτεΐνες. Στη συνέχεια, με χρήση έξτρα θερμικής ενέργειας τα μόρια του μετάλλου μετατρέπονται σε άτομα (ατομοποίηση), απορροφώντας την προσπίπτουσα ειδική ακτινοβολία και έτσι μεταπηδούν σε ανώτερη ενεργειακή στοιβάδα. Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων μετράται στην ουσία η ακτινοβολία που απορροφήθηκε, βάσει του νόμου Lambert-Beer με μικρή τροποποίηση όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6 της παρούσας εργασίας.

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα με στόχο να προσδιορίσει τα ιχνοστοιχεία. Στη Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης, τα όρια ανίχνευσης σχετίζονται με τον τύπο του ατομοποιητή που θα χρησιμοποιηθεί καθώς και με το χημικό υπόβαθρο του εκάστοτε δείγματος. Αναφορικά με την τεχνική που χρησιμοποιείται στα στάδια της ατομοποίησης, η AAS διακρίνεται σε:

- ✓ Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame-AAS = FAAS).
- ✓ Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Graphite-Furnace-AAS = GFAAS).
- ✓ Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού (Cold Vapor-AAS = CVAAS) για τον Hg (Αυτό συμβαίνει γιατί ο υδράργυρος είναι το μοναδικό μέταλλο που παρουσιάζει τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου η οποία είναι 0,16 Pa και οι ατμοί του παρουσιάζουν σταθερότητα και ανάγονται στην μεταλλική μορφή (CV-AAS) με την κάθε μία να διαφέρει ως προς το μέγεθος της ευαισθησίας της και το είδος των παρεμποδίσεων (Γούλας, 2011).

4.2 Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (AES, Atomic Emission Spectrometry)

Η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής είναι μια τεχνική που στηρίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα ή ιόντα και στην αποτύπωση αυτής της ακτινοβολίας με τη μορφή φασματικών γραμμών συγκεκριμένου μήκους κύματος που διαφέρει ως προς την ένταση. Η συγκεκριμένη αποτύπωση των ενεργειακών μεταβολών μαζί με μια αναλυτική αποτίμηση είναι το πεδίο της Ατομικής Φασματοσκοπίας της οποίας υποκατηγορία είναι και η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (Γούλας, 2011).

Πιο αναλυτικά, στη φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES) μια αντιπροσωπευτική ποσότητα του δείγματος εισάγεται σε μια πηγή ψεκασμού-διέγερσης όπου μετατρέπεται σε ατομικούς ατμούς της αναλυόμενης ουσίας σε διεγερμένη κατάσταση. Καθώς η διεγερμένη κατάσταση είναι βραχύβια, τα διεγερμένα άτομα επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση μετά από πολύ σύντομη διάρκεια ζωής (συνήθως 10^{-6} έως 10^{-9} δευτερόλεπτα). Αυτό συνοδεύεται από την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, συνήθως με τη μορφή φωτός στην περιοχή UV-VIS. Αυτή η ακτινοβολία είναι χαρακτηριστική των συστατικών του δείγματος. Οι επιστήμονες έχουν στη διάθεσή τους αρκετούς τρόπους να εφαρμόσουν τη Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής-AES και καθένας από αυτούς τους τρόπους έχει πολλές παραλλαγές (Skoog, Holler&Crouch, 2017).

Η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής-AES της φλόγας, ή τη φωτομετρία φλόγας, όπως συνήθως αποκαλείται, είναι μια απλή, γρήγορη και φθηνή μέθοδος για τη συνήθη ανάλυση μετάλλων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών όπως, νάτριο, κάλιο, λίθιο, ασβέστιο και βάριο σε περιβαλλοντικά, κλινικά και βιολογικά δείγματα, ιδιαίτερα σε βιολογικά υγρά. Στη φωτομετρία φλόγας χρησιμοποιείται φυσικό αέριο και φλόγα αέρα για τον ψεκασμό και τη διέγερση της αναλυόμενης ουσίας. Καθώς η θερμοκρασία της φλόγας δεν είναι αρκετά υψηλή, η τεχνική είναι αρκετά περιοριστική. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά μόνο για την ανίχνευση μετάλλων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Ο περιορισμός της φλόγας ως πηγής ψεκασμού-διέγερσης οδήγησε στην ανάπτυξη πηγών υψηλής θερμοκρασίας για φασματομετρία ατομικών εκπομπών. Ιστορικά, η φασματομετρία εκπομπής φλόγας (FES) ακολουθήθηκε από φασματομετρία εκπομπής με βάση το ηλεκτρικό τόξο και τον ηλεκτρικό σπινθήρα ως πηγή ψεκασμού-διέγερσης. Αυτές οι τεχνικές θεωρούνται καλύτερες από φασματομετρία εκπομπής φλόγας-FES καθώς επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό ενός αριθμού στοιχείων. Ωστόσο, δεν ήταν κατάλληλες για τη μέτρηση των αναλυτών σε διάλυμα και περιέχουν πολύ πολύπλοκα φάσματα. Στις μέρες μας, οι επαγωγικά συζευγμένες πηγές πλάσματος και μικροκυμάτων πλάσματος υψηλής συχνότητας χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλα τα μεγάλα αναλυτικά εργαστήρια. Η φασματομετρία ατομικών εκπομπών έχει αναδειχθεί ως μια επιτυχημένη τεχνική για αναλύσεις πολλαπλών στοιχείων (Skoog, Holler&Crouch, 2017).

4.3 Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού (AFS, Atomic Fluorescence Spectrometry)

Η φασματομετρία ατομικού φθορισμού είναι η αναλυτική μέθοδος που βασίζεται στην οπτική εκπομπή από άτομα αέριας φάσης που έχουν διεγερθεί σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας με απορρόφηση ακτινοβολίας. Υιοθετεί πτυχές τόσο της απορρόφησης όσο και της εκπομπής ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, στη φασματομετρία ατομικού φθορισμού

η προς ανάλυση ουσία εισέρχεται σε μια δεξαμενή ατόμου που θα μπορούσε να είναι φλόγα, πλάσμα, εκκένωση λάμπης ή κλίβανος και διεγείρεται εστιάζοντας μια δέσμη μονοχρωματικής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μια κατάλληλη πρωτογενή πηγή. Η πηγή ακτινοβολίας μπορεί να είναι συνεχούς τύπου όπως λάμπα xenon ή πηγή γραμμής. Ο λαμπτήρας κοίλου καθόδου (HCL), ο λαμπτήρας εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDL) ή ένα συντονισμένο λέιζερ είναι οι κοινώς χρησιμοποιούμενες πηγές γραμμής. Η προσοχή εδώ δεν εστιάζεται στην ποσότητα του φωτός που απορροφάται στη διαδικασία, αλλά στην εκπομπή φθορισμού που προκύπτει από τη χαλάρωση των διεγερμένων ατόμων. Η μέτρηση του ατομικού φθορισμού λαμβάνει χώρα σε κατεύθυνση κάθετη προς την κατεύθυνση της διεγερτικής ακτινοβολίας. Η εκπομπή φθορισμού μπορεί να είναι του ίδιου μήκους κύματος, δηλαδή, φθορισμού συντονισμού ή διαφορετικού μήκους κύματος λόγω άλλων μηχανισμών φθορισμού. Έκαστο στοιχείο έχει ένα μοναδικό ατομικό φάσμα φθορισμού. Η θέση του σήματος εκπομπής φθορισμού υποδεικνύει την ταυτότητα της αναλυόμενης ουσίας ενώ η ένταση είναι ένα μέτρο της συγκέντρωσής της. Η ένταση του «φθορισμού» αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ατόμου στη φλόγα, παρέχοντας τη βάση για τον ποσοτικό προσδιορισμό του (Skoog, Holler&Crouch, 2017).

Η φασματομετρία ατομικού φθορισμού αφορά τη μέτρηση της εκπομπής φθορισμού των ατομικών ειδών που έχουν διεγερθεί με τη βοήθεια κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αυτό με τη σειρά του απαιτεί τα άτομα της αναλυόμενης ουσίας να βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Έτσι, στην ανάλυση ατομικού φθορισμού των δειγμάτων τα άτομα της αναλυόμενης ουσίας πρέπει να εξατμιστούν σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Κάτι τέτοιο λαμβάνει χώρα με τη χρήση ενός σωλήνα θερμότητας, φλόγας ή φούρνου γραφίτη. Μόλις δημιουργηθούν τα άτομα, ένας κοίλος καθοδικός λαμπτήρας ή ένα συντονισμένο λέιζερ παρέχει συνήθως τη μονοχρωματική ακτινοβολία για συντονισμένη διέγερση για την προώθηση των ατόμων σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας. Έτσι, στη φασματομετρία ατομικού φθορισμού η αναλυόμενη ουσία εισάγεται σε μια δεξαμενή (φλόγα, κλίβανος, κ.λπ.) και διεγείρεται απορροφώντας τη μονοχρωματική ακτινοβολία που εκπέμπεται από μια πρωτογενή πηγή. Η ατομική ακτινοβολία φθορισμού που εκπέμπεται από τα διεγερμένα άτομα διασκορπίζεται καταλλήλως και ανιχνεύεται, όπως στην περίπτωση οργάνων φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής και αποστέλλεται σε κατάλληλη συσκευή ανάγνωσης. Το φασματόμετρο ατομικού φθορισμού αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά συστατικά: α) την πηγή ακτινοβολίας, β) την δεξαμενή ατόμου, γ) το μονοχρωμάτορα, δ) το σύστημα ανίχνευσης και ε) τη συσκευή ανάγνωσης. Ο εξοπλισμός δεν διαφέρει με τον εξοπλισμό της ατομικής απορρόφησης, με τη διαφορά ότι ο ανιχνευτής βρίσκεται σε θέση κάθετη σε αυτήν της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Skoog, Holler&Crouch, 2017).

4.4 Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence)

Επίσης, μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων και ιχνοστοιχείων σε νερό είναι η φθορισμομετρία XRF X-ray Fluorescence.

Ο φθορισμός ακτίνων X (XRF) αποτελεί ένα ισχυρό ποσοτικό και ποιοτικό αναλυτικό εργαλείο για στοιχειακή ανάλυση υλικών. Η ανάλυση XRF χρησιμοποιείται εκτενώς σε πολλούς κλάδους. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται από ακρίβεια, ευκολία ενώ το γεγονός πως απαιτεί μικρό χρόνο για την προετοιμασία του δείγματος την καθιστά αρκετά ισχυρή μέθοδο. Όταν τα στοιχεία ενός δείγματος εκτίθενται σε μια πηγή υψηλής έντασης ακτίνων

X, θα εκπέμπονται φθορίζουσες ακτίνες X από το δείγμα σε ενεργειακά επίπεδα μοναδικά για αυτά τα στοιχεία. Ο βασικός τρόπος λειτουργίας αποτελείται από α) μια πηγή, β) ένα δείγμα και γ) ένα σύστημα ανίχνευσης. Η πηγή ακτινοβολεί το δείγμα και ένας ανιχνευτής μετρά την ακτινοβολία φθορισμού που εκπέμπεται από το δείγμα. Εναλλακτική λύση είναι μια ραδιενεργή πηγή. Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι οργάνων XRF: Φθορισμός ακτίνων X με διασπορά ενέργειας (EDXRF) και φθορισμός ακτίνων X διασποράς ενέργειας (WDXRF) (Skoog, Holler&Crouch, 2017).

Τα κυριότερα θετικά που προκύπτουν εφαρμόζοντας την εν λόγω μέθοδο είναι ότι αποτελεί μια μη καταστροφική μέθοδο πολυστοιχειακής ανάλυσης ($Z= 14-92$), με χαρακτηριστική άνεση στην προετοιμασία των δειγμάτων, χαμηλά όρια ανίχνευσης (ppb), μικρό χρόνο μέτρησης (δεκάδες δευτερόλεπτα-sec) καθώς και μικρό κόστος ανάλυσης (Γούλας, 2011).

