ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
026000200741

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

006

Δημοσθένης Λ. Γκιώκας
Περιβαλλοντολόγος

Ανάπτυξη Μεθόδων Προσυγκέντρωσης για τον Προσδιορισμό Μεταλλικών Ιχνοστοιχείων σε Φυσικά Νερά και Υγρά Απόβλητα και Ανάπτυξη Μαθηματικού Μοντέλου Προσομοίωσης

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2003

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

06
00

Δημοσθένης Λ. Γκιώκας
Περιβαλλοντολόγος

Ανάπτυξη Μεθόδων Προσυγκέντρωσης για τον Προσδιορισμό Μεταλλικών Ιχνοστοιχείων σε Φυσικά Νερά και Υγρά Απόβλητα και Ανάπτυξη Μαθηματικού Μοντέλου Προσομοίωσης

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2003

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πρόλογος

Η εκπόνηση της διατριβής αυτής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η διατριβή αποτελείται από δύο μέρη. Το πρώτο είναι θεωρητικό και περιλαμβάνει μια περιγραφή της χημείας και της συμπεριφοράς των μετάλλων στο περιβάλλον, η ανάλυση των οποίων αποτελεί τον κύριο στόχο της διατριβής. Επίσης στο θεωρητικό μέρος περιγράφεται η συμπεριφορά των μετάλλων κατά την επεξεργασία των υγρών αστικών αποβλήτων ενώ παρατίθενται οι βασικές έννοιες των κυριοτέρων μεθόδων και τεχνικών στοιχειακής ανάλυσης. Στο δεύτερο μέρος, το οποίο είναι πειραματικό, περιγράφονται διάφορες προσεγγίσεις για την ανάλυση διαφόρων μεταλλικών ιόντων (με έμφαση στα κυριότερα στοιχεία μεταπτώσεως που είναι ο χαλκός και ο ψευδάργυρος) σε δείγματα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος με χρήση της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης. Στο τέλος της διατριβής υπάρχει μια συνοπτική περιγραφή του πειραματικού σκέλους στα αγγλικά και στα ελληνικά

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της διατριβής.

Η επίβλεψη της διατριβής έγινε από τον Καθηγητή Μιλτιάδη Ι. Καραγιάννη, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές και την ποικιλόμορφη στήριξη και συμπαράσταση καθ'όλη την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Αναπλ. Καθηγητή Τριαντάφυλλο Αλμπάνη (ως επιβλέπων Καθηγητή),

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Καθηγητή Μιχάλη Αγγελίδη και Καθηγητή Θεμιστοκλή Κουϊμτζή για την πολύπλευρη στήριξη τους, τις εύστοχες υποδείξεις και διορθώσεις καθώς και για την εποικοδομητική τους κριτική. Ευχαριστώ επίσης τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής Καθηγητή Νικόλαο Ευμοιρίδη, Αναπλ. Καθηγητή Αναστάσιο Στάμου και Λέκτορα Χρήστο Νάνο για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Ευάγγελο Παλαιολόγο για την ουσιαστική βοήθεια στην ολοκλήρωση και συγγραφή της διατριβής.

Ευχαριστίες οφείλω στα μέλη Δ.Ε.Π. του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, Βελτσίστα Παναγιώτη (Επικ. Καθηγητή), Κονιδάρη Κων/να (Επικ. Καθηγήτρια), Σταλίκα Κων/νο (Λέκτορα) και ιδιαίτερα στον κ. Βλεσσίδη Αθανάσιο (Λέκτορα) για την βοήθεια και την συνεργασία τους, καθώς και στον Δρ. Παναγιώτη Παρασκευά από το Τμήμα Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αιγαίου για την συνεργασία του και τις πολύτιμες παρατηρήσεις του σε θέματα επεξεργασίας αποβλήτων.

Ευχαριστώ πολύ τους συναδέλφους Δρ. Μάμαντο Προδρομίδη, Δρ. Ιωάννη Πέττα, κ. Χρήστο Κατσαούνο, κ. Αλέξανδρο Παππά, κ. Κων/νο Τσιαφούλη, και κ. Ηλία Κάζο για την συνεργασίας τους.

Ευχαριστώ τους γονείς μου για την ηθική τους υποστήριξη και συμπαράσταση.

Ευχαριστώ τέλος όλους όσους με στήριξαν και μου συμπαραστάθηκαν σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Δημοσθένης Γκιώκας

Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2003

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΦΙΕΡΩΝΕΤΑΙ ΣΤΟΥΣ ΓΟΝΕΙΣ ΜΟΥ

ΚΑΙ ΣΤΗ ΝΟΝΑ ΜΟΥ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - *Βαρέα Μέταλλα στο Περιβάλλον. Πηγές, συμπεριφορά και τοξικές επιδράσεις.*

1.1 ΓΕΝΙΚΑ 1

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ 2

1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 3

1.3.1 Γεώσφαιρα 4

1.3.2 Υδρόσφαιρα 8

1.3.3 Ατμόσφαιρα 9

1.4 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 10

1.5 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 12

1.5.1 Ατμόσφαιρα 13

1.5.2 Έδαφος 14

1.5.3 Φυσικά νερά 16

1.5.3(α) ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ 16

1.5.3(β) ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ 25

1.6 ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ 28

1.7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 32

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - *Βαρέα Μέταλλα στα Υγρά Αστικά Απόβλητα και την Επεξεργασία Αποβλήτων. Πηγές, μηχανισμοί και διεργασίες απομάκρυνσης.*

2.1 ΓΕΝΙΚΑ 37

2.2 ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ 38

2.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΣΟ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΥΑΑ. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ 41

2.3.1 ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 43

2.3.2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ – ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ 47

2.3.2.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 48

Λειτουργικές Παράμετροι 48

Φυσικοχημικές Παράμετροι 51

(α) Αρχική συγκέντρωση μετάλλων 52

β) Αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και ειδοταυτοποίσης - Επίδραση διαλυτότητας 52

(γ) Οξειδοναναγωγικές συνθήκες 56

(δ) Επίδραση του pH. 56

(ε) Σύσταση των υγρών αποβλήτων 57

(στ) Επίδραση του σθένους των μετάλλων 59

(ζ) Ανταγωνιστική δράση μεταξύ των μετάλλων 59

Βιολογικές Παράμετροι – Εξωκυτταρικά Πολυμερή 62

2.3.2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 64

2.3.2.3 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 66

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.3.2.4 ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 67

2.4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ 73

2.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - *Τεχνικές και Μέθοδοι Στοιχειακής Ανάλυσης Μεταλλικών Ιόντων*

3.1 ΓΕΝΙΚΑ 87

3.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ 89

3.2.1 ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ 89

3.2.1.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS) 92

Φλογοφασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS). 93

Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμικό φούρνο γραφίτη (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry – ETAAS). 95

Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων (Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry – HGAAS). 96

Παρεμποδίσεις στην Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης 97

3.2.1.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (AES) 98

3.2.1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (AFS) 99

3.2.1.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRF) 101

3.2.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ 102

3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 102

3.3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 103

(α) Εξάτμιση και απόσταξη. 104

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(β) Μετατροπή σε πτητικές ενώσεις-Γέννηση Υδριδίων 105

(γ) Εκχύλιση με υγρούς διαλύτες. 106

(δ) Καταβύθιση. 109

(ε) Ιονανταλλαγή και προσρόφηση σε χρωματογραφικές στήλες. 109

(στ) Εκχύλιση σημείου νεφέλωσης 111

(ζ) Προσυγκέντρωση σε Μεμβράνες 112

3.3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 113

(α) Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης. 113

(β) Χρωματογραφία ιονανταλλαγής. 114

3.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 115

ΠΡΟΟΙΜΙΟ 119

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ***Κατασκευή Χημικά Τροποποιημένων Πολυμερικών Μεμβρανών με 1-(2-Πυριδυλαζο)-2-Ναφθολιο για την Προσυγκέντρωση και Προσδιορισμό Ιχνών Ψευδαργύρου Με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.***