4.5 Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Μειονέκτημα των ατομικών φασματοσκοπικών μεθόδων είναι ότι οι μέθοδοι αυτές αδυνατούν να προσδιορίσουν ταυτόχρονα πολλά ιχνοστοιχεία. Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) έδωσε λύση στο συγκεκριμένο εμπόδιο. Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP – MS) είναι η σύζευξη δύο καταρτισμένων τεχνικών. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια πολύ καλή πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματομετρία μάζας (Inorganic Mass Spectrometry). Χάρη στην αρκετά μεγάλη παρεχόμενη θερμοκρασία, διασπά τις ενώσεις του δείγματος στα άτομα τους, προσφέροντας ιονισμό στην πλειονότητα των στοιχείων. Με άλλα λόγια σχεδόν όλα τα στοιχεία προσδιορίζονται με την τεχνική ICP – MS. Επιπλέον, χαρακτηριστικό της τεχνικής αυτής αποτελούν τα υψηλά όρια ανίχνευσης (0,01 – 1 ng/ml), γεγονός που την καθιστά αρκετά ανταγωνιστική

Το ICP – MS αποτελείται από:

- ✓ Το σύστημα εισαγωγής δείγματος
- ✓ Η πηγή ιόντων ICP
- ✓ Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων
- ✓ Σύστημα κενού
- ✓ Ο αναλυτής μάζας
- ✓ Ο ανιχνευτής των ιόντων
- ✓ Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με την βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.

Προκειμένου να αναλυθεί ένα δείγμα λαμβάνει χώρα η σάρωση του φάσματός του. Ο χρόνος που απαιτείται για να ληφθεί όλο το φάσμα είναι πέντε λεπτά, καταναλώνοντας μόνο 5 ml. Η ποσοτική ανάλυση με τη χρήση της τεχνικής ICP – MS πραγματοποιείται στηριζόμενοι στην καμπύλη αναφοράς από πρότυπα με γνωστή συγκέντρωση. Αξίζει να τονιστεί πως είναι δυνατή η ποσοτική ανάλυση μέχρι και 36 στοιχείων υψηλής ακρίβειας της τάξης του $\pm 1-2\%$. Επιπλέον, η τεχνική της ισοτοπικής αραίωσης ενδέχεται να ενισχύσει πιο πολύ την ακρίβεια μέτρησης της ICP – MS. Η εν λόγω τεχνική στηρίζεται στον προσδιορισμό της απόκλισης δύο ισοτόπων του ίδιου στοιχείου. Έτσι, το προς εξέταση δείγμα «εμπλουτίζεται» με διάλυμα γνωστής ποσότητας και στη συνέχεια μετριέται κατά πόσο μεταβάλλεται ο λόγος των κορυφών των δυο ισοτόπων πριν και

μετά την αραίωση. Τα πλεονεκτήματα της προαναφερθείσας τεχνικής είναι η υψηλή της ακρίβεια της τάξεως του 0,5- 1% και η μη χρήση δειγμάτων αναφοράς (Γούλας, 2011).

4.6 Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικού Πλάσματος (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

Η επαγωγικά συζευγμένη φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής επαγωγικού πλάσματος (ICP/OES) αποτελεί ένα πανίσχυρο στις μέρες μας μέσο που προσδιορίζει βαρέα μέταλλα. Μέσω αυτής της τεχνικής, τα υγρά δείγματα εγχέονται σε πλάσμα αργού που προκαλείται από ραδιοσυχνότητες (RF) χρησιμοποιώντας μια ποικιλία τεχνικών εισαγωγής νεφελοποιητών ή δειγμάτων. Η ομίχλη δείγματος που φτάνει στο πλάσμα στεγνώνει γρήγορα, εξατμίζεται και ενεργοποιείται μέσω διέγερσης σύγκρουσης σε υψηλή θερμοκρασία. Η ατομική εκπομπή που προέρχεται από το πλάσμα παρατηρείται, συλλέγεται με φακό ή καθρέφτη και απεικονίζεται στη σχισμή εισόδου μιας συσκευής επιλογής μήκους κύματος. Οι μετρήσεις μπορούν να εκτελεστούν οικονομικά αποδοτικά με έναν απλό συνδυασμό μονοχρωματικού/σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή (PMT). Επιπροσθέτως, υπάρχει η δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού εβδομήντα στοιχείων (Ghoshetal., 2013).

Η αρχή της μεθόδου αυτής στηρίζεται στην ενέργεια πλάσματος που δίνεται σε ένα δείγμα ανάλυσης με αποτέλεσμα τα άτομα να διεγείρονται. Όταν τα διεγερμένα άτομα επιστρέφουν στη θέση χαμηλής ενέργειας, οι ακτίνες εκπομπής/φάσματος απελευθερώνονται και μετρώνται οι ακτίνες εκπομπής που αντιστοιχούν στο μήκος κύματος του φωτονίου. Ο τύπος του στοιχείου προσδιορίζεται με βάση τη θέση των ακτίνων φωτονίων και το περιεχόμενο κάθε στοιχείου προσδιορίζεται με βάση την ένταση των ακτίνων. Για τη δημιουργία πλάσματος, αέριο αργό τροφοδοτείται στο πηνίο πυρσού και ηλεκτρικό ρεύμα υψηλής συχνότητας εφαρμόζεται στο πηνίο εργασίας στην άκρη του σωλήνα πυρσού. Το αέριο αργό ιονίζεται και παράγεται πλάσμα και η παραγόμενη ενέργεια χρησιμοποιείται στη διέγερση-εκπομπή του δείγματος. Δείγματα διαλύματος εισάγονται στο πλάσμα μέσω του στενού σωλήνα στο κέντρο του σωλήνα πυρσού

Τα κύρια αναλυτικά πλεονεκτήματα του ICP έναντι άλλων πηγών διέγερσης προέρχονται από την ικανότητά του για αποτελεσματική εξάτμιση, ψεκασμό, διέγερση και ιονισμό για ένα ευρύ φάσμα στοιχείων σε διάφορα δείγματα. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υψηλή θερμοκρασία, 6000–7000 K, στις ζώνες παρατήρησης του ICP. Αυτή η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλότερη από τη μέγιστη θερμοκρασία των κλιβάνων (3300 K). Άλλες πηγές ηλεκτρικής εκκένωσης, όπως τόξα και σπινθήρες εναλλασσόμενου και συνεχούς ρεύματος, έχουν επίσης υψηλές θερμοκρασίες για διέγερση και ιονισμό, αλλά το ICP είναι συνήθως λιγότερο θορυβώδες και μπορεί να χειριστεί καλύτερα δείγματα υγρών. Τα χαρακτηριστικά μιας πηγής ICP είναι : (Ghoshetal., 2013):

- ✓ υψηλή θερμοκρασία (7000–8000 K)
- ✓ υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων (10¹⁴–10¹⁶ cm³)
- ✓ σημαντικός βαθμός ιονισμού για πολλά στοιχεία - ταυτόχρονη ικανότητα πολλαπλών στοιχείων (πάνω από 70 στοιχεία συμπεριλαμβανομένων των P και S)
- ✓ χαμηλή εκπομπή φόντου και σχετικά χαμηλή χημική παρεμβολή
- ✓ υψηλή σταθερότητα που οδηγεί σε εξαιρετική ακρίβεια και ακρίβεια
- ✓ εξαιρετικά όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία (0,1 – 100 ngmL⁻¹)
- ✓ ευρύ γραμμικό δυναμικό εύρος (LDR) (τέσσερις έως έξι τάξεις μεγέθους)
- ✓ οικονομικές αναλύσεις.

Στην φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικού Πλάσματος, το δείγμα έχει τη μορφή ρεύματος υγρού δείγματος. Μέσα στο όργανο, το υγρό μετατρέπεται σε αεροζόλ μέσω μιας διαδικασίας γνωστής ως νεφελοποίησης. Στη συνέχεια, το αεροζόλ δείγματος μεταφέρεται στο πλάσμα όπου διαλύεται, εξατμίζεται, ψεκάζεται και διεγείρεται και/ή ιονίζεται από το πλάσμα. Τα διεγερμένα άτομα και τα ιόντα εκπέμπουν τη χαρακτηριστική τους ακτινοβολία, η οποία συλλέγεται από μια συσκευή που ταξινομεί την ακτινοβολία κατά μήκος κύματος. Η ακτινοβολία ανιχνεύεται και μετατρέπεται σε ηλεκτρονικά σήματα που μετατρέπονται σε πληροφορίες συγκέντρωσης για τον αναλυτή. Μόλις ολοκληρωθεί η ανάλυση των δειγμάτων, τα αποτελέσματα μπορούν να καταγραφούν.

Η φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικού Πλάσματος (ICP-OES) είναι μια ελκυστική τεχνική που οδήγησε πολλούς αναλυτές να αναρωτηθούν εάν είναι πιο συνετό να αγοράσουν ένα ICP-OES ή να παραμείνουν με την αξιόπιστη τεχνική ατομικής απορρόφησης (AAS) και μια από τις εξελιγμένες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται σήμερα από πολλές βιομηχανίες. Έχοντας τον τεράστιο αριθμό εφαρμογών στην ανάλυση των δειγμάτων αποτελεί επιλογή πολλών αναλυτών. Η πολυστοιχειακή ανάλυση του νερού είναι μία από τις κύριες εφαρμογές για επαγωγική σύζευξη φασματοσκοπίας οπτικής εκπομπής πλάσματος (ICP-OES), που περιγράφει την ανάλυση μετάλλων και ιχνοστοιχείων στο πόσιμο νερό όσον αφορά την ευαισθησία, την ακρίβεια και την αξιοπιστία. Η σύγχρονη μέθοδος ICP-OES μπορεί με επιτυχία να χρησιμοποιηθεί πλήρως για την αξιολόγηση του περιεχομένου και τη λεπτομέρεια του προφίλ πολλών ιχνοστοιχείων. Οι συγκεντρώσεις στοιχείων σε βιολογικό υλικό που λαμβάνονται με τον τρόπο αυτό χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των αναλύσεων σε περιπτώσεις υποψίας δηλητηρίασης από οργανικές ενώσεις. Η μέθοδος ICP-OES, όπως και άλλες μέθοδοι, έχει ορισμένους περιορισμούς. Η φασματομετρία οπτικών εκπομπών ICP έχει πλέον υψηλή βαθμολογία ως τεχνική ανάλυσης πολλαπλών χρήσεων. Θεωρείται ως η τεχνική περιβαλλοντικής μέτρησης, μαζί με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης και τη φασματομετρία μάζας ICP, και η χρήση της αναμένεται να επεκταθεί ακόμη περισσότερο στο μέλλον (Ghoshetal., 2013).

4.7 Χημική διαδοχική εκχύλιση τριών σταδίων

Αξίζει μια σύντομη περιγραφή σε μια από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών μορφών βαρέων μετάλλων σε περιβαλλοντικά δείγματα (ιζήματα, εδάφη και λυματολάσπη). Αυτή η μέθοδος είναι γνωστή και ως διαδικασία χημικής διαδοχικής εκχύλισης τριών σταδίων, όπως προτείνεται από το Κοινοτικό Γραφείο Αναφοράς (BCR), Πρόγραμμα προτύπων, μετρήσεων και δοκιμών (Alvarezetal., 2002). Αυτή η διαδικασία προέκυψε ως αποτέλεσμα της τροποποίησης της μεθόδου Tessier (Tessier, Campbell&Bisson, 1979). Η διαδικασία χημικής διαδοχικής εκχύλισης τριών σταδίων επιτρέπει τον προσδιορισμό των συστατικών της λάσπης στα οποία συνδέονται συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα και επιτρέπει μια λεπτομερή αξιολόγηση της ικανότητας αυτών των στοιχείων να μεταναστεύσουν από τη λάσπη στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα και τέλος στα φυτά (Karwowska&Dąbrowska, 2017). Με άλλα λόγια, αυτή η μέθοδος παρέχει τα λεπτομερή δεδομένα που είναι απαραίτητα για μια εκτίμηση οικολογικού κινδύνου (Zhang, Wang&Wang, 2017).

Η αναγνώριση των χημικών μορφών των βαρέων μετάλλων στη λυματολάσπη είναι ένα κρίσιμο στοιχείο της εκτίμησης του οικολογικού κινδύνου. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι δείκτες, οι λεγόμενοι Μέθοδοι Εκτίμησης Οικολογικού Κινδύνου (Ecological Risk Assessment Methods). Οι εν λόγω δείκτες περιλαμβάνουν τον δυνητικό οικολογικό παράγοντα κινδύνου (ER), τον δείκτη κινδύνου (RI) (Hakanson, 1980), τον Κώδικα Εκτίμησης Κινδύνου (RAC) (Perinetal., 1985), τον Ατομικό Συντελεστή Ρύπανσης (ICF) και τον Παγκόσμιο Δείκτη Κινδύνου (GRI) (Zhaoetal., 2012). Μέχρι στιγμής, έχουν γίνει μόνο λίγες μελέτες σχετικά με την αναγνώριση των χημικών μορφών βαρέων μετάλλων στην ύλη λυμάτων σε διαφορετικά στάδια της επεξεργασίας της (Tytla, 2019).