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 123

1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 125

1.2.1 Υλικά 125

1.2.2 Παρασκευή των χημικά τροποποιημένων μεμβρανών με PAN 125

1.2.3 Οργανολογία – Αναλυτικές Διατάξεις 126

1.2.4 Πειραματική Πορεία 127

1.2.5 Πραγματικά δείγματα 127

1.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 128

1. 5 ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ 133

1.6 ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ 135

1.7 ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 137

1.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 138

1.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 138

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ***Προσδιορισμός Χαλκού με Χρήση Μικτών Μικυλλιακών Συστημάτων και Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης μέσο Ειδοταυτοποίησης των Ιοντικών και Συμπλεγμένων μορφών του με Οργανική Ύλη σε Φυσικά Νερά και Απόβλητα.***

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 141

2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 144

2.2.1 Απομόνωση Φουλβικού οξέως (ΦΟ) 144

2.2.2 Υλικά 145

2.2.4 Οργανολογία – Αναλυτικές Διατάξεις 146

2.2.5 Δείγματα 147

2.2.5.α. Παρασκευή και προετοιμασία τεχνητών περιβαλλοντικών υδατικών δειγμάτων 147

2.2.5.β Κατεργασία πραγματικών δειγμάτων 147

2.2.6 Πειραματικές Πορείες 148

2.2.6.α Προτεινόμενη πειραματική πορεία 148

2.2.6.β Μέθοδοι Αναφοράς 149

2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 150

2.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ 159

2.5 ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ 160

2.6 ΑΝΆΛΥΣΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 161

2.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 163

2.8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 164

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - *Ανάπτυξη και Πιστοποίηση Μεθοδολογίας Βασισμένη στο Σημείο Νεφέλωσης για την Πολυστοιχειακή Ανάλυση Μεταλλικών Ιόντων σε Φυσικά Νερά – Εφαρμογή στον Ποταμό Λούρο και την Παράκτια Περιοχή της Πρέβεζας.*

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 167

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 169

3.2.1 ΥΛΙΚΑ 169

3.2.2 Οργανολογία – Αναλυτικές Διατάξεις 171

3.2.3 Δείγματα 172

3.2.4 Πειραματικές Πορείες 173

3.2.4.α Προτεινόμενη πειραματική πορεία (μέθοδος σημείου νεφέλωσης-cloud point extraction - CPE) 173

3.2.4.β Κατευθυνόμενη κλασματική κρυσταλλοποίηση σε χαμηλή θερμοκρασία (Low Temperature Directed Crystallization – LTDC) 174

3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 176

ΜΕΡΟΣ Α- ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ 176

Επίδραση Του pH 176

Επίδραση της Συγκέντρωσης του APDC 178

Επίδραση της Συγκέντρωσης του TX-114. 179

Επίδραση της Θερμοκρασίας 180

Επίδραση του Χρόνου Επώασης. 180

Παρεμποδίσεις 181

ΜΕΡΟΣ Β- ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ 183

Ακρίβεια 184

Έλεγχος Ανακτήσεων 187

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εφαρμογή 188

ΜΕΡΟΣ Γ- ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ 193

Χαρακτηριστικά Περιοχών Μελέτησς 193

Αποτελέσματα Ελέγχου Ρύπανσης 194

3.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 209

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - *Προσδιορισμός, Μελέτη και Μαθηματική Προσομοίωση της Κατανομής Μεταλλικών Ιόντων κατά την Πρωτοβάθμια Επεξεργασία των Υγρών Αποβλήτων.*

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 212

4.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΌΒΛΕΨΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΌΝΤΩΝ. 216

4.3 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΌΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ ΚΑΘΙΖΗΣΗ. 218

4.4 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΈΘΟΔΟΙ - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΑΔΩΝ ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ 220

4.4.1 Δεδομένα Πιστοποίησης των μοντέλων 220

4.4.2 Αναλυτικές Μέθοδοι 223

4.4.2.β Αιωρούμενα Στερεά 223

4.4.2.γ Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) 224

4.4.2.δ Διαλυμένα μέταλλα 224

4.4.2.ε Μέταλλά προσροφημένα στα αιωρούμενα σωματίδια 225

4.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ 225

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ 227

4.6.1 Δυναμική προσομοίωση 227

Εμπειρικό μοντέλο 229

Μηχανιστικό μοντέλο 229

4.6.2 Προσομοίωση σταθερής κατάστασης λειτουργίας 230

4.6.3 Βελτιστοποίηση των μαθηματικών μοντέλων 231

4.7 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ 235

4.7.1 Ποιοτική αξιολόγηση δεδομένων 235

4.7.2 Εφαρμογή του μοντέλου 237

4.7.3 Ολοκλήρωση και απλοποίηση της εφαρμογής του μοντέλου 240

4.7.4 Καθίζηση των μετάλλων σαν συνάρτηση του pH 243

4.7.5 Εφαρμογή του μοντέλου στα δεδομένα του Norwich 244

4.7.6 Συγκριτική εφαρμογή με άλλα μαθηματικά μοντέλα 249

4.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 251

4.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 251

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 256

SYMMARY 259

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Βαρέα Μέταλλα στο Περιβάλλον.	*Θεωρητικό Μέρος*
Πηγές, συμπεριφορά και τοξικές επιδράσεις	*Κεφάλαιο 1ο.*

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά της γεώσφαιρας, ατμόσφαιρας, υδρόσφαιρας και βιόσφαιρας και συναντώνται σε διάφορες αναλογίες στο φυσικό περιβάλλον. Η κύρια φυσική πηγή τους είναι η γεώσφαιρα μέσω της αποσάθρωσης και διάβρωσης των εδαφών και της ηφαιστειακής δραστηριότητας ενώ σημαντική είναι η συνεισφορά των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως η εξόρυξη των φυσικών μεταλλευμάτων, τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα κ.α. Η μεγαλύτερη ποσότητα των μετάλλων που προέρχονται και από τις δυο αυτές πηγές βρίσκεται σε εδαφικές εναποθέσεις καθώς και στα ιζήματα των υδάτινων μαζών.

Στο περιβάλλον, τα μέταλλα υπάρχουν σε διάφορες χημικές μορφές οι οποίες συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο. Έτσι πολλά μεταλλικά στοιχεία είναι διαλυτά, ευκίνητα και πιθανώς βιοδιαθέσιμα ενώ άλλα είναι αδιάλυτα και βιολογικά αδρανή (ανενεργά). Η μορφή του κάθε μετάλλου καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από τις πηγές του (φυσικές ή μη) αλλά και από τις αλληλεπιδράσεις του με τα φυσικά συστατικά του περιβάλλοντος. Συνήθως, οι χημικές και βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον τείνουν να μετατρέψουν τα μέταλλα σε χημικά σταθερές και μη-βιοδιαθέσιμες μορφές.

Τα μέταλλα χωρίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες ανάλογα με την χρησιμότητα τους στην ανάπτυξη και διαβίωση των οργανισμών. Έτσι στοιχεία όπως ο σίδηρος, το μολυβδαίνιο, ο ψευδάργυρος κ.α. είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη φυτικών και ζωικών οργανισμών ενώ άλλα όπως το κάδμιο, το χρώμιο (ως Cr(VI)), ο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υδράργυρος κ.α. δεν έχουν καμία σημαντική διατροφική και βιοχημική σημασία. Αντίθετα μάλιστα η ύπαρξη και συσσώρευση τους έχει τοξική δράση. Για το καλύτερο λοιπόν διαχωρισμό έχουν εισαχθεί δυο έννοιες οι οποίες, αν και συνώνυμες στην πραγματικότητα, χρησιμοποιούνται πολλές φορές για να δοθεί έμφαση στις δυο αυτές κατηγορίες. Έτσι, χαρακτηρίζονται ώς *βαρέα μέταλλα* όταν η ύπαρξη τους σχετίζεται με ενδεχόμενη ρύπανση και τοξικότητα (συνήθως συμπεριλαμβάνονται μέταλλα με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από $6g/cm^3$) και ως *ιχνοστοιχεία* όταν η ύπαρξη τους είναι συνυφασμένη με βασικές βιοχημικές διεργασίες των διαφόρων οργανισμών.

Στο κεφάλαιο αυτό θα δοθεί έμφαση στην μελέτη των μετάλλων στο περιβάλλον παραθέτοντας βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν τις πηγές, την τύχη και συμπεριφορά τους καθώς και μερικά στοιχεία τοξικολογίας, καταδεικνύοντας έτσι την σημαντικότητα της μελέτης τους στο φυσικό περιβάλλον.

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η χρήση των μετάλλων χρονολογείται από την εποχή του χαλκού. Η παραγωγή και χρήση μετάλλων έχει αναφερθεί σε πολλά σημεία στον κόσμο ξεκινώντας από την αρχαία Ευρώπη και μέση ανατολή, επεκτεινόμενη στην Κίνα και την Αφρική. Στην εποχή της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας η εξόρυξη του σιδήρου, αργύρου, κασσίτερου, χαλκού και μολύβδου ήταν μια σημαντική δραστηριότητα σε όλο τον γνωστό αρχαίο κόσμο (1,2).

Η βιομηχανική επανάσταση αύξησε σημαντικά την χρήση των μετάλλων η οποία και συνεχίστηκε με αμείωτη ένταση στον 20° αιώνα (3). Η ξέφρενη πορεία προς την παραγωγή και εξόρυξη μετάλλων είχε όμως και τις αρνητικές τις συνέπειες

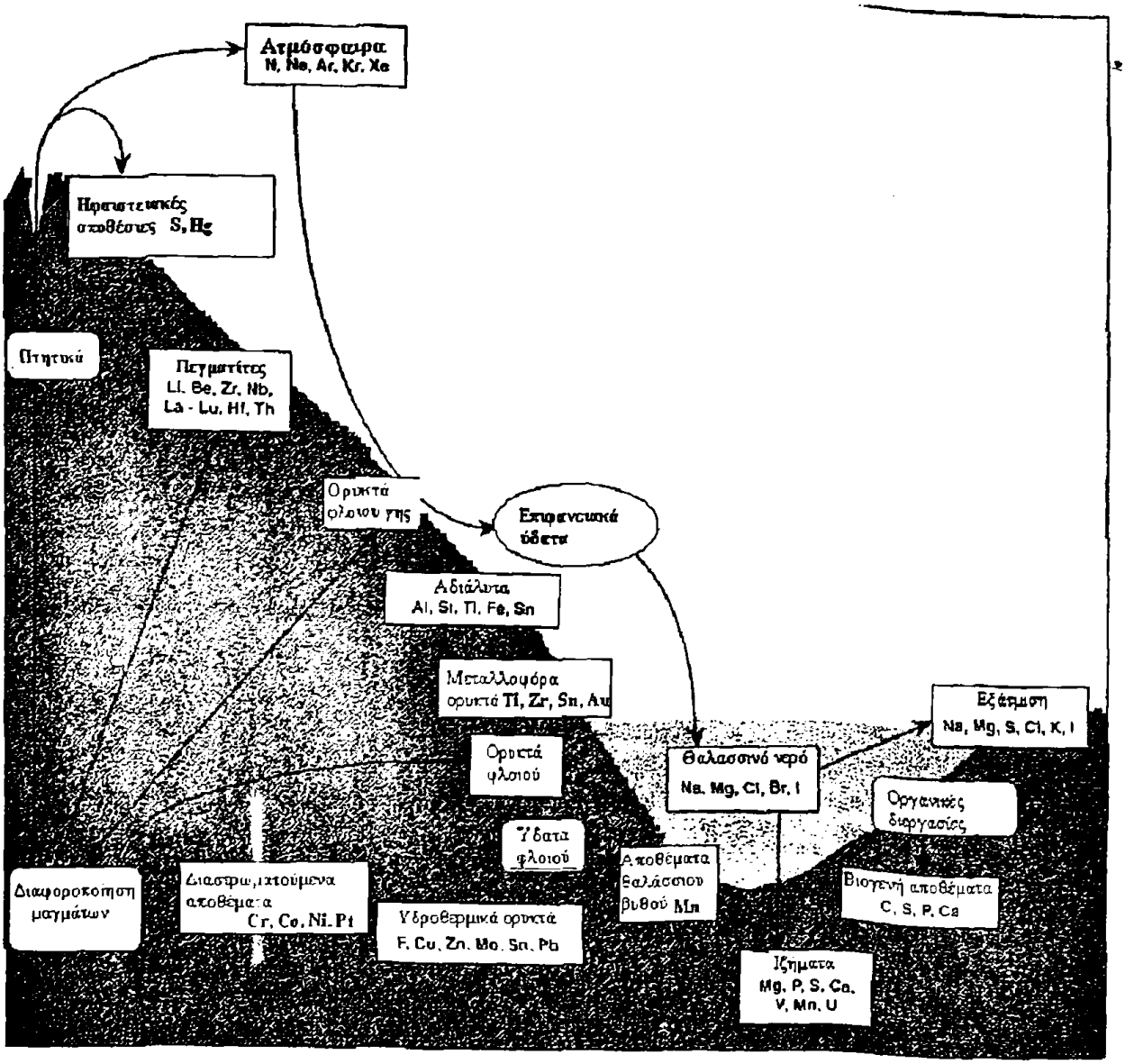
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

κάτι που αποτέλεσε και την βάση για μια πιο κριτική θεώρηση των επιδράσεων της αλόγιστης απόρριψης των μετάλλων στο περιβάλλον. Η ασθένεια Minimata (νευρολογικές διαταραχές) συσχετίστηκε με την απελευθέρωση υδραργύρου από χημική βιομηχανία (4) με αποτέλεσμα την ρύπανση των παράκτιων υδάτων και των αυτοχθόνων ψαριών που αποτελούσαν την διατροφική βάση των κατοίκων της περιοχής. Από την άλλη, ως κύριο αίτιο της ασθένειας Itai-Itai (σκελετικές παραμορφώσεις και νεφρικές βλάβες), η οποία αναγνωρίστηκε κατά την διάρκεια αλλά και μετά τον 2ο Παγκόσμιο πόλεμο, ήταν η ρύπανση από απόβλητα καδμίου από ορυχεία μολύβδου-ψευδαργύρου προκαλώντας σημαντική ρύπανση των εδαφών στα οποία γινόταν καλλιέργεια ρυζιού με αποτέλεσμα την δηλητηρίαση των κατοίκων των γειτονικών περιοχών των οποίων η διατροφή βασιζόταν στο ρύζι (5).

1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η κατανομή των μετάλλων στην επιφάνεια της γης καθορίζεται από πλήθος πολύπλοκων φυσικών και χημικών διεργασιών που συμβαίνουν ανάμεσα στα βασικά στοιχεία του περιβάλλοντος (γεώσφαιρα/ ατμόσφαιρα/ υδρόσφαιρα / βιόσφαιρα). Η αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων περιβαλλοντικών διαμερισμάτων μπορεί να αναπαρασταθεί απλουστευμένα από το Σχήμα 1.1.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.1 *Σχηματική απεικόνιση των φυσικών πηγών και της προέλευσης των μετάλλων στο περιβάλλον.*

1.3.1 ΓΕΩΣΦΑΙΡΑ

Τα μέταλλα είναι παρόντα σε όλη την επιφάνεια και τα βαθύτερα στρώματα της γης. Οξείδια, πυριτικά, αργιλλο-πυριτικά και άλλα σύμπλοκα τους συνιστούν τα πετρώματα και αποτελούν τα κύρια ανόργανα συστατικά των εδαφών. Η κατανομή των μετάλλων στα πετρώματα και η διασπορά τους στα εδάφη και τα νερά ως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αποτέλεσμα της αποσάθρωσης, καθορίζονται από πρωτογενείς και δευτερογενείς γεωχημικές διεργασίες που θα περιγραφούν εν συντομία παρακάτω.