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Δειγματοληψία λάσπης

5.1 Η συλλογή του δείγματος

Αρχικά λαμβάνεται ένα δείγμα που πληροί τις απαιτήσεις του προγράμματος δειγματοληψίας και διαχειρίζεται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να μην αλλοιωθεί ή μολυνθεί ή διακυβευτεί πριν από την ανάλυσή του. Ο εκάστοτε υπεύθυνος αυτής της δειγματοληψίας πρέπει να βεβαιωθεί ότι όλος ο εξοπλισμός δειγματοληψίας είναι καθαρός και διασφαλισμένος για την ποιότητα πριν από τη χρήση. Απαραίτητη θεωρείται η χρήση δοχείων των δειγμάτων που είναι καθαρά και χωρίς ρύπους και έτσι όλα τα μπουκάλια που θα χρησιμοποιηθούν για δειγματοληψία οργανικής ανάλυσης πρέπει να προετοιμαστούν, να ψηθούν στους 450°C. Τα δοχεία δειγμάτων γεμίζονται απουσία προέκλυσης με δείγμα. Η προέκλυση έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια οποιουδήποτε προ-προστιθέμενου συντηρητικού και μερικές φορές μπορεί να επηρεάσει πολύ τα αποτελέσματα όταν ορισμένα συστατικά προσκολλώνται στις πλευρές του δοχείου.

Ανάλογα με τους προσδιορισμούς που πρέπει να γίνουν, απαιτείται το γέμισμα του δοχείου.

Εάν ένα μπουκάλι περιέχει ήδη συντηρητικό (νιτρικό οξύ), πρέπει να μην γεμίσει υπερβολικά, καθώς το συντηρητικό μπορεί να χαθεί ή να αραιωθεί. Εκτός από τη δειγματοληψία για ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων, κρίνεται απαραίτητη η ύπαρξη εναέριο χώρο ισοδύναμο με περίπου 1% του όγκου του δοχείου έτσι ώστε να επιτραπεί η θερμική διαστολή κατά τη διάρκεια της αποστολής. Ιδιαίτερες προφυλάξεις είναι απαραίτητες για δείγματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις και ιχνοστοιχεία. Επειδή πολλά συστατικά μπορεί να υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μικρογραμμάρια ή νανογραμμάρια ανά λίτρο), μπορεί να χαθούν ολικά ή εν μέρει ή να μολυνθούν εύκολα όταν δεν ακολουθούνται οι κατάλληλες διαδικασίες δειγματοληψίας και συντήρησης (WEF, 2005).

Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα είναι η παρουσία αιωρούμενης ύλης ή θολότητας, η μέθοδος που επιλέχθηκε για την αφαίρεση ενός δείγματος από το δοχείο του και οι φυσικές και χημικές αλλαγές που προκαλούνται από την αποθήκευση ή τον αερισμό. Οι λεπτομερείς διαδικασίες είναι απαραίτητες κατά την επεξεργασία (ανάμιξη, κοσκίνισμα, φιλτράρισμα) δειγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν για ίχνη συστατικών, ιδιαίτερα μέταλλα και οργανικές ενώσεις. Ορισμένοι προσδιορισμοί μπορούν να ακυρωθούν λόγω μόλυνσης κατά την επεξεργασία. Κάθε δείγμα πρέπει να αντιμετωπίζεται ξεχωριστά σε σχέση με τις ουσίες που πρόκειται να προσδιοριστούν, την ποσότητα και τη φύση της παρούσας θολότητας και άλλες συνθήκες που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα. Έτσι, απαιτείται προσεκτική εξέταση της τεχνικής για τη συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος και ορισμός του σχεδίου δειγματοληψίας. Για τα μέταλλα είναι συχνά σκόπιμο να συλλέγεται τόσο ένα φιλτραρισμένο όσο και ένα μη φιλτραρισμένο δείγμα για να γίνει διάκριση μεταξύ συνολικών και διαλυμένων μετάλλων που υπάρχουν. Πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη ότι ορισμένα μέταλλα μπορεί να απορροφηθούν εν μέρει στα φίλτρα. Προηγουμένως, πρέπει να υπάρχει η βεβαίωση ότι το δείγμα είναι αντιπροσωπευτικό της παροχής, λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο του σωλήνα που πρέπει να ξεπλυθεί και την ταχύτητα ροής.

Εάν ο όγκος του συστήματος διανομής δεν είναι διαθέσιμος, πρέπει να γίνει πλύση με τη βρύση τελειώς ανοιχτή για τουλάχιστον 2 έως 3 λεπτά πριν από τη δειγματοληψία. Μια εξαίρεση σε αυτές τις οδηγίες, δηλαδή η συλλογή ενός δείγματος πρώτης λήψης, είναι όταν επιθυμούνται πληροφορίες για περιοχές μειωμένης ή περιορισμένης ροής ή όταν συλλέγονται δείγματα για μόλυβδο στο πόσιμο νερό. Αν και τα πρωτόκολλα άντλησης φρέατος εξαρτώνται από τους στόχους μιας έρευνας και άλλους παράγοντες, όπως τα χαρακτηριστικά του φρέατος και ο διαθέσιμος εξοπλισμός, ένας γενικός κανόνας είναι να συλλέγονται δείγματα από φρεάτια μόνο αφού το φρεάτιο καθαριστεί επαρκώς προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το δείγμα αντιπροσωπεύει τα υπόγεια ύδατα. Ο καθαρισμός του λιμνάζοντος νερού είναι κρίσιμος. Μερικές φορές θα είναι απαραίτητο να αντλείται με καθορισμένο ρυθμό για να επιτευχθεί μια χαρακτηριστική απόσυρση, εάν αυτό καθορίζει τις ζώνες από τις οποίες τροφοδοτείται το φρεάτιο.

Χρησιμοποιώντας μεθόδους με ελάχιστη άντληση, οι όγκοι καθαρισμού μπορούν να μειωθούν σημαντικά. Όταν συλλέγονται δείγματα από ποτάμι ή ρέμα, τα αποτελέσματα που παρατηρούνται μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με το βάθος, τη ροή του ρέματος και την απόσταση από κάθε ακτή. Η επιλογή του αριθμού και της κατανομής των τοποθεσιών στις οποίες πρέπει να συλλεχθούν τα δείγματα εξαρτάται από τους στόχους της μελέτης, τα χαρακτηριστικά ροής, τον διαθέσιμο εξοπλισμό και άλλους παράγοντες. Εάν μπορεί

να συλλεχθεί μόνο ένα δείγμα, τότε η λήψη πρέπει να γίνει στη μέση του κύριου καναλιού του ρεύματος και στο μέσο βάθος. Τα ποτάμια, τα ρέματα, οι λίμνες και οι ταμιευτήρες υπόκεινται σε σημαντικές διακυμάνσεις από συνήθεις αιτίες, όπως η εποχιακή στρωματοποίηση, οι ημερήσιες διακυμάνσεις, οι βροχοπτώσεις, η απορροή και ο άνεμος. Η επιλογή της τοποθεσίας, του βάθους και της συχνότητας δειγματοληψίας πραγματοποιείται ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες και το σκοπό της έρευνας. Οι γενικοί κανόνες ασφαλείας περιλαμβάνουν (WEF, 2005):

- ✓ Αποφυγή περιοχών με υπερβολικές αναταράξεις λόγω πιθανής απώλειας πτητικών συστατικών και πιθανής παρουσίας τοξικών ατμών πυκνότερων από τον αέρα.
- ✓ Αποφυγή δειγματοληψίας στα φράγματα. Γενικά, προτείνεται η συλλογή δειγμάτων κάτω από την επιφάνεια σε περιοχές ηρεμίας και άνοιγμα του δοχείου δειγματοληψίας κάτω από την επιφάνεια με το στόμιο στραμμένο προς το ρεύμα για να αποφευχθεί η συλλογή αφρού. Στη συνέχεια ακολουθεί η συλλογή νερού στην επιφάνεια.

Επειδή τα συστατικά του δείγματος μπορεί να είναι τοξικά, πρέπει να ληφθούν επαρκείς προφυλάξεις κατά τη δειγματοληψία και το χειρισμό του δείγματος. Οι τοξικές ουσίες μπορούν να εισέλθουν μέσω του δέρματος και των ματιών και, στην περίπτωση των ατμών, επίσης μέσω των πνευμόνων. Η κατάποση μπορεί να συμβεί μέσω άμεσης επαφής τοξικών υλικών με τρόφιμα ή με προσρόφηση ατμών στα τρόφιμα. Οι προφυλάξεις μπορεί να περιορίζονται στη χρήση γαντιών ή μπορεί να περιλαμβάνουν φόρμες, ποδιές ή άλλο προστατευτικό ρουχισμό. Συχνά, ο βαθμός προστασίας που παρέχεται από τα χημικά προστατευτικά ρούχα είναι συγκεκριμένος για διαφορετικούς κατασκευαστές και τα μοντέλα προϊόντων τους. Επιπλέον, λοιπόν ζητήματα ασφάλειας περιλαμβάνουν (WEF, 2005):

- ✓ Βεβαιότητα ότι τα επιλεγμένα ρούχα θα προσφέρουν επαρκή προστασία.
- ✓ Επιτακτική χρήση προστατευτικών για τα μάτια
- ✓ Όταν μπορεί να υπάρχουν τοξικοί ατμοί, η δειγματοληψία θα πρέπει να λαμβάνει χώρα μόνο σε καλά αεριζόμενους χώρους ή με τη χρήση κατάλληλου αναπνευστήρα ή αυτόνομη αναπνευστική συσκευή.
- ✓ Άνοιγμα των δοχείων των δειγμάτων σε απαγωγέα καπνού.
- ✓ Κοντά σε δείγματα επιβάλλεται η απουσία φαγητού
- ✓ Ασφάλεια κατά τη συλλογή των δειγμάτων για αποφυγή πιθανών ατυχημάτων
- ✓ Επισήμανση και καταγραφή οποιουδήποτε δείγματος είναι γνωστό ή ύποπτο ότι είναι επικίνδυνο λόγω τοξικότητας ή οξειδωτικών χημικών ουσιών, έτσι ώστε να λαμβάνονται οι κατάλληλες προφυλάξεις κατά το χειρισμό, την αποθήκευση και την απόρριψή του.

Διακρίνονται οι παρακάτω τύποι δειγμάτων (WEF, 2005):

1. Δείγματα αρπαγής:

Τα δείγματα αρπαγής είναι μεμονωμένα δείγματα που συλλέγονται σε ένα συγκεκριμένο σημείο σε μια τοποθεσία για σύντομο χρονικό διάστημα (συνήθως δευτερόλεπτα ή λεπτά). Έτσι, αντιπροσωπεύουν ένα «στιγμιότυπο» τόσο στο χώρο όσο και στο χρόνο μιας περιοχής δειγματοληψίας. Τα δείγματα αυτά συλλέγονται σε ένα προκαθορισμένο τμήμα ή σε ολόκληρο το βάθος μιας στήλης νερού, σε μια επιλεγμένη τοποθεσία και ώρα σε ένα δεδομένο σώμα νερού. Παραδείγματα είναι τα προστατευμένα υπόγεια ύδατα, τα αποθέματα νερού που υποβάλλονται σε συμβατική επεξεργασία, ορισμένα καλά αναμειγμένα επιφανειακά ύδατα, αλλά σπάνια, τα ρεύματα λυμάτων, τα ποτάμια, οι μεγάλες λίμνες, οι ακτές, οι εκβολές ποταμών και τα νέφη των υπόγειων υδάτων. Όταν η

σύνθεση της πηγής ποικίλλει ως προς το χώρο (δηλαδή, από τοποθεσία σε τοποθεσία) και όχι ως προς το χρόνο, η συλλογή δειγμάτων πρέπει να γίνεται από κατάλληλες τοποθεσίες που θα ικανοποιήσουν τους στόχους της μελέτης (για παράδειγμα, ανάντη και κατόντη από μια σημειακή πηγή κ.λπ.). Οι ίδιες αρχές ισχύουν για τη δειγματοληψία ιλύος λυμάτων.