Οι πηγές των μετάλλων από την αποσάθρωση και ακολούθως την διασπορά υλικού από πετρώματα πλούσια σε μέταλλα μπορούν κατά περιπτώσεις να είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Για παράδειγμα, σε υπερβασικά πετρώματα όπως τα οφιοειδή οι συγκεντρώσεις του χρωμίου και νικελίου κυμαίνονται κατά μέσο όρο στα επίπεδα των 1,8 g/Kg Cr και 2,00 mg/Kg Ni (6) με εύρος τιμών που μπορεί να φθάσει τα 0,1-7,0 mg/Kg Ni (7). Στοιχεία όπως το μολυβδαίνιο, σελήνιο και κάδμιο μπορούν να βρεθούν σε μεγάλες ποσότητες σε θαλάσσιους μαύρους αργιλικούς σχιστόλιθους διαφόρων ηλικιών και σε εδάφη που προήλθαν από αυτούς (Πίνακας 1.1). Οι συγκεντρώσεις μάλιστα στις οποίες απαντώνται είναι σε πολλές περιπτώσεις πολλαπλάσιες αυτών που απελευθερώνονται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, παρόλο που οι τελευταίες είναι σημαντικές.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα πετρώματα διαφέρουν σημαντικά (Πίνακας 1.1) αν και, όπως προαναφέρθηκε, συγκεκριμένοι συσχετισμοί μετάλλων και διαφόρων πετρωμάτων έχουν παρατηρηθεί σαν αποτέλεσμα των διεργασιών χημικής και φυσικής αποσάθρωσης. Οι διεργασίες αυτές μετατρέπουν το πέτρωμα, από σκληρό, συμπαγές και σχετικά αδρανές υλικό, σε έδαφος, το οποίο είναι μαλακό, πορώδες και χημικά ενεργό (8). Αντίθετα, χημικές διεργασίες όπως η διαλυτοποίηση, οξείδωση και υδρόλυση μπορούν να μετατρέψουν ορυκτά αρχικά ενεργά σε αδρανείς μορφές στο έδαφος (8).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 1.1 *Εύρος και μέσες τιμές των συγκεντρώσεων μερικών μετάλλων σε πυριγενή και ιζηματογενή πετρώματα. Οι συγκεντρώσεις σε ppm (6).*

	Πυριγενή			Αργιλικοί Σχιστόλιθοι		Ασβεστολιθικά	Αμμολιθικά
Στοιχεία	Ultramafic	Βασάλτικά	Γρανιτικά	Αργίλικά	Μαύροι	Ασβεστολιθικά	Ψαμμίτης
As^{3+}	0,3-16	0,2-10	0,2-13,8			0,1-8,1	0,6-9,7
	(3,0)	(2,0)	(2,0)	(10)		(1,7)	(2,0)
Cd^{2+}	0-0,2 (0,05)	0,006-0,6 (0,2)	0,003-0,18	0-11	<0,3-8,4		
			(0,15)	(1,4)	(1,0)	(0,05)	(0,05)
Cr^{3+}	1,00-3,40	40-600 (220)	2-90	30-590	26-1.000		
	(1,80)		(20)	(120)	(100)	(10)	(35)
Co^{2+}	90-270	24-90	1-15	5-25	7-100		
	(150)	(50)	(5)	(20)	(10)	(0,1)	(0,3)
Cu^{2+}	2-100	30-160	4-30	18-120	20-200		
	(15)	(90)	(15)	(50)	(70)	(4)	(2)
Fe^{3+}	(94.000)	(86.500)	14-30.000	(47.200)	(20.000)	(3.800)	(9.800)
Pb^{2+}		2-18	6-30	16-50	7-150		<1-31
	(1)	(6)	(18)	(20)	(30)	(9)	(12)
Hg^{2+}	0,004-0,5	0,002-0,5	0,005-0,4	0,005-0,51	0,03-2,8	0,01-0,22	0,001-0,3
	(0,1)	(0,05)	(0,06)	(0,09)	(0,5)	(0,04)	(0,05)
Mo		0,9-7	1-6	(2,5)	1-300		
	(0,3)	(1,5)	(1,4)		(10)	(0,4)	(0,2)
Ni^{2+}	270-3.600	45-410	2-20	20-250	10-500		
	(2.000)	(140)	(8)	(68)	(50)	(20)	(2)
Se	(0,05)	(0,05)	(0,05)	(0,6)		(0,08)	(0,05)
Zn^{2+}		48-240	5-140	18-180	34-1.500		2-41
	(40)	(110)	(40)	(90)	(100)	(20)	(16)

Το μέγεθος της απελευθέρωσης των μετάλλων από τα αρχικά πετρώματα κατά την αποσάθρωση εξαρτάται από το είδος των υπαρχόντων ορυκτών. Μέταλλα όπως ο χαλκός, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος εμφανίζονται συνήθως σε ευκόλως αποσαθρούμενα ορυκτά όπως κεροστίλβη (9). Ιζηματογενή πετρώματα όπως οι μαύροι αργιλικοί σχιστόλιθοι, οι οποίοι είναι συνήθως εμπλουτισμένοι σε στοιχεία

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

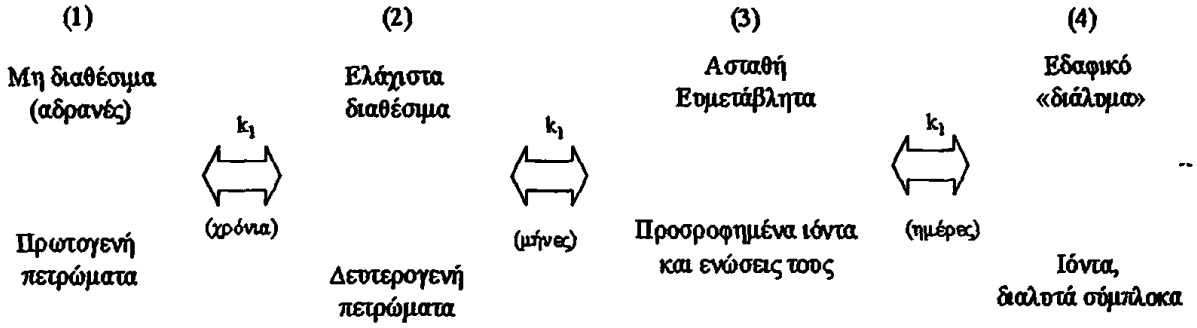
όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο, το μολυβδαίνιο, το σελήνιο και ο υδράργυρος, επίσης αποσαθρώνονται σχετικά εύκολα (10). Αντίθετα, αμμώδη πετρώματα πυριγενούς προέλευσης περιέχουν ορυκτά τα οποία αποσαθρώνονται αργά ενώ περιέχουν και μικρές ποσότητες μετάλλων. Ως λογική συνέπεια τα εδάφη αντικατοπτρίζουν την χημική σύσταση των μητρικών τους πετρωμάτων. Έτσι για παράδειγμα, εδάφη που σχηματίστηκαν από χοντρόκοκκα ιζήματα όπως αμμώδη πετρώματα και από πυριγενή γρανιτικά πετρώματα τείνουν να έχουν μικρότερες ποσότητες ιχνοστοιχείων (χαλκός, κοβάλτιο, νικέλιο) από ότι αυτά που προέρχονται από λεπτόκοκκα ιζηματογενή πετρώματα. Αντίστοιχα, ποσότητες μετάλλων ικανές να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις μπορούν να βρεθούν σε εδάφη που προήλθαν από εμπλουτισμένα πετρώματα.

Η τελική πάντως σύσταση του εδάφους καθορίζεται σημαντικά και από άλλους παράγοντες πέραν της σύστασης των μητρικών πετρωμάτων. Έτσι, σημαντική επίδραση ασκούν παράγοντες όπως αλλουβιακές (προσχωματικές) μεταφορές, η δράση αέρα και παγετώνων καθώς και παράγοντες όπως η συγκέντρωση της οργανικής ύλης, το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, το κλίμα, η τοπογραφία κ.α., τα οποία συνεργούν στην αναδιάρθρωση και μερικές φορές ολική αλλαγή της σύστασης του εδάφους (11).

Ως αποτέλεσμα των διεργασιών σχηματισμού και καθορισμού της σύστασης των εδαφών τα μέταλλα βρίσκονται σε διάφορες μορφές. Ένα πολύ μικρό ποσοστό μόνο συναντάται ως ελεύθερα ιόντα ή ως τα αντίστοιχα σύμπλοκα τους. Το μεγαλύτερο μέρος είναι προσροφημμένο στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών και της οργανικής ύλης από τις οποίες μπορούν να αποδεσμευτούν με ιονανταλλαγή με ιόντα υδρογόνου και άλλα κατιονικά είδη. Τα μέταλλα που εντάσσονται στην κατηγορία αυτή είναι βιοδιαθέσιμα και εισέρχονται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στην τροφική αλυσίδα κυρίως μέσω των φυτών. Επίσης, τα μέταλλα συναντώνται ως προσρόφημμένα σε οξείδια σιδήρου και μαγγανίου, ως ανθρακικά σύμπλοκα ή συμπλεγμένα με αδιάλυτα οργανικά μόρια ενώ υπάρχουν και σε κρυστάλλους δευτερογενών ορυκτών. Οι τελευταίες αυτές μορφές των μετάλλων είναι μη-βιοδιαθέσιμες και γενικά αδιάλυτες. Ανάλογα με τις συνθήκες και τον χρόνο οι διάφορες αυτές μορφές υπόκεινται σε αλλαγές και μετατροπές που περιγράφονται απλουστευμένα στο Σχήμα 1.2 (12).