2. Σύνθετα δείγματα:

Τα σύνθετα δείγματα θα πρέπει να παρέχουν μια πιο αντιπροσωπευτική δειγματοληψία ετερογενών μητρών στις οποίες η συγκέντρωση των αναλυτών που ενδιαφέρουν μπορεί να ποικίλλει σε σύντομες χρονικές περιόδους ή/και χώρο. Τα σύνθετα δείγματα μπορούν να ληφθούν συνδυάζοντας τμήματα πολλαπλών δειγμάτων αρπαγής ή χρησιμοποιώντας ειδικά σχεδιασμένες συσκευές αυτόματης δειγματοληψίας. Τα πλεονεκτήματα των σύνθετων δειγμάτων περιλαμβάνουν μειωμένο κόστος ανάλυσης μεγάλου αριθμού δειγμάτων, πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα που παρουσιάζουν ετερογένεια και μεγαλύτερα μεγέθη δειγμάτων όταν οι ποσότητες των δειγμάτων δοκιμής είναι περιορισμένες. Τα μειονεκτήματα των σύνθετων δειγμάτων περιλαμβάνουν απώλεια σχέσεων αναλυόμενης ουσίας σε μεμονωμένα δείγματα, πιθανή αραίωση αναλυτών κάτω από τα επίπεδα ανίχνευσης, αυξημένες πιθανές αναλυτικές παρεμβολές και αυξημένη πιθανότητα αλληλεπιδράσεων αναλυόμενης ουσίας. Επιπλέον, η χρήση σύνθετων δειγμάτων μπορεί να μειώσει τον αριθμό των δειγμάτων που αναλύονται κάτω από την απαιτούμενη στατιστική ανάγκη για καθορισμένους στόχους ποιότητας δεδομένων. Η ανάλυση τέτοιων δειγμάτων πρέπει να γίνεται το συντομότερο δυνατό μετά τη συλλογή και κατά προτίμηση στο σημείο δειγματοληψίας. Παραδείγματα είναι τα διαλυμένα αέρια, το υπολειμματικό χλώριο, το διαλυτό σουλφίδιο, η θερμοκρασία και το pH. Οι αλλαγές σε συστατικά όπως το διαλυμένο οξυγόνο ή το διοξείδιο του άνθρακα, το pH ή η θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσουν δευτερογενείς αλλαγές σε ορισμένα ανόργανα συστατικά όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, η αλκαλικότητα ή η σκληρότητα. Ορισμένες οργανικές αναλυόμενες ουσίες μπορεί επίσης να αλλάξουν. Αρχικό βήμα είναι η συλλογή μεμονωμένων δειγμάτων σε ένα μπουκάλι με πλατύ στόμιο κάθε ώρα (σε ορισμένες περιπτώσεις κάθε μισή ώρα ή ακόμα και κάθε 5 λεπτά) και μετέπειτα η ανακίνηση στο τέλος της περιόδου δειγματοληψίας ή σε ένα μόνο μπουκάλι κατά τη διαδικασία της συλλογής. Οι σύνθετοι δειγματολήπτες που λειτουργούν για εκτεταμένες περιόδους (εβδομάδες έως μήνες) θα πρέπει να υποβάλλονται σε τακτικό καθαρισμό των δοχείων για να ελαχιστοποιηθούν οι εναποθέσεις (WEF, 2005).

3. Ολοκληρωμένα δείγματα (σταθμισμένα κατά την εκκένωση):

Για ορισμένους σκοπούς, οι απαιτούμενες πληροφορίες παρέχονται καλύτερα με την ανάλυση δειγμάτων αρπαγής που συλλέγονται από διαφορετικά σημεία ταυτόχρονα, ή όσο το δυνατόν περισσότερο, χρησιμοποιώντας μεθόδους σταθμισμένης εκφόρτισης. Ένα παράδειγμα της ανάγκης για ολοκληρωμένη δειγματοληψία εμφανίζεται σε ένα ποτάμι ή ρέμα που ποικίλλει σε σύνθεση σε όλο το πλάτος και το βάθος του. Η ανάγκη για ολοκληρωμένα δείγματα μπορεί επίσης να υπάρχει εάν προτείνεται συνδυασμένη επεξεργασία για πολλά χωριστά ρεύματα λυμάτων, η αλληλεπίδραση των οποίων μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην ικανότητα επεξεργασίας ή ακόμη και στη σύνθεση. Η μαθηματική πρόβλεψη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ χημικών συστατικών μπορεί να είναι ανακριβής ή αδύνατη και η δοκιμή ενός κατάλληλου ολοκληρωμένου δείγματος μπορεί να παρέχει πιο χρήσιμες πληροφορίες. Τόσο οι λίμνες όσο και οι ταμιευτήρες παρουσιάζουν χωρικές διακυμάνσεις της σύνθεσης (βάθος και οριζόντια θέση). Ωστόσο, υπάρχουν συνθήκες υπό τις οποίες ούτε τα συνολικά ούτε τα μέσα αποτελέσματα είναι

ιδιαίτερα χρήσιμα, αλλά οι τοπικές παραλλαγές είναι πιο σημαντικές. Σε τέτοιες περιπτώσεις, εξετάζονται τα δείγματα χωριστά. Η προετοιμασία των ενσωματωμένων δειγμάτων συνήθως απαιτεί εξοπλισμό σχεδιασμένο να συλλέγει ένα δείγμα νερού ομοιόμορφα σε όλο το προφίλ βάρους. Συνήθως απαιτείται γνώση του όγκου, της κίνησης και της σύστασης των διαφόρων τμημάτων του νερού που γίνεται η δειγματοληψία. Η συλλογή ολοκληρωμένων δειγμάτων είναι μια περίπλοκη και εξειδικευμένη διαδικασία που πρέπει να περιγραφεί επαρκώς σε ένα σχέδιο δειγματοληψίας.

Οι μέθοδοι δειγματοληψίας μπορεί να είναι (WEF, 2005):

- **Χειροκίνητη δειγματοληψία:**

Η χειροκίνητη δειγματοληψία περιλαμβάνει ελάχιστο εξοπλισμό, αλλά μπορεί να είναι αδικαιολόγητα δαπανηρή και χρονοβόρα για προγράμματα δειγματοληψίας ρουτίνας ή μεγάλης κλίμακας. Απαιτεί εκπαιδευμένους τεχνικούς πεδίου.

- **Αυτόματη δειγματοληψία:**

Οι αυτόματες δειγματοληψίες μπορούν να εξαλείψουν τα ανθρώπινα λάθη στη χειροκίνητη δειγματοληψία, μπορούν να μειώσουν το κόστος εργασίας, μπορεί να παρέχουν τα μέσα για συχνότερη δειγματοληψία και χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο. Για την ορθή του χρήση πρέπει να υπάρχει η βεβαίωση ότι ο αυτόματος δειγματολήπτης δεν μολύνει το δείγμα. Η λειτουργία του αυτόματου δειγματολήπτη πρέπει να γίνει σύμφωνα με τις ανάγκες δειγματοληψίας.

- **Δειγματοληψία ροφητών:**

Η χρήση στερεών ροφητών, ιδιαίτερα δίσκων τύπου μεμβράνης, γίνεται πιο συχνή. Αυτές οι μέθοδοι προσφέρουν πλεονεκτήματα ταχείας, φθηνής δειγματοληψίας εάν οι αναλύόμενες ουσίες που ενδιαφέρουν μπορούν να προσροφηθούν και να εκροφηθούν αποτελεσματικά και είναι απαλλαγμένες από σωματίδια που βουλώνουν το ροφητή.

Η επιλογή του τύπου του δοχείου δείγματος που χρησιμοποιείται είναι αρκετά σημαντική. Τα δοχεία δειγμάτων πρέπει να είναι απαλλαγμένα από αναλυτές του ενδιαφέροντος μας, ειδικά κατά τη δειγματοληψία και την ανάλυση για πολύ χαμηλά επίπεδα αναλυτών. Τα δοχεία είναι συνήθως κατασκευασμένα από πλαστικό ή γυαλί, αλλά το ένα υλικό μπορεί να προτιμάται έναντι του άλλου. Για παράδειγμα, το πυρίτιο, το νάτριο και το βόριο μπορεί να εκπλυθούν από μαλακό γυαλί αλλά όχι από πλαστικό και τα ίχνη ορισμένων φυτοφαρμάκων και μετάλλων μπορεί να απορροφηθούν στα τοιχώματα των γυάλινων δοχείων. Επομένως, προτιμώνται τα σκληρά γυάλινα δοχεία. Για δείγματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις, η χρήση πλαστικών δοχείων πρέπει να αποφεύγεται εκτός από αυτά που είναι κατασκευασμένα από φθοριούχα πολυμερή όπως το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE). Ορισμένες αναλύόμενες ουσίες δειγμάτων μπορεί να διαλυθούν (να απορροφηθούν) στα τοιχώματα των πλαστικών δοχείων. Παρομοίως, μολυσματικές ουσίες από πλαστικά δοχεία μπορεί να εκπλυθούν στα δείγματα. Επομένως, η χρήση γυάλινων δοχείων κρίνεται καταλληλότερη. Επίσης, η συλλογή δείγματος του 1 λίτρου απαιτείται για τις περισσότερες αναλύσεις. (WEF, 2005).

5.2 Μεταφορά, αποθήκευση και συντήρηση δείγματος

Τα σωστά σχεδιασμένα και εκτελεσμένα έντυπα φύλαξης θα διασφαλίσουν την ακεραιότητα του δείγματος από τη συλλογή έως την αναφορά δεδομένων. Αυτό

περιλαμβάνει τη δυνατότητα εντοπισμού της κατοχής και του χειρισμού του δείγματος από τη στιγμή της συλλογής μέσω της ανάλυσης και της τελικής διάθεσης. Αυτή η διαδικασία απαιτείται για την απόδειξη του δειγματοληπτικού ελέγχου όταν τα δεδομένα πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για ρύθμιση ή δικαστική προσφυγή. Όπου δεν εμπλέκονται αντιδικίες, οι διαδικασίες αλυσιδωτής φύλαξης είναι χρήσιμες για τον έλεγχο ρουτίνας των δειγμάτων. Οι ακόλουθες διαδικασίες συνοψίζουν τις κύριες πτυχές της διαδικασίας φύλαξης και επιμέλειας (WEF, 2005):

1. Δείγματα ετικετών: Χρησιμοποιούνται ετικέτες για να αποτραπεί η εσφαλμένη αναγνώριση των δειγμάτων με τις ακόλουθες πληροφορίες: μοναδικό αριθμό δείγματος, τύπο δείγματος, όνομα συλλέκτη, ημερομηνία και ώρα συλλογής, τόπο συλλογής και συντηρητικό δείγματος, ημερομηνία και την ώρα διατήρησης για σύγκριση με την ημερομηνία και την ώρα συλλογής.

2. Σφραγίδες δειγμάτων: Χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό μη εξουσιοδοτημένων δειγμάτων μέχρι τη στιγμή της ανάλυσης, που περιλαμβάνουν τουλάχιστον τις ακόλουθες πληροφορίες: αριθμό δείγματος (πανομοιότυπο με τον αριθμό στην ετικέτα του δείγματος), όνομα συλλέκτη και ημερομηνία και ώρα δειγματοληψίας.

3. Ημερολόγιο πεδίου: Περιέχει καταγεγραμμένες πληροφορίες που σχετίζονται με μια επιτόπια έρευνα ή δειγματοληψία και συμπεριλαμβάνει τουλάχιστον τα ακόλουθα: σκοπός δειγματοληψίας, θέση του σημείου δειγματοληψίας, όνομα και διεύθυνση επαφής πεδίου, τον παραγωγό του υλικού που ελέγχεται και τη διεύθυνση, εάν διαφέρει από την τοποθεσία, τύπος δείγματος και μέθοδος, ημερομηνία και ώρα διατήρησης. Στην περίπτωση των λυμάτων πρέπει να γίνεται ο προσδιορισμός της ροής αποβλήτων που παράγει η διεργασία. Παρέχεται επίσης ύποπτη σύνθεση δείγματος, συμπεριλαμβανομένων των συγκεντρώσεων, του αριθμού και όγκου των δειγμάτων που ελήφθησαν, η περιγραφή του σημείου δειγματοληψίας και η μέθοδος δειγματοληψίας, η ημερομηνία και η ώρα συλλογής, ο αριθμός/οι αναγνώρισης δείγματος συλλέκτη, η διανομή δειγμάτων και ο τρόπος μεταφοράς καθώς και παραπομπές όπως χάρτες ή φωτογραφίες του τόπου δειγματοληψίας, παρατηρήσεις και μετρήσεις πεδίου και υπογραφές του προσωπικού που είναι υπεύθυνο για τις παρατηρήσεις. Επειδή οι καταστάσεις δειγματοληψίας ποικίλλουν ευρέως, είναι απαραίτητο να καταγράφονται επαρκείς πληροφορίες, ώστε να μπορεί κανείς να ανασυνθέσει το συμβάν δειγματοληψίας χωρίς να βασίζεται στη μνήμη του συλλέκτη.

4. Εγγραφή αλυσίδας φύλαξης: Η εγγραφή περιλαμβάνει τις ακόλουθες πληροφορίες: αριθμός δείγματος, υπογραφή συλλέκτη, ημερομηνία, ώρα και διεύθυνση συλλογής, τύπος δείγματος, απαιτήσεις διατήρησης δειγμάτων, υπογραφές προσώπων που εμπλέκονται στην αλυσίδα φύλαξης/επιμέλειας, συμπεριλαμβανομένων των ημερομηνιών και των ωρών κατοχής.

5. Φύλλο αιτήματος ανάλυσης δείγματος: Ο συλλέκτης συμπληρώνει το τμήμα πεδίου μιας τέτοιας φόρμας που περιλαμβάνει τις περισσότερες από τις σχετικές πληροφορίες που σημειώνονται στο ημερολόγιο. Το εργαστηριακό τμήμα ενός τέτοιου εντύπου πρέπει να συμπληρώνεται από το προσωπικό του εργαστηρίου και περιλαμβάνει: το όνομα του ατόμου που λαμβάνει το δείγμα, τον αριθμό του εργαστηριακού δείγματος, την ημερομηνία παραλαβής του δείγματος, την κατάσταση κάθε δείγματος (δηλαδή, εάν είναι κρύο ή ζεστό, αν το δοχείο είναι γεμάτο ή όχι, το χρώμα, εάν υπάρχουν περισσότερες από μία φάσεις, κ.λπ.).

6. Παράδοση δείγματος στο εργαστήριο: Η παράδοση του δείγματος στο εργαστήριο πρέπει να γίνει το συντομότερο δυνατό μετά τη συλλογή, συνήθως εντός 2 ημερών. Όπου απαιτούνται μικρότεροι χρόνοι συντήρησης του δείγματος, πρέπει να γίνονται ειδικές ρυθμίσεις για να διασφαλιστεί η έγκαιρη παράδοση στο εργαστήριο. Επίσης, τα δείγματα πρέπει να συνοδεύονται από ένα συμπληρωμένο αρχείο αλυσίδας φύλαξης και ένα φύλλο αιτήματος ανάλυσης δείγματος.

7. Παραλαβή και καταγραφή του δείγματος: Στο εργαστήριο, ο επόπτης του δείγματος επιθεωρεί την κατάσταση του δείγματος και εναρμονίζει τις πληροφορίες της ετικέτας με το αρχείο της αλυσίδας φύλαξης προτού το δείγμα γίνει δεκτό για ανάλυση. Μετά την αποδοχή, ο επόπτης εκχωρεί έναν αριθμό εργαστηρίου, καταγράφει δείγμα στο ημερολόγιο εργαστηρίου και/ή σε ηλεκτρονικό σύστημα διαχείρισης πληροφοριών εργαστηρίου και το αποθηκεύει σε ασφαλή αποθηκευτικό χώρο ή ντουλάπι ή ψυγείο στην καθορισμένη θερμοκρασία μέχρι να εκχωρηθεί σε έναν αναλυτή.

8. Εκχώρηση δείγματος για ανάλυση: Ο επόπτης εργαστηρίου συνήθως αναθέτει το δείγμα για ανάλυση. Μόλις το δείγμα βρίσκεται στο εργαστήριο, ο επόπτης ή ο αναλυτής είναι υπεύθυνος για τη φροντίδα και τη φύλαξη του. Στο τέλος, κρίνεται απαραίτητη η βεβαίωση ότι η απόρριψη είναι σύμφωνη με την αντίστοιχη νομοθεσία της κάθε χώρας.

Η πλήρης διατήρηση των δειγμάτων είναι μια πρακτική αδύνατη, διότι η πλήρης σταθερότητα για κάθε συστατικό δεν μπορεί ποτέ να επιτευχθεί. Στην καλύτερη περίπτωση, οι τεχνικές συντήρησης επιβραδύνουν μόνο τις χημικές και βιολογικές αλλαγές που αναπόφευκτα συνεχίζονται μετά τη συλλογή του δείγματος. Σχετικά με την αποθήκευση δείγματος πριν από την ανάλυση είναι σημαντικό να τονιστούν τα εξής (WEF, 2005):

A) Η φύση των αλλαγών του δείγματος:

Ορισμένοι προσδιορισμοί επηρεάζονται περισσότερο από την αποθήκευση του δείγματος από άλλους. Ορισμένα κατιόντα υπόκεινται σε αλλαγές λόγω προσρόφησης ή ανταλλαγής ιόντων στα τοιχώματα των γυάλινων δοχείων. Επίσης, ορισμένα οργανικά μπορεί να υποστούν αλλαγές λόγω προσρόφησης στα τοιχώματα των γυάλινων δοχείων. Επειδή οι αλλαγές θερμοκρασίας και pH ενδέχεται να λάβουν χώρα γρήγορα, πρέπει να γίνεται ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας, του δυναμικού αναγωγής-οξειδωσης και των διαλυμένων αερίων *in situ* και το pH, η ειδική αγωγιμότητα, η θολερότητα και η αλκαλικότητα αμέσως μετά τη συλλογή του δείγματος. Τα διαλυτά συστατικά μπορεί να μετατραπούν σε οργανικά υλικά συνδεδεμένα σε κυτταρικές δομές ή η κυτταρική λύση μπορεί να οδηγήσει σε απελευθέρωση κυτταρικού υλικού στο διάλυμα. Οι κύκλοι αζώτου και φωσφόρου αποτελούν παραδείγματα βιολογικών επιδράσεων στη σύνθεση του δείγματος.

B) Χρονικό διάστημα μεταξύ συλλογής και ανάλυσης:

Όσο μικρότερος είναι ο χρόνος μεταξύ της συλλογής ενός δείγματος και της ανάλυσής του, τόσο πιο αξιόπιστα θα είναι τα αναλυτικά αποτελέσματα..Σημαντικός είναι ο προσδιορισμός του χρόνου που μεσολαβεί από συλλογή του δείγματος και την ανάλυσή του, ο οποίος κατά κύριο λόγο εξαρτάται από τον χαρακτήρα του δείγματος και τις συνθήκες αποθήκευσης. Η επιβράδυνση της πιθανής ανάπτυξης μικροοργανισμών μειώνονται σημαντικά εάν το προς εξέταση δείγμα διατηρηθεί σε θερμοκρασία μικρότερης των 4 °C.

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectrometry)

6.1 Μεθοδολογία

Τα άτομα μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος του υπεριώδους ή του ορατού (μοναδικά για το κάθε άτομο που απορροφά) αρκεί να είναι σε αέρια μορφή. Τα άτομα, με βάση την ενέργεια που έχουν προσλάβει διεγείρονται, μεταφέροντας ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας σε κάποια άλλη στοιβάδα χωρίς να ιονιστούν. Η ακτινοβολία της πηγής, προερχόμενη από τον ατμό του προς ανάλυση στοιχείου, απορροφάται από τα άτομα σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται από τον ατομοποιητή ελαττώνεται. Η συγκεκριμένη ελάττωση σχετίζεται κατά κανόνα με την συγκέντρωση του προς εξέταση στοιχείου. Στην AAS, υπολογίζεται στην ουσία η διαφορά της έντασης της μονοχρωματικής ακτινοβολίας που προκάλεσε την διέγερση από την ένταση που διαπερνά το μέσο. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων λαμβάνει χώρα μετρώντας την προσροφούμενη ακτινοβολία βάσει του νόμου του Lambert-Beer με μικρή τροποποίηση (Γούλας, 2011):

$$C \cdot L \cdot A = -\log_{10}(I_0/I) = k \quad (1)$$

όπου:

Io: η ένταση της αρχικής ακτινοβολίας (μετράται στην έξοδο της ειδικής λάμπας),

I: η ένταση της τελικής ακτινοβολίας (μετράται στον φωτοπολλαπλασιαστή),

K: ο συντελεστής απορρόφησης,

L: το μήκος της πορείας διέλευσης της ακτίνας του φωτός από τον ατομοποιητή,

C: η συγκέντρωση του υπό ανάλυση μετάλλου

Έτσι, τα άτομα που βρίσκονται στη βασική κατάσταση, μεταπηδούν στη διεγερμένη κατάσταση, απορροφώντας συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία. Η αύξηση του πλήθους των ατόμων στην πορεία της ακτινοβολίας, αυξάνει την απορρόφηση, η οποία είναι το μέτρο της συγκέντρωσης του προσδιοριζόμενου στοιχείου (Ευγενάκης, 2016).

Πιο αναλυτικά, η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει (Σπανός, χχ):

- α) την ατομοποίηση του δείγματος που λαμβάνει χώρα σε αρκετά μεγάλες θερμοκρασίες
- β) τη διέγερση των ατόμων, που λαμβάνει χώρα με απορρόφηση ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος, που οδηγείται μέσα στο νέφος των ατόμων του στοιχείου που προσδιορίζεται.
- γ) τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων, μετρώντας την ακτινοβολία που απορροφάται από τα ελεύθερα ουδέτερα άτομα του στοιχείου στη θεμελιώδη κατάσταση.

Η ακτινοβολία που απορροφάται ισοδυναμεί με την απαιτούμενη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η μετάπτωση από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση. Όπως προαναφέρθηκε, η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμάται για την ευκολία στη χρήση της αλλά και τις υψηλές ταχύτητες προσδιορισμού που την χαρακτηρίζουν. Επιπλέον, εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία από την ατομική φασματομετρία εκπομπής (AES).

Η μέθοδος AAS στηρίζεται στην ακτινοβολία που απορροφούν τα άτομα που είναι σε θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς τα μη διεγερμένα, προκύπτει από το νόμο του Boltzmann, ο οποίος είναι:

$$\frac{N_u}{N_0} = \frac{P_u}{P_0} e^{-(\Delta E / kT)}$$

όπου:

Nu = αριθμός ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση

No = αριθμός ατόμων που παραμένει στη θεμελιώδη κατάσταση

Pu, Po = στατιστικά βάρη, δηλώνουν την πολλαπλότητα, δηλαδή τη διαφορά στο spin των ηλεκτρονίων

ΔE= Eu - Eo (ενέργεια διεγερμένης κατάστασης - ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης)

K = σταθερά Boltzmann 1,38. 10⁻¹⁶ erg.K⁻¹ ή 1,38.10⁻²³ J.K⁻¹

T = απόλυτη θερμοκρασία της φλόγας 273+θ

Ο λόγος Nu/No είναι ανάλογος της θερμοκρασίας και αντιστρόφως ανάλογος της ενέργειας διέγερσης των στοιχείων. Για στοιχεία που ο λόγος Nu/No είναι μικρός, προτιμάται η ατομική απορρόφηση, (No->AAS). Αντίστοιχα, για τα στοιχεία που ο λόγος

Nu/No προτιμάται η φλογοφωτομετρία (Nu->AES). Η σχέση που προκύπτει από την απόκριση του οργάνου και από τη μετρούμενη συγκέντρωση, ακολουθεί το νόμο του Lambert Beer. Οι απαιτούμενες επίσης ποσότητες για την πραγματοποίηση των μετρήσεων είναι 1 - 20 ml (Σπανός, χχ).

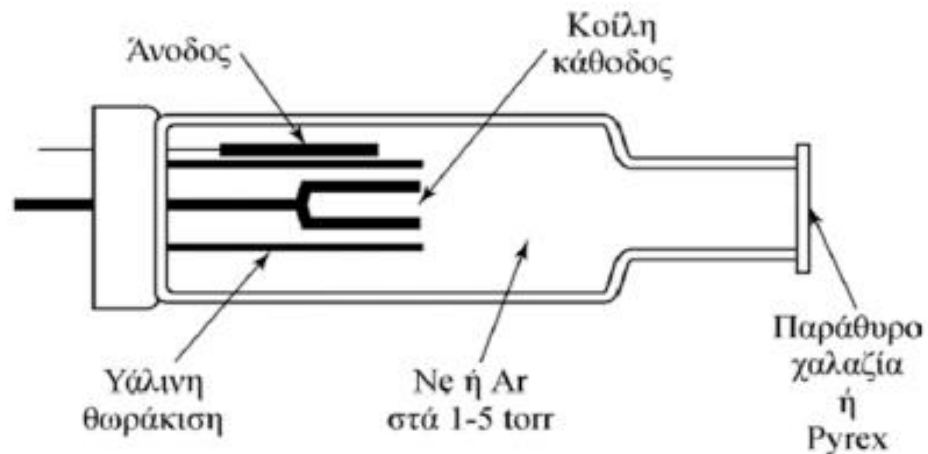
Αναφορικά με την οργανολογία της μεθόδου, τα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης δεν διαφέρουν από τα φασματοφωτόμετρα ατομικής εκπομπής με τη μόνη διαφορά ότι έχουν μια πηγή γραμμικής ακτινοβολίας του προσδιοριζόμενου στοιχείου και κάτοπτρο ή φακούς για την εισαγωγή του ειδώλου της πηγής στο κέντρο του νέφους των ατόμων. Δύο είναι τα είδη των οργάνων που συναντά κανείς: α) τα απλής (Εικόνα 4) και β) τα διπλής δέσμης. Στα διπλής δέσμης η παραγόμενη γραμμική ακτινοβολία από την πηγή (λυχνία) διαιρείται σε δυο ίσα μέρη. Το ένα μέρος διαπερνά τη φλόγα (κυψελίδα δείγματος), ενώ το άλλο μέρος τον αέρα (κυψελίδα αναφοράς). Κάθε φορά που εντοπίζεται διαφορά στην ισχύ των 2 σημάτων δημιουργείται εναλλασσόμενο σήμα.