Σχήμα 1.2 *Απλοποιημένη αναπαράσταση των μορφών των μετάλλων στα εδάφη, οι μεταβολές τους και ο ρυθμός μεταβολής (12).*

1.3.2 ΥΔΡΟΣΦΑΙΡΑ

Οι φυσικές πηγές των μετάλλων στην υδρόσφαιρα σχετίζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό με την επιφάνεια της γης μέσω της έκπλυσης των πετρωμάτων ενώ άλλες πηγές συμπεριλαμβάνουν την υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα, την έκπλυση των εδαφών, την δράση μετεωριτών, την ατμοσφαιρική απόθεση καθώς και την βιολογική δραστηριότητα (13). Για παράδειγμα, θαλάσσιοι κόνδυλοι Mn με 15-40% κατά μέσο όρο περιεκτικότητα σε Mn, είναι εμπλουτισμένοι με στοιχεία όπως Fe, Ni, Co, Cu, Mo κ.α. σε συγκεντρώσεις από 10-100 φορές μεγαλύτερες από αυτές που εμφανίζονται στον στερεό φλοιό της γης. Μεταλλο-σιδηρούχα ιζήματα, εμφανίζονται σε διάφορα βάθη στην Κόκκινη θάλασσα ενώ αποθέματα σιδήρου (μαζί

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με Mn και Al) βρίσκονται τοπικά σε μεσοωκεάνιες κορυφογραμμές ως αποτέλεσμα της διάβρωσης υποθαλάσσιων ηφαιστειακών πετρωμάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι και αυτό του As όπου οι συγκεντρώσεις του που κυμαίνονται από 1-10 μg/L σε μη ρυπασμένα εσωτερικά ύδατα μπορούν να ανέρθουν σε 100-5000 μg/L σε περιοχές ορυχείων (14).

1.3.3 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι μεταφορά των μετάλλων από και προς την ατμόσφαιρά σχετίζεται και με τα δυο προηγούμενα συστατικά του περιβάλλοντος την γεώσφαιρα και υδρόσφαιρα. Έτσι διάφορα μέταλλα μπορούν να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα μέσω της επίδρασης των ανέμων στην επιφάνεια της γης, μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων αλλά και από πυρκαγιές δασικών εκτάσεων, θαλάσσιων σταγονιδίων (sea-spray), υλικό από μετεωρίτες κ.λ.π. Στην περίπτωση μάλιστα των ηφαιστειακών εκρήξεων σημαντικές ποσότητες σκόνης και ατμών που περιέχουν μέταλλα μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες και να εναποτεθούν στην υδρόσφαιρα ή γεώσφαιρα μέσω των διεργασιών της υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Έτσι για παράδειγμα, η φυσική εξάτμιση του Hg από την επιφάνεια της γης εκτιμάται σε 18.000 τόνους περίπου ετησίως. Για τον Pb η εκτιμώμενη ετήσια εκπομπή στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται μεταξύ $18,6x10^6$ – $29,5x10^6$ Kg/χρόνο εκ των οποίων το 60-85% προέρχεται από την επίδραση του ανέμου. Για το Cd οι ίδιες εκτιμήσεις αναφέρουν τιμές της τάξης περίπου των 1,23 $x10^6$ Kg/χρόνο (11).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1.4 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Εκτός από τις φυσικές πηγές των μετάλλων στο περιβάλλον, εξίσου σημαντικές είναι και οι ανθρωπογενείς πηγές, που προέρχονται από πληθώρα δραστηριοτήτων με αποτέλεσμα την άμεση ή έμμεση απελευθέρωση των μετάλλων. Τέτοιες δραστηριότητες περιλαμβάνουν την εξόρυξη και επεξεργασία των ορυκτών, την βιομηχανία μετάλλων αλλά και δραστηριότητες όπως οι αγροτικές καλλιέργειες, η παραγωγή ενέργειας, οι μεταφορές και γενικά πολλές από τις καθημερινές δραστηριότητες του ανθρώπου. Για τον λόγο αυτό οι ανθρωπογενείς πηγές μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το είδος της δραστηριότητας, την φύση της και τον τρόπο διάχυσης των μετάλλων στο περιβάλλον, την φυσική μορφή των μετάλλων που απορρίπτονται (αέρια, υγρή, στερεή) και το είδος της απορροής (επιτηδευμένη, π.χ. καλλιέργειες- τυχαία π.χ. βιομηχανικά ατυχήματα – περιστασιακή).

Η ποσότητα των διαφόρων μετάλλων που απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω αυτών των δραστηριοτήτων μπορεί ενδεχομένως να σχετίζεται και με την πρωτογενή παραγωγή (εξόρυξη) των μετάλλων η οποία αναμφισβήτητα έχει αυξηθεί. (Πίνακας 1.2) (15). Έτσι, ανάλογα με το είδος των πηγών και των δραστηριοτήτων μπορούν να γίνουν εκτιμήσεις σχετικά με το εύρος των ποσοτήτων που εκπέμπονται ετησίως (11). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ατμοσφαιρικές εκπομπές του Pb από όλες τις διεργασίες εξόρυξης και τις αντίστοιχες μεταλλουργικές αποτελούν το 22% όλων των ανθρωπογενών πηγών, ενώ περίπου το 66% προέρχεται από την καύση καύσιμων. Για τον Sn οι μεταλλουργικές διεργασίες συνεισφέρουν το 17% εκ των ανθρωπογενών πηγών ενώ η καύση του πετρελαίου και η αποτέφρωση (incineration) των αποβλήτων το 68%. Στην περίπτωση του Cr, ενώ οι μεταλλουργικές διεργασίες

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συνεισφέρουν το 33% ετησίως των ανθρωπογενών πηγών, είναι πολύ μικρότερες σε ποσότητα από το αντίστοιχο 46% που προέρχεται από την απόρριψη υγρών αστικών αποβλήτων και λασπών. Πιο πρόσφατες μελέτες έδειξαν πως για συγκεκριμένα μέταλλα η συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από ότι των φυσικών (16). Έτσι για παράδειγμα οι φυσικές πηγές Zn και Pb στην ατμόσφαιρα συνιστούν μόλις το 1,8% και 4,1% των συνολικών εκπομπών και 25% περίπου για στοιχεία όπως το As, Cu, Se (16).

Πίνακας 1.2 *Μεταβολές στην παγκόσμια πρωτογενή παραγωγή μετάλλων (11).*

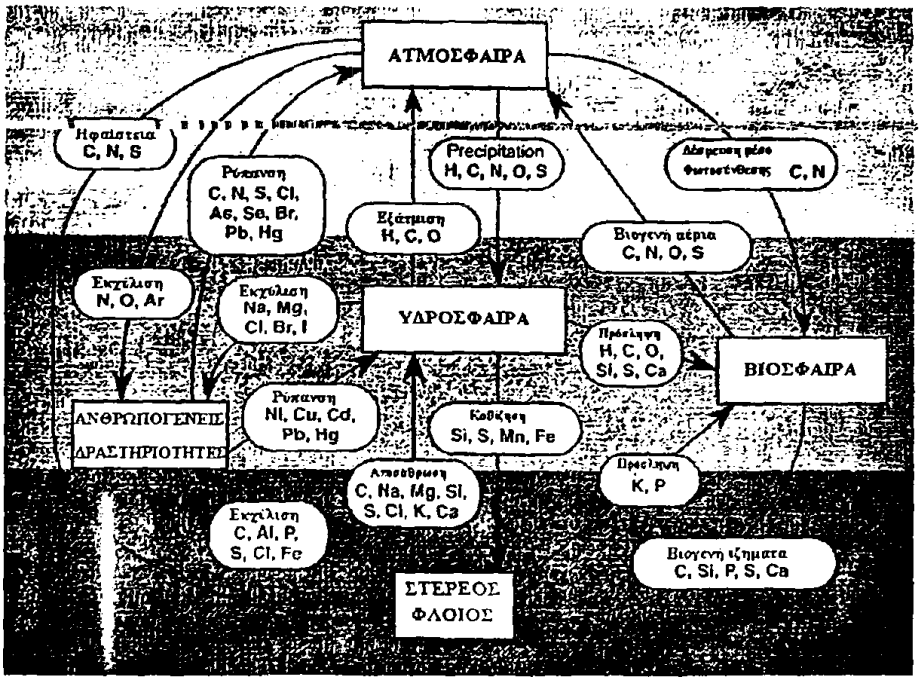
	Πρωτογενής παραγωγή (σε 10^3 τόνους / χρόνο)			
	1930	**1950**	**1980**	**1985**
Al	120	1500	15395	13600
Cd	1.3	6	15	19
Cr	560	2270	11248	9940
Cu	1611	2650	7660	8114
Fe	80180	189000	714490	715440
Pb	1696	1670	3096	3077
Mn	3491	5800	26270	
Hg	3.8	4.9	7.1	6.8
Ni	179	172	251	194
Sn	179	172	251	194
V		1.8	35	134
Zn	1394	1970	5229	1372

Σε τοπική κλίμακα, οι τιμές μπορεί να διαφέρουν ακόμη περισσότερο. Μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε 53 πόλεις του Ηνωμένου Βασιλείου έδειξε ότι ο γεωμετρικός μέσος των τιμών του Pb στα εδάφη ήταν 650 mg/Kg έναντι 230 mg/Kg αλλού (17) ενώ μια μέση τιμή της τάξης των 48 mg/Kg βρέθηκε σε μελέτη 2.780 μη ρυπασμένων εδαφών (18). Μαζί με τον Pb, παρατηρήθηκαν και υψηλές τιμές Cu, Cd,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

και Zn. Παρομοίως, μετρήσεις του Pb στο έδαφος αστικών πάρκων στις Η.Π.Α. έδειξαν συγκεντρώσεις της τάξης των 200-3300 mg/Kg έναντι 18 mg/Kg σε 3000 καλλιεργήσιμα εδάφη (19).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω στοιχεία, στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα της μεταφοράς των μετάλλων στο περιβάλλον, συνυπολογίζοντας ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές,.



Σχήμα 1.3 *Συνοπτική αναπαράσταση των διεργασιών που εμπλέκονται στον κύκλο των μετάλλων στο περιβάλλον.*

1.5 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η μελέτη και κατανόηση της συμπεριφοράς των μετάλλων στα διάφορα συστατικά του περιβάλλοντος (αέρας, έδαφος, νερό) είναι πρωταρχικής σημασίας για την κατανόηση των μηχανισμών εισόδου τους στην τροφική αλυσίδα. Προς την κατεύθυνση αυτή στοχεύει και ο διαχωρισμός των ανθρωπογενών και φυσικών πηγών

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

καθώς οι μηχανισμοί αλλά και οι χημικές μορφές των μετάλλων διαφέρουν ανάλογα με την πηγή.

1.5.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην ατμόσφαιρα μεταβάλλονται σημαντικά ανάλογα με την απόσταση από την πηγή (καθώς η διάχυση στην ατμόσφαιρα οδηγεί σε σημαντική αραίωση) και τις μετεωρολογικές συνθήκες. Επίσης, το μέγεθος των αιωρούμενων στερεών παίζει καθοριστικό ρόλο στην μεταφορά και τον χρόνο παραμονής, με τα μικρότερα σωματίδια να παραμένουν εν αιώρηση περισσότερο. Τα περισσότερα σωματίδια στον αέρα, στα οποία έχουν παρατηρηθεί οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων, έχουν διάμετρο από 0,01-10 μm (20). Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 10μm καθιζάνουν γρήγορα, λόγω βαρύτητας, ενώ αυτά με διάμετρο μικρότερη από 10μm τείνουν να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Μικρότερα σωματίδια μπορούν να μεταφερθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις ανάλογα και με την επίδραση του ανέμου. Σε τοπική κλίμακα η κατακρήμνιση των σωματιδίων αυτών επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, η σημαντικότερη είναι η βροχόπτωση. Με τον τρόπο αυτό τα σωματίδια, και τα μέταλλα τα οποία φέρουν, εναποτίθενται στην επιφάνεια των εδαφών και ωκεανών (υγρή εναπόθεση). Από την άλλη, η βαρυτική κατακρήμνιση αποτελεί τον δεύτερο σημαντικό μηχανισμό εναπόθεσης των ατμοσφαιρικά μεταφερόμενων μετάλλων (ξηρή εναπόθεση).

Σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική μεταφορά και ακολούθως στην εισροή των μετάλλων στην τροφική αλυσίδα παίζει και η χημική μορφή του μετάλλου στην ατμόσφαιρα. Έτσι για παράδειγμα ο Pb εκπέμπεται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων είναι με την μορφή βρωμοχλωριδίων ενώ η επίδραση του ανέμου σε

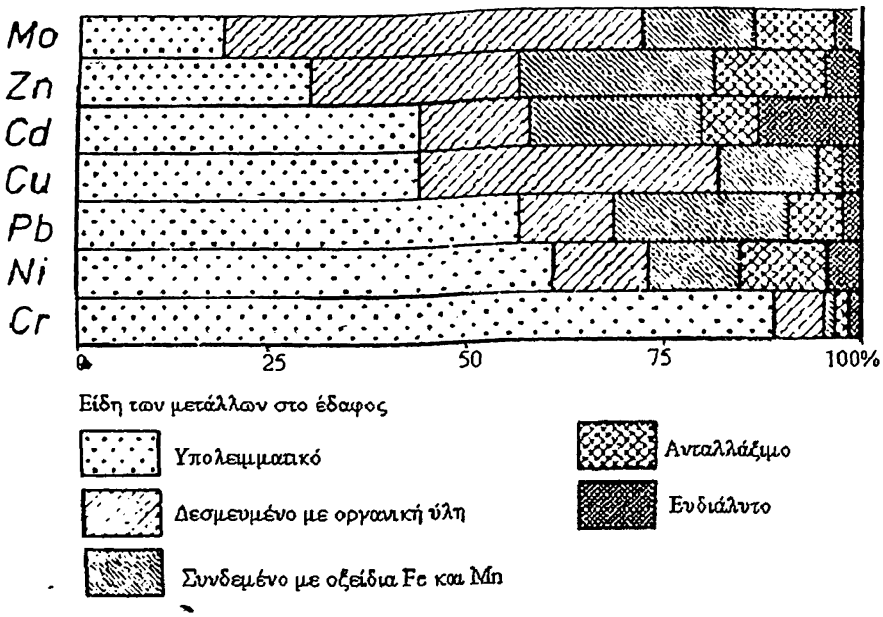
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μεταλλεύματα συνεισφέρει Pb ως PbS και $PbSO_4$· από ορυχεία εκπέμπονται επιπρόσθετα $PbO.PbSO_4$ και PbO. Παρομοίως, ο ατμοσφαιρικός Hg είναι πιθανό να βρεθεί ως στοιχειακός Hg, $HgCl_2$ και σε μορφές οργανο-υδραργυρικών ενώσεων ενώ ο στοιχειακός Hg μπορεί να αποτελεί και το 50% της συνολικής ποσότητας στην ατμόσφαιρα (21).