Εικόνα 4:Φλογοφασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης

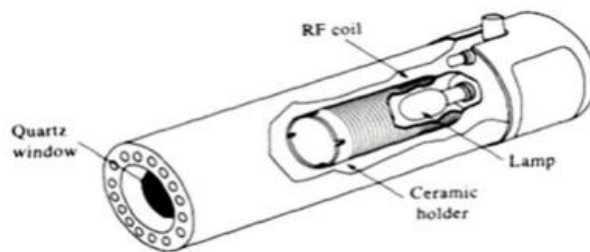
Σε γενικές γραμμές, η μέγιστη απορρόφηση συντονισμού λαμβάνεται στην περίπτωση που οι γραμμές εκπομπής της λυχνίας και οι κορυφές της γραμμής απορρόφησης των ατόμων έχουν το ίδιο μήκος κύματος. Η πηγή είναι διαφορετική για το κάθε ένα από τα εξεταζόμενα στοιχεία. τύποι πηγών χρησιμοποιούνται για την παραγωγή γραμμικού φάσματος: οι α) Λυχνίες κοίλης καθόδου - Hollowcathodelamp (HCL) και β) Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια - Electrodeless discharge lamp (EDL).

Οι Λυχνίες κοίλης καθόδου –Hollowcathodelamp (HCL) χαρακτηρίζονται από μεγάλης καθαρότητας μέταλλο (κάθοδο). Ορισμένες φορές η κάθοδος προκύπτει από διαφορετικά μέταλλα με στόχο να υπάρχει μια πολυστοιχειακή HCL. Η άνοδος είναι ηλεκτρόδιο βολφραμίου ή νικελίου ή ζirkονίου (Εικόνα 5). Ανάμεσα στην κάθοδο και στην άνοδο πραγματοποιείται η εφαρμογή τάσης παράγοντας εκκένωση στην κάθοδο. Το αδρανές αέριο Ar ή Ne ιονίζεται και τα θετικά ιόντα του (Ar^+) κτυπούν το μέταλλο της καθόδου που είναι το ίδιο με το προς μέτρηση στοιχείο και παράγουν άτομα (Mo). Αρκετά από αυτά τα άτομα διεγείρονται και ως συνέπεια εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία-φωτόνια ($h\nu$) της ίδιας συχνότητας με αυτήν που απορροφούν τα άτομα που παράγονται στη φλόγα ή το φούρνο γραφίτη. Οι λυχνίες HCL είναι οικονομικές και χαρακτηριστικής μικρής διάρκειας (Σπανός, χχ).



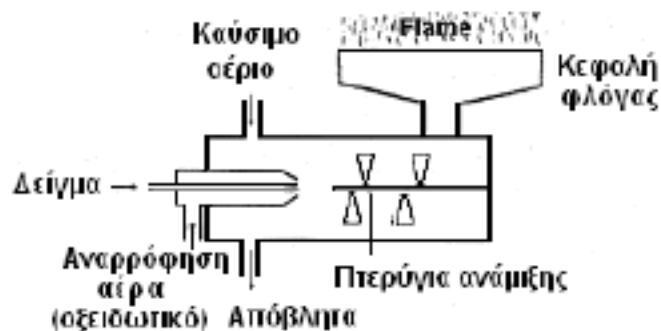
Εικόνα 5: Λυχνίες κοίλης καθόδου (Ορκουλα, χχ)

Η χρήση των λυχνιών εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια - Electrodeless discharge lamp (EDL) λαμβάνει χώρα για τα πολύ πτητικά στοιχεία όπως για παράδειγμα: As, Se, Cd, Hg, Pb, Sb. Η χρήση των λυχνιών EDL (Εικόνα 6), ενδείκνυται συγκριτικά με τις λυχνίες HCL, εξαιτίας του δεκαπλάσιου χρόνου ζωής τους.



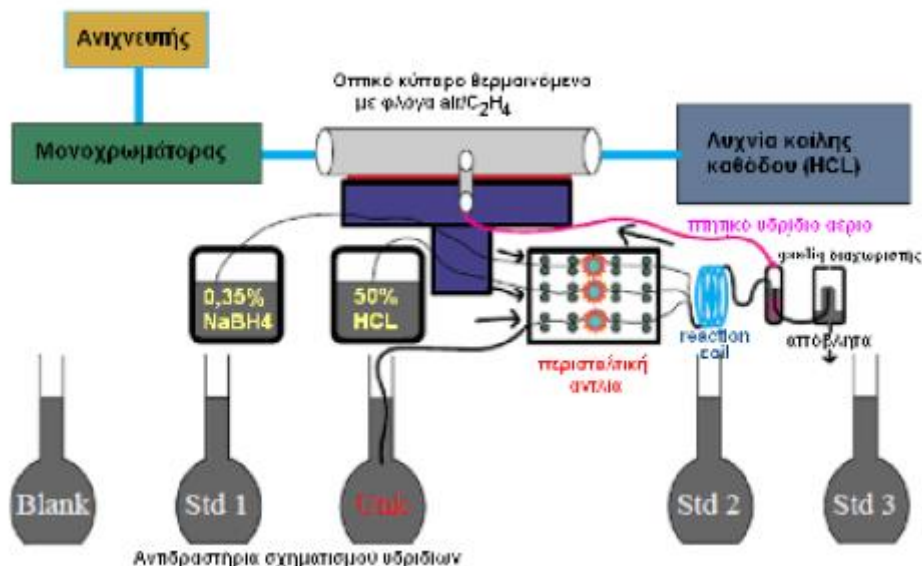
Εικόνα 6: Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (Ευγενάκης, 2016)

Επιπλέον, αξίζει να επισημανθεί πως στα πιο πολλά συστήματα γίνεται χρήση λύχνου προανάμειξης (Εικόνα 7). Εκεί, το δείγμα εκκενώνεται σε ειδικό θάλαμο με τη βοήθεια του οξειδωτικού αερίου και αναμειγνύεται με το καύσιμο αέριο πριν την είσοδό του στον καυστήρα. Εντός του θαλάμου υπάρχουν σταθερά πτερύγια. Η συλλογή των μεγάλων σταγονιδίων που δημιουργούνται πραγματοποιείται στον πυθμένα. Από την άλλη, τα μικρά σταγονίδια παρασύρονται με τα αέρια στη φλόγα και ατμοποιούνται.



Εικόνα 7: Λύχνος προανάμειξης (Σπανός, χχ).

Η ατομοποίηση πραγματοποιείται παρουσία φλόγας (φλογοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (FAAS) ή ηλεκτροθερμικά με θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη FGAAS ή ETAAS. Ο ατομοποιητής στην ουσία μετατρέπει το δείγμα σε ελεύθερα άτομα κυρίως στη βασική κατάσταση. Τα βήματα είναι: εξάτμιση του διαλύτη, τήξη και εξαέρωση των αλάτων, μετά ταυτόχρονα σπάσιμο των μορίων σε άτομα (atomization), διέγερση και ιονισμός. Επιπλέον, η τεχνική σχηματισμού υδριδίων, Hydride Generation (HGAAS) είναι μια τεχνική για την εισαγωγή πτητικών αεροζόλ στη φλόγα. Εφαρμόζεται για τα τοξικά στοιχεία As, Sb, Se, Te, Bi, Pb, Ge, Sn που έχουν χαμηλή απόκριση στην AAS. Η μετατροπή λαμβάνει χώρα σε ειδικά διαμορφωμένο αντιδραστήρα (Εικόνα 8) όπου το υγρό δείγμα οξινίζεται και μετά κατεργάζεται με υδροβορίουχο νάτριο (NaBH_4). Το υδρίδιο εισέρχεται σε ειδικό σωλήνα χαλαζία-κυψελίδα όπου γίνεται η θέρμανσή του σε φλόγα αέρα-ακετυλένιο στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Τα παραγόμενα άτομα απορροφούν τη διερχόμενη ακτινοβολία με αποτέλεσμα να προκύπτει πιο μεγάλη ευαισθησία (10-100 φορές).



Εικόνα 8: Ειδικός αντιδραστήρας

Τα πλεονεκτήματα ατομοποίησης με φλόγα συνοψίζονται παρακάτω (Σπανός, χχ):

- ✓ Επιτυγχάνεται μεγάλη ευαισθησία και μικρό όριο ανίχνευσης
- ✓ Απαιτούνται μικρές ποσότητες του προς εξέταση δείγματος
- ✓ Επιτυγχάνεται μέτρηση σε μικρό χρόνο και για πολλά στοιχεία

Αντίστοιχα, τα μειονεκτήματα ατομοποίησης με φλόγα συνοψίζονται παρακάτω (Σπανός, χχ):

- ✓ Δυσκολία ανάλυσης διαλυμάτων μεγάλης συγκέντρωσης σε άλατα
- ✓ Δημιουργία αεροζόλ σε διαλύματα μεγάλου ιξώδους
- ✓ Παραγόμενα δηλητηριώδη αέρια

Ο Ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής (με φούρνο γραφίτη) Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ETAAS ή GFAAS) ή ατομοποίηση χωρίς φλόγα, Flamelles

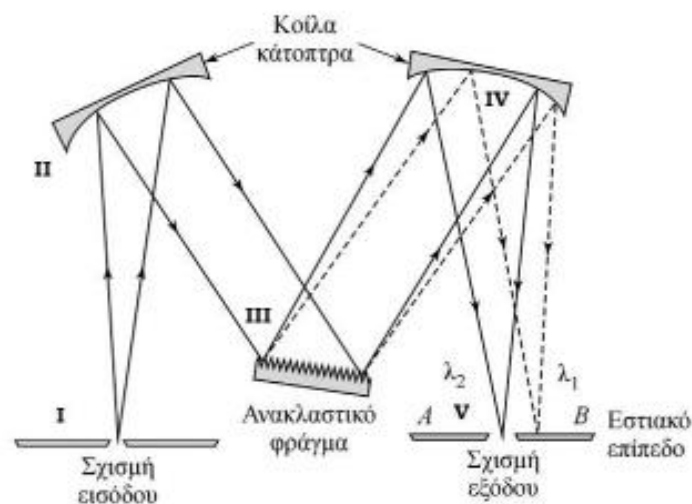
AAS, είναι φούρνοι θερμαινόμενου γραφίτη (GF) ή φούρνοι ράβδων άνθρακα. Η κατασκευή τους πραγματοποιείται από μεγάλης αντοχής υλικά. Τα δείγματα που τοποθετούνται μετατρέπονται σε ελεύθερα άτομα (ατομοποίηση χωρίς φλόγα). Στα πλεονεκτήματά τους συνοψίζονται α) η αύξηση του χρόνου παραμονής των ατόμων στη διαδρομή της φωτεινής δέσμης και β) η απουσία απώλειας των προς εξέταση δειγμάτων.

Τα μέρη μια μονάδας ETAAS είναι: α) η κεφαλή, β) η μονάδα παροχής ισχύος και γ) η μονάδα ελέγχου παροχής αδρανούς αερίου.