1.5.2 ΕΔΑΦΟΣ

Η συμπεριφορά των μετάλλων στο έδαφος είναι πολύπλοκη και υπόκειται σε πληθώρα εξειδικευμένων και αλληλεπιδρώντων διεργασιών του εδάφους. Η πιο σημαντική παράμετρος που καθορίζει ουσιαστικά την χημική μορφή του μέταλλου στο έδαφος, είναι το pH. Ανάλογα με την τιμή του pH, συγκεκριμένα μέταλλα είναι βιοδιαθέσιμα ενώ άλλα όχι. Για παράδειγμα, σε όξινα εδάφη αυξάνεται η κινητικότητα και διαθεσιμότητα στοιχείων όπως Pb, Cd, Zn, ενώ σε αλκαλικά στοιχείων όπως Mo, As (με την μορφή των αντίστοιχων ανιόντων τους, μολυβδαινικά και αρσενικικά). Μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η προσρόφηση από την υγρή στην στερεά φάση του εδάφους μέσω μηχανισμών όπως κατιον- ή ανιον- ανταλλαγή, εκλεκτική προσρόφηση, συμπλοκοποίηση με οργανικές ενώσεις και συγκαταβύθιση. Άλλες διεργασίες που επηρεάζουν την κατανομή των μετάλλων στο έδαφος είναι η διαλυτοποίηση, η διάχυση, η ρόφηση / εκρόφηση, η συμπλοκοποίηση, η οξειδοαναγωγή κ.λπ.. Ανάλογα με την ισορροπία ανάμεσα στις διεργασίες αυτές καθορίζεται και η μορφή του μετάλλου ως συνάρτηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του. Ένα παράδειγμα κατανομής των μετάλλων στο έδαφος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.4 *Μορφές διαφόρων μετάλλων στο έδαφος ως ποσοστό (%) της ολικής συγκέντρωσης (22).*

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε διαθέσιμα μέταλλα όπως ο Zn και το Cd υπάρχουν κυρίως ως οργανικά συμπλεγμένα, ιονανταλλάξιμα και υδατοδιαλυτά. Για τον Cu και το Mo κυριαρχούν οι μορφές τους ως οργανικά συμπλεγμένα και ιονανταλλάξιμα ενώ τα Pb, Ni και Cr υπάρχουν κυρίως ως υπολειμματικά δηλαδή συμπλεγμένα με πυριτικά που τα καθιστούν ιδιαίτερα δυσκίνητα και μη-βιοδιαθέσιμα (22).

Σημαντικό ρόλο στο έδαφος παίζουν και οι αλληλεπιδράσεις με τους βακτηριακούς πληθυσμούς. Σε κάθε γραμμάριο εδάφους υπάρχουν περίπου 10 εκ. βακτήρια τα οποία έχουν ιδιαίτερα ενεργές επιφάνειες ικανές να προσροφούν και να δεσμεύουν μεταλλικά ιόντα. Τα βακτήρια συντελούν σε χημικές μεταβολές όπως οξείδωση, αναγωγή, συμπλοκοποίηση, μεθυλίωση και απομεθυλίωση, σχηματισμό χηλικών συμπλόκων κ.λ.π., επηρεάζοντας έτσι σημαντικά την μορφή και διαθεσιμότητα των μετάλλων (23).

Σημαντικός είναι επίσης και ο ρόλος των φυτικών οργανισμών στην τύχη των μετάλλων. Η πρόσληψη μετάλλων από τα φυτά αλλάζει την σύσταση του εδάφους

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

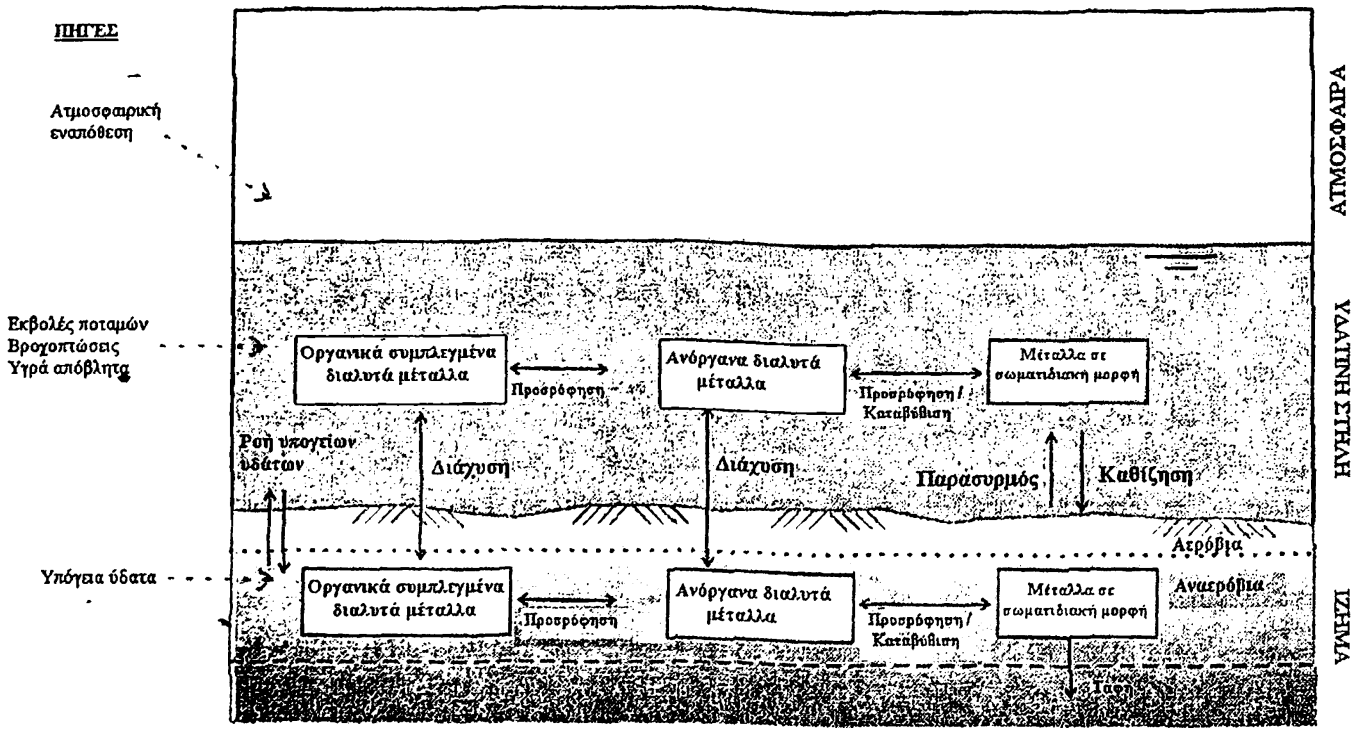
ενώ συνεισφέρει στην είσοδο τους στην τροφική αλυσίδα. Για παράδειγμα, η πρόσληψη Zn από το ριζικό σύστημα των φυτών μειώνει την πρόσληψη άλλων στοιχείων όπως το Cd προστατεύοντας το φυτό, αυξάνοντας όμως την αναλογία Cd/Zn στο έδαφος.

1.5.3 ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ

1.5.3(α) ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ

Με την είσοδο τους στο υδατικό περιβάλλον τα μέταλλα (ή οι ενώσεις τους) υπόκεινται σε αλληλουχία πολύπλοκων αντιδράσεων οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην χημική τους μορφή και τελικά στην τύχη τους στο υδάτινο οικοσύστημα (24,25). Πολλές μάλιστα από τις αντιδράσεις και διεργασίες αυτές μπορεί να αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα την αύξηση της πολυπλοκότητας της μελέτης της τύχης των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον. Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζονται επιγραμματικά οι σημαντικότερες διεργασίες που συνδράμουν στον καθορισμό της τύχης των μετάλλων στα φυσικά νερά.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.5 *Διαγραμματική απεικόνιση της τύχης των μετάλλων στα φυσικά νερά.*

Περιληπτικά, οι σημαντικότερες διεργασίες που καθορίζουν την μορφή και την συμπεριφορά των μετάλλων είναι οι εξής (26):

1. **Διεργασίες μεταφοράς**

α. Υδραυλική μεταφορά. Τα μέταλλα (διαλυμένα, στερεά ή προσροφημένα) μεταφέρονται από την φυσική ροή των υδάτων (ρεύματα).

β. Καθίζηση – ιζηματοποίηση. Επηρεάζουν πρωτίστως τα στερεά και προσροφημένα μέταλλα και δευτερευόντως τα διαλυμένα μέσω ισορροπιών προσρόφησης / εκρόφησης.

γ. Συγκαταβύθιση - διαλυτοποίηση. Επηρεάζει την χημική μορφή του μέταλλου και ως εκ τούτου την διαθεσιμότητα του.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. Διεργασίες βιομετασχηματισμού

Οι διεργασίες αυτές αναφέρονται κυρίως στην μικροβιακή δράση.