Τα στάδια στα οποία θερμαίνεται το δείγμα με τα ηλεκτροθερμικά προγράμματα περιγράφονται παρακάτω (Σπανός, χχ):

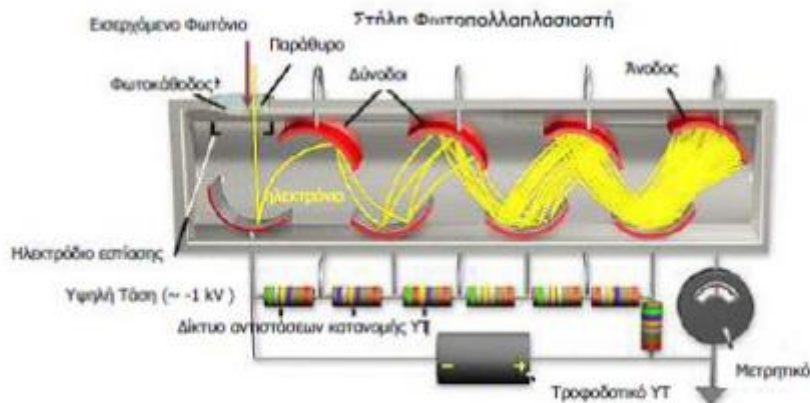
- 1) Η εξασφάλιση της εξάτμισης του διαλύτη του δείγματος, γίνεται με ξήρανση
- 2) Στο στάδιο της απανθράκωσης γίνεται πυρόλυση των συστατικών του υποστρώματος (οργανικά ή ανόργανα) που μένουν μετά το στάδιο της ξήρανσης. Αυτό είναι το σημαντικότερο βήμα. Το υπόστρωμα αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες 300-1500 °C. Κατ' αυτό το στάδιο αέρας ή οξυγόνο και χημικοί τροποποιητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτελεσματικότερη αποσύνθεση του υποστρώματος.
- 3) Στην ατομοποίηση ο αναλύτης δίνει ελεύθερα άτομα σε θερμοκρασία 1200-3000 °C, που εξατμίζονται και δίνουν νέφος ατόμων. Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ακαριαία για να πάρουμε το μέγιστο αριθμό ατόμων που σχετίζεται με την ευαισθησία της μεθόδου.
- 4) Το τελευταίο στάδιο είναι ο καθαρισμός του φούρνου που πραγματοποιείται με διαβίβαση Ar σε υψηλή θερμοκρασία που καθαρίζει το οποιοδήποτε υπόλειμμα.

Επιπροσθέτως, ο μονοχρωμάτορας αποτελεί ένα οπτικό σύστημα. Με τη χρήση του πραγματοποιείται τόσο η επιλογή όσο και η απομόνωση της υπό μελέτη φασματικής γραμμής. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούνται περιθλαστικά φράγματα που αποτελούν επιφάνειες ανάκλασης (Εικόνα 9).



Εικόνα 9: Μονοχρωμάτορας κλιμακωτού φράγματος περίθλασης. (I Σχισμή εισόδου, II φακός κατεύθυνσης, III κλιμακωτό φράγμα περίθλασης, IV φακός εστίασης, V σχισμή εξόδου) (<https://slideplayer.gr>)

Για ανιχνευτής χρησιμοποιείται φωτοπολλαπλασιαστής. Ακολουθεί ο ενισχυτής που ενισχύει την εκλεκτική ακτινοβολία της λυχνίας (Εικόνα 10).



Εικόνα 10: Φωτοπολλαπλασιαστής (Σπανός, χχ)

Συχνά απαιτείται προκαταρκτική επεξεργασία για την παρουσίαση των μετάλλων στην αναλυτική μεθοδολογία σε κατάλληλη μορφή. Τα μέταλλα προσδιορίζονται με διάφορες μεθόδους. Οι μέθοδοι ατομικής απορρόφησης φλόγας είναι γενικά εφαρμόσιμες σε μέτριες συγκεντρώσεις (0,1- έως 10- $\mu\text{g/L}$) σε καθαρά δείγματα και δείγματα σύνθετης μήτρας. Οι ηλεκτροθερμικές μέθοδοι αυξάνουν την ευαισθησία όταν δεν παρατηρείται παρέμβαση των προβλημάτων της μήτρας. Οι τεχνικές επαγωγικής σύζευξης εκπομπής πλάσματος παρουσιάζουν ευαισθησία σε στοιχεία. Η επαγωγικά συζευγμένη φασματομετρία μάζας πλάσματος προσδίδει αυξημένη ευαισθησία για ορισμένα στοιχεία (μέχρι και 0,01 $\mu\text{g/L}$) σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες.

Το φιλτράρισμα του δείγματος πρέπει να γίνει κατευθείαν μετά τη διαδικασία συλλογής του, με σκοπό να γίνει ο προσδιορισμός διαλυμένων ή αιωρούμενων μετάλλων. Η συντήρηση με οξύ πρέπει να πραγματοποιείται μετά το φιλτράρισμα. Προτιμάται το δοχείο δείγματος να είναι από πολυπροπυλένιο ή γραμμικό πολυαιθυλένιο με πώμα πολυαιθυλενίου. Επιπλέον, επιτρέπεται και η χρήση δοχείων από βοριοπυριτικό γυαλί.

Τα δείγματα διατηρούνται αμέσως μετά τη δειγματοληψία με οξίνιση με πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) σε $\text{pH} < 2$. Πριν την συντήρηση πρέπει να λάβει χώρα η διήθηση. Συνήθως 1,5 mL πυκνού δείγματος HNO_3/L (ή 3 mL 1 + 1 δείγμα HNO_3/L) αρκεί για βραχυπρόθεσμη διατήρηση. Όσον αφορά τα δείγματα με υψηλή χωρητικότητα ρυθμιστικού διαλύματος, η ποσότητα οξέος πρέπει να αυξηθεί (5 mL μπορεί να απαιτούνται για ορισμένα αλκαλικά ή υψηλά ρυθμισμένα δείγματα). Το οξύ εμπορίου που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας ή να παρασκευαστεί με απόσταξη οξέος υπό βρασμό. Μετά την οξίνιση το δείγμα διατηρείται σε ψυγείο στους 4°C περίπου. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η αλλαγή όγκου εξαιτίας της εξάτμισης. Έτσι, τα δείγματα με συγκεντρώσεις μετάλλων πολλών χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο μπορούν να παραμείνουν σταθερά ως προς τον όγκο τους τουλάχιστον για το διάστημα των έξι μηνών. Από ότι περιγράφηκε εξαιρείται υδράργυρος, ο οποίος παραμένει σταθερός ως προς τον όγκο του μέχρι και πέντε εβδομάδες. Για επίπεδα μετάλλου σε μικρογραμμάρια ανά λίτρο, η ανάλυση των δειγμάτων πρέπει να γίνει το συντομότερο δυνατό μετά τη συλλογή του δείγματος (WEF, 2005).

Πριν αναλυθούν τα δείγματα, πρέπει να προσδιοριστεί το όριο ανίχνευσης της μεθόδου για κάθε μια αναλυόμενη ουσία. Εν συνεχεία, λαμβάνει χώρα η βαθμονόμηση με ένα τυφλό και τρία πρότυπα βαθμονόμησης της αναλυόμενης ουσίας/ουσιών. Το τυφλό αντιδραστήριο έχει υποστεί επεξεργασία ακριβώς ως δείγμα, συμπεριλαμβανομένης της έκθεσης σε όλο τον εξοπλισμό. Εξέχουσας σημασίας βήμα είναι η προετοιμασία πρότυπων διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων μετάλλων σε νερό με μήτρα παρόμοια με το δείγμα. Τα βασικά πρότυπα διαλύματα λαμβάνονται από διάφορες εμπορικές πηγές ή παρασκευάζονται από υλικά αναφοράς του Εθνικού Ινστιτούτου Προτύπων και Τεχνολογίας (NIST). Προτείνεται η χρήση γραμμικών ή πολυωνυμικών καμπυλών, για ανάλυση της σχέσης συγκέντρωσης-απόκρισης οργάνου, με συντελεστής συσχέτισης $\geq 0,995$.

Η διαδικασία της επιβεβαίωσης κατά τακτά χρονικά διαστήματα ότι η απόκριση του οργάνου δεν έχει αλλάξει σημαντικά από την αρχική βαθμονόμηση είναι γνωστή ως επαλήθευση βαθμονόμησης. Εάν ένας τυπικός προσδιορισμός ελέγχου είναι εκτός του 80 έως 120% της αναμενόμενης συγκέντρωσης, διακόπτονται οι αναλύσεις και επαναλαμβάνεται η αρχική βαθμονόμηση και οι προσδιορισμοί δειγμάτων από την τελευταία αποδεκτή επαλήθευση βαθμονόμησης.

Η μείωση της παρεμβολής από οργανική ύλη και η μετατροπή των μετάλλων που σχετίζονται με σωματίδια σε μια μορφή (συνήθως το ελεύθερο μέταλλο) πραγματοποιείται με τη διαδικασία της πέψης. Η ευαισθησία της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα ορίζεται ως η συγκέντρωση μετάλλου που παράγει απορρόφηση 1% (απορρόφηση περίπου 0,0044). Το όριο ανίχνευσης του οργάνου είναι η συγκέντρωση που παράγει απορρόφηση ισοδύναμη με το διπλάσιο του μεγέθους της διακύμανσης του φόντου. Τα όρια ευαισθησίας και ανίχνευσης διαφοροποιούνται ανάλογα με το στοιχείο, το όργανο, την πολυπλοκότητα της μήτρας και την τεχνική. Το εύρος της βέλτιστης συγκέντρωσης ξεκινά συνήθως από τη συγκέντρωση του ορίου ανίχνευσης και εκτείνεται μέχρι τη συγκέντρωση στην οποία η καμπύλη βαθμονόμησης αρχίζει να ομαλοποιείται.

6.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την μέθοδο προσδιορισμού

Κατά τον προσδιορισμό δημιουργούνται παρεμποδίσεις που οδηγούν σε λάθος αποτελέσματα, αν δεν ληφθούν υπόψη, οι κυριότερες των οποίων είναι (Σπανός, χχ):

α) Χημικές παρεμποδίσεις –Chemicalinterferences

Η φλόγα και ο φούρνος γραφίτη είναι ευαίσθητοι στις παρεμποδίσεις του διαλύτη-υποστρώματος (matrix interferences) αφού σχηματίζονται δύστηκτες ενώσεις του προς εξέταση στοιχείου. Οι χημικές παρεμποδίσεις είναι:

1. Παράπλευρες αντιδράσεις (matrix interferences)

Οι παράπλευρες αντιδράσεις δύναται να προκαλέσουν ελάττωση του σχηματισμού ελευθέρων ατόμων. Οι εν λόγω παρεμποδίσεις μειώνονται καθώς αυξάνεται θερμοκρασία της φλόγας από αέρα-ακετυλένιο σε N₂O-ακετυλένιο. Άλλες φορές αυτό επιτυγχάνεται προσθέτοντας ένα ειδικό ρυθμιστικό αντιδραστήριο (releaser) πχ La .

2. Παρεμποδίσεις ιονισμού

Η παρουσία στοιχείων που ιονίζονται εύκολα, όπως τα αλκάλια, μεταβάλλουν τις ισορροπίες μεταξύ ουδέτερων ατόμων και ιόντων, έτσι μειώνονται οι εντάσεις

απορρόφησης των ατόμων και επιπλέον δημιουργούνται φασματικές γραμμές σε άλλο μήκος κύματος. Οι παρεμποδίσεις αυτές εξαλείφονται με προσθήκη ενός ρυθμιστικού διαλύματος ιονισμού-buffer.

3. Χημικοί τροποποιητές (όπως αναλύονται σε ειδική παράγραφο, βλ. παρακάτω)

β) Φυσικές παρεμποδίσεις

Είναι συχνές και οφείλονται στην αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων των σωματιδίων του διαλύματος που απορροφάται (ιξώδες, πυκνότητα, επιφανειακή τάση). Οι παράγοντες αυτοί μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά ροής και ατομοποίησης του δείγματος, ενώ οι οργανικοί διαλύτες μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά της φλόγας. Αυτές οι παρεμποδίσεις περιορίζονται ικανοποιητικά παρασκευάζοντας το τυφλό και τα διαλύματα με όσο το δυνατόν παραπλήσιες και σταθερές φυσικές ιδιότητες.

γ) Φασματικές παρεμποδίσεις

Αυτές οι παρεμποδίσεις που είναι σχετικά λίγες οφείλονται στην:

- κάλυψη του σήματος του στοιχείου που ενδιαφέρει από σήμα άλλου ατόμου
- κάλυψη φασματικών γραμμών από ατομικές εκπομπές
- απορρόφηση από μόρια παρόντα ή σχηματιζόμενα κατά την ατομοποίηση

Όλες αυτές οι παρεμποδίσεις αυξάνουν το σήμα του υπόβαθρου και το σήμα απορρόφησης που ενδιαφέρει. Για να τις αποφύγουμε πρέπει να διορθώσουμε το σήμα του υπόβαθρου. Αυτό επιτυγχάνεται με:

α) Πηγή συνεχούς φάσματος και

β) Μαγνητικό σύστημα Zeeman.

6.3 Χημικοί Τροποποιητές

Με τη χρήση φούρνου γραφίτη πιθανότατα να χαθούν εξαερούμενα συστατικά, κατά το στάδιο της απανθράκωσης (ashing step), γι' αυτό χρησιμοποιούνται οι χημικοί τροποποιητές που στοχεύουν στην αύξηση της διαφοράς εξαέρωσης μεταξύ του στοιχείου και του υποστρώματος (matrix). Με τον τρόπο αυτό γίνεται λιγότερο εξαερούμενη η ένωση, ή περισσότερο εξαερούμενο το υπόστρωμα. Οι τροποποιητές έχουν κατά κύριο λόγο τη μορφή υγρών ανόργανων αλάτων. Η αφαίρεση των αλάτων χλωρίου γίνεται με προσθήκη του τροποποιητή NH_4NO_3



Το NH_4Cl δεν υφίσταται κατά το στάδιο της απανθράκωσης ενώ το NaNO_3 δεν δημιουργεί πρόβλημα κατά το στάδιο της ατομοποίησης (Σπανός, χχ).

7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στη λάσπη που παράγεται σε εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών αποτελεί κρίσιμο στοιχείο της εκτίμησης οικολογικού κινδύνου, αφού η εισαγωγή τοξικών στοιχείων στο φυσικό περιβάλλον επηρεάζει το εκάστοτε οικοσύστημα και κατά συνέπεια και την ανθρώπινη υγεία. Κρίνεται λοιπόν αναγκαίος σε πρώτη φάση ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στην ιλύ βιολογικών καθαρισμών. Κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση του τομέα των λυμάτων στην Ελλάδα, υπάρχουν τόσο επιτεύγματα όσο και αποτυχίες. Παρόλο που η χώρα έχει ολοκληρώσει την κατασκευή της υποδομής λυμάτων σε μεγάλο βαθμό, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλά προβλήματα. Τα προβλήματα αυτά αφορούν την εκ νέου χρήση των επεξεργασμένων λυμάτων καθώς και του τρόπου που θα πραγματοποιηθεί η διάθεση της περίσσειας ιλύος που θα παραχθεί.

Επιπροσθέτως, αξίζει να επισημανθούν οι αστοχίες των συστημάτων απορρόφησης σηπτικής δεξαμενής/εδάφους που έχουν ως απόρροια τόσο περιβαλλοντικές επιπτώσεις όσο και επιπτώσεις που σχετίζονται άμεσα με την δημόσια υγεία. Δυστυχώς τέτοιες αστοχίες είναι συχνές σε περιοχές της Ελλάδας, κάτω των 2000 κατοίκων, όπου τα δίκτυα αποχέτευσης δεν εφαρμόζονται νομίμως. Μελλοντικά, οι πιέσεις ενδέχεται να αυξηθούν εξαιτίας της λειψυδρίας, της τουριστικής ανάπτυξης και της παράτασης της οικονομικής κρίσης. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η επίσπευση ειδικής μέριμνας για τη λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, με τέτοιους τρόπους όπου θα προάγεται η ανάκτηση πόρων και την περιβαλλοντική βιωσιμότητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

Γούλας, Π. (2011). Χαρτογράφηση Περιεκτικότητας Βαρέων Μετάλλων στα Προϊόντα της Εταιρείας Ιωάννης Κ. Αντζός & ΣΙΑΟ.Ε. Διαθέσιμο στο: <https://www.fabe.gr/images/stories/KAINOTOMIAS/kantzostexn.pdf>

Ευγενάκης, Ε. (2016). Ανάπτυξη βελτιστοποίηση και επικύρωση αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε σκόνη γάλακτος με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Θεσσαλονίκη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας

Ζαφειράκου, Α. (2014). Σημειώσεις του μαθήματος «Τεχνική Περιβάλλοντος». Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://eclass.auth.gr/courses/OCRS460/>

Κουλουμπής, Π. & Τσαντήλας, Χ. (2007). Εγχειρίδιο Ορθής Γεωργικής Πρακτικής για την Ενδεδειγμένη Αξιοποίηση της Ιλύος των Αστικών Λυμάτων, Εκδόσεις Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, σελ.172

Μαρκαντωνάτος, Γ. (1990) Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Εκδόσεις Γαρταγάνης, Αθήνα.

Όρκουλα, Μ. (χ.χ.). <https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/>

Σπανός, Θ. (χ.χ). Ατομική Φασματομετρία. Σημειώσεις μαθήματος για το ΤΕΙ ΕΜΤ. Διαθέσιμο στο: <https://eclass.emt.ihu.gr/modules/document/file.php/MSC-PETROT139/7%20%26%208.N.N.-Atomiki.%20%26%20AAS.75-85...pdf>

Υπουργική Απόφαση, (2021). Διαθέσιμο στο: <https://www.e-nomothesia.gr/kat-periballon/apobleta/upourgike-apophase-upen-dapeek-40634-1656-2021.html>

Ξενόγλωσση

Adesiyan, I. M., Bisi-Johnson, M., Aladesanmi, O. T., Okoh, A. I., & Ogunfowokan, A. O. (2018). "Concentrations and human health risk of heavy metals in rivers in southwest Nigeria". **Journal of Health and pollution**, 8(19).

Akpor, O. B. (2011). Wastewater effluent discharge: Effects and treatment processes. In *Int. Conf. Chem. Biol. Environ. Eng* (Vol. 20, pp. 85-91).

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of chemistry*.

Alvarez, E. A., Mochón, M. C., Sánchez, J. J., & Rodríguez, M. T. (2002). "Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants". **Chemosphere**, 47(7), 765-775.

Andreoli, C. V., Von Sperling, M., & Fernandes, F. (2007). *Sludge treatment and disposal*. IWA publishing. pp.2-20

Aryal, M. (2015). "Removal and recovery of nickel ions from aqueous solutions using *Bacillus sphaericus* biomass". **International Journal of Environmental Research**, 9(4), 1147-1156.

Aryal, M., & Liakopoulou-Kyriakides, M. (2015). "Bioremoval of heavy metals by bacterial biomass". **Environmental monitoring and assessment**, 187(1), 1-26.

Baby, J., Raj, J. S., Biby, E. T., Sankarganesh, P., Jeevitha, M. V., Ajisha, S. U., & Rajan, S. S. (2010). "Toxic effect of heavy metals on aquatic environment". **International Journal of Biological and Chemical Sciences**, 4(4).

Cabello, P., Roldán, M.D., & Moreno-Vivián, C. (2004). "Nitrate reduction and the nitrogen cycle in archaea", **Microbiology**, 150(11), 3527-3546

Campos, J. L., Carvalho, S., Portela, R., Mosquera-Corral, A., & Méndez, R. (2008). "Kinetics of denitrification using sulphur compounds: effects of S/N ratio, endogenous and exogenous compounds". **Bioresource technology**, 99(5), 1293-1299.

Cantinho, P., Matos, M., Trancoso, M. A., & dos Santos, M. C. (2016). "Behaviour and fate of metals in urban wastewater treatment plants: a review". **International Journal of Environmental Science and Technology**, 13(1), 359-386.

Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment". **Environmental Chemistry Letters**, 17(1), 145-155.

Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). "Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration". **Journal of environmental chemical engineering**, 2(1), 239-259.

Gerardi, M. H. (2003). *Nitrification and denitrification in the activated sludge process*. John Wiley & Sons.

Ghosh, S., Prasanna, V. L., Sowjanya, B., Srivani, P., Alagaraja, M., & Banji, D. (2013). "Inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy: a review". **Asian Journal of Pharmaceutical Analysis**, 3(1), 24-33.

- Gupta, V. K., Nayak, A., & Agarwal, S.** (2015). "Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects". **Environmental engineering research**, 20(1), 1-18.
- Hakanson, L.** (1980). "An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach". **Water research**, 14(8), 975-1001.
- Karwowska, B., & Dąbrowska, L.** (2017). "Bioavailability of heavy metals in the municipal sewage sludge". **Ecological Chemistry and Engineering**. A, 24(1).
- Kinuthia, G. K., Ngunjiri, V., Beti, D., Lugalia, R., Wangila, A., & Kamau, L.** (2020). "Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: Community health implication". **Scientific reports**. 10(1), 1-13.
- Mike, S.M.J.** (2008). "The microbial nitrogen cycle". **Environ. Microbiol.**, 10(11), 2903-2909
- Mittal, A.** (2011). "Biological wastewater treatment". **Water Today**, 1, 32-44
- Okoh, A. I., Odjadjare, E. E., Igbinsola, E. O., & Osode, A. N.** (2007). Wastewater treatment plants as a source of microbial pathogens in receiving watersheds. *African Journal of Biotechnology*, 6(25).
- Payne, W.** (1973). "Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms". **Bacteriological reviews**, 37(4), 409-452.
- Perin, G., Craboleda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M. L., & Orio, A. A.** (1985). "Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination". **Heavy metals in the environment**, 2(1), 454-456.
- Piccirillo, C., Pereira, S. I. A., Marques, A. P. G. C., Pullar, R. C., Tobaldi, D. M., Pintado, M. E., & Castro, P. M. L.** (2013). "Bacteria immobilization on hydroxyapatite surface for heavy metals removal". **Journal of environmental management**, 121, 87-95.
- Prochaska, C., & Zouboulis, A.** (2020). "A mini-review of urban wastewater treatment in Greece: History, development and future challenges". **Sustainability**, 12(15), 6133.
- Russell, D. L.** (2019). *Practical wastewater treatment*. John Wiley & Sons.
- Saha, S., Saha, B. N., Pati, S., Pal, B., & Hazra, G. C.** (2017). "Agricultural use of sewage sludge in India: benefits and potential risk of heavy metals contamination and possible remediation options—a review". **International Journal of Environmental Technology and Management**, 20(3-4), 183-199.
- Santoro, A., Held, A., Linsinger, T. P., Perez, A., & Ricci, M.** (2017). "Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: The case study of a certified reference material". **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 89, 34-40.
- Shamuyarira, K. K., & Gumbo, J. R.** (2014). "Assessment of heavy metals in municipal sewage sludge: a case study of Limpopo Province, South Africa". **International journal of environmental research and public health**, 11(3), 2569-2579.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R.** (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning.

Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. G., & Bisson, M. J. A. C. (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". **Analytical chemistry**, 51(7), 844-851.

Titilawo, Y., Adeniji, A., Adeniyi, M., & Okoh, A. (2018). "Determination of levels of some metal contaminants in the freshwater environments of Osun State, Southwest Nigeria: A risk assessment approach to predict health threat". **Chemosphere**, 211, 834-843.

Turek, A., Wieczorek, K., & Wolf, W. M. (2019). "Digestion procedure and determination of heavy metals in sewage sludge—An analytical problem". **Sustainability**, 11(6), 1753.

Tytla, M. (2019). "Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risk in sewage sludge from municipal wastewater treatment plant located in the most industrialized region in Poland—case study". **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 16(13), 2430.

WEF, A. A. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation*, 21st Edition, Washington DC, USA.

Wei, Y., Van Houten, R. T., Borger, A. R., Eikelboom, D. H., & Fan, Y. (2003). "Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment". **Water research**, 37(18), 4453-4467.

Water Research Commission (WRC). (2016). Wastewater treatment technologies-a basic guide. Available at: https://www.pseau.org/outils/ouvrages/wrc_wastewater_treatment_technologies_a_basic_guide_2016.pdf

Zdeb, M., Pawlowska, M., & Pacan, J. (2020). "The Influence of anaerobic digestion on selected heavy metals fractionation in sewage sludge". **Journal of Ecological Engineering**, 21(3).

Zhang, X., Wang, X. Q., & Wang, D. F. (2017). "Immobilization of heavy metals in sewage sludge during land application process in China: A review". **Sustainability**, 9(11), 2020.

Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., & Shen, Z. (2012). "Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: new evidence of the relationships between two typical index methods". **Journal of hazardous materials**, 241, 164-172.

Ηλεκτρονικές διευθύνσεις

<http://astikalimata.ypeka.gr/Services/Pages/WtpViewApp.aspx> (Προσπέλαση την: 2/12/2021)

https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B1%CF%81%CE%AD%CE%B1_%CE%BC%CE%AD%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%B1 (Προσπέλαση την: 19/11/2021)