3. Διεργασίες φυσικοχημικών ισορροπιών και ειδοταυτοποίησης (speciation).

α. Ισορροπίες οξέων-βάσεων. Καθορίζουν την ιονική κατάσταση των οξέων-βάσεων και μπορούν να επηρεάσουν την πτητικότητα και τις διεργασίες συγκαταβύθισης / επαναδιαλυτοποίησης.

β. Ρόφηση / Προσρόφηση. Επηρεάζει την τύχη των μετάλλων καθώς διαλυμένα μέταλλα μεταφέρονται στην στερεή φάση και από εκεί στα ιζήματα. Ο βαθμός της μεταφοράς αυτής επηρεάζεται σημαντικά από το pH. Γενικά, σε χαμηλές τιμές pH προσροφούνται μικρές ποσότητες των μετάλλων και αυξάνονται όσο αυξάνεται και το pH (27). Η ύπαρξη της διαλυμένης οργανικής ύλης επηρεάζει την προσρόφηση, συμπλέκοντας μέταλλα και διατηρώντας τα έτσι εν αιώρηση.

γ. Αραίωση. Η αραίωση επηρεάζει έμμεσα την τύχη των μετάλλων μεταβάλλοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύματος (pH, οξειδοαναγωγικές συνθήκες, συγκέντρωση στερεών και οργανικής ύλης κ.α.).

4. Βιοσυσσώρευση / Βιομεγένθυνση.

Η βιοσυσσώρευση αναφέρεται στην είσοδο μη διασπώμενων και μη αφομοιώσιμων ενώσεων στην τροφική αλυσίδα ενώ η βιομεγένθυνση στην άνοδο των ενώσεων αυτών σε ανώτερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας

Σε γενικές γραμμές τα μέταλλα υπάρχουν στο υδάτινο περιβάλλον ως διαλυτά ανόργανα σύμπλοκα ή ιόντα, διαλυτά συμπλεγμένα με οργανική ύλη και ως σωματιδιακά, που συμπεριλαμβάνουν τόσο τις προσροφημένες όσο και τις συγκαταβυθιζόμενες μορφές τους.

Οι ανόργανες μορφές του μετάλλου συμπεριλαμβάνουν τόσο τα ελεύθερα ιόντα όσο και τα διάφορα ανόργανα σύμπλοκα του τα οποία και διαφέρουν ανάλογα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

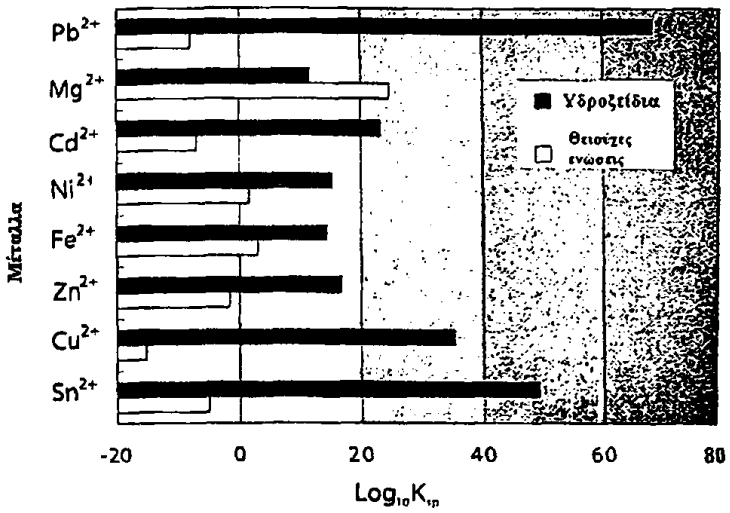
με το είδος του νερού (π.χ. θαλασσινό, υπόγειο κ.λπ.). Στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται τα ποσοστά συμπλοκοποίησης του ανόργανου Cu στο θαλασσινό νερό με διάφορα ανόργανα συμπλεκτικά ιόντα (28-31). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, τα περισσότερα δεδομένα συγκλίνουν προς μια μέση τιμή για όλα τα ιόντα καταδεικνύοντας την σημαντικότητα του εκάστοτε ιόντος στην χημική μορφή του χαλκού.

Πίνακας 1.3 *Ανόργανα χημικά είδη του Cu στο θαλασσινό νερό. Οι τιμές αναπαριστούν το ποσοστό επί του συνολικού ανόργανου Cu στο δείγμα (26-29).*

Αναφορά	Cu^{2+}	OH^-	Cl^-	F^-	SO_4^{2-}	CO_3^-
(26)	4	16	2	<1	<1	79
(26)	1	73	1	<4	<1	25
(27)	9	8	3	-	1	79
(28)	3	6	1	-	<1	90
(29)	4	6	<4	-	<4	86

Ο ρόλος των ιόντων OH^- είναι ιδιαίτερης σημασίας για την τύχη των μετάλλων και καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την μορφή των μετάλλων, αν δηλαδή θα βρίσκονται σε στερεά (σωματιδιακή) ή ελεύθερη μορφή. Έτσι ανάλογα με το pH του διαλύματος τα μέταλλα μπορεί να καθιζάνουν ως τα αντίστοιχα υδροξείδια (σε αερόβιες συνθήκες) ή σουλφίδια (σε αναερόβιες συνθήκες) εφόσον πληρούνται οι προϋποθέσεις από την αντίστοιχη K_{sp}. Στο Σχήμα 1.6(α) παρουσιάζονται οι διάφορες K_{sp} για πολλά κοινά μέταλλα που συναντώνται στα φυσικά νερά ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης τους με τα ιόντα OH^- ή των αντίστοιχων θειούχων ενώσεων τους.

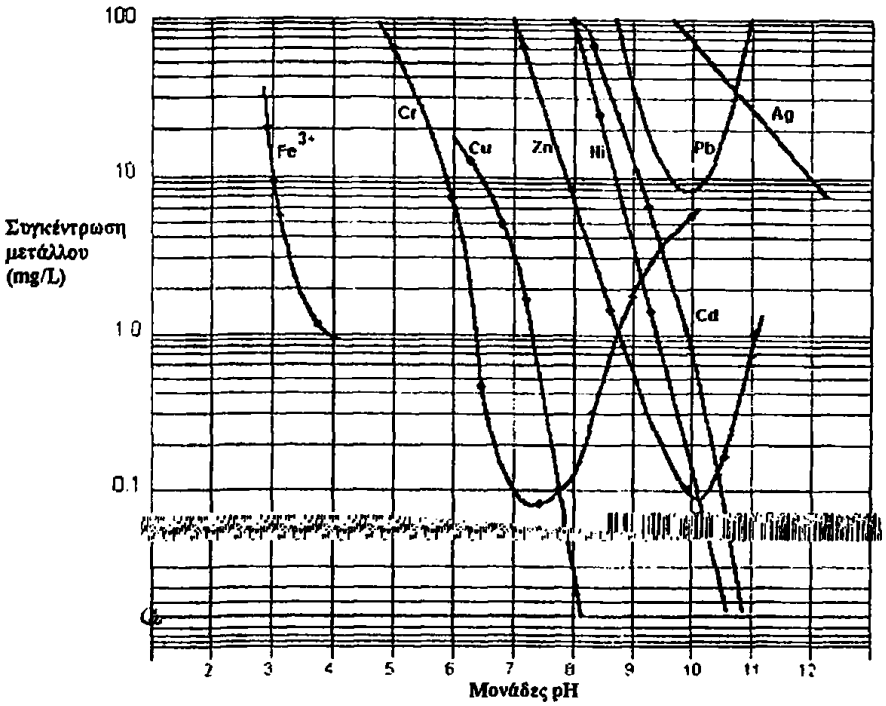
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.6 (α)

Διαλυτότητα των υδροξειδίων και των θειούχων ενώσεων διαφόρων μετάλλων στο νερό.

Αντίστοιχα το Σχήμα 1.6(β) δείχνει την διαλυτότητα των μετάλλων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης και του pH μόνο όμως για το υδροξείδια που παίζουν τον πιο σημαντικό ρόλο στα οξικά ύδατα.



Σχήμα 1.6 (β)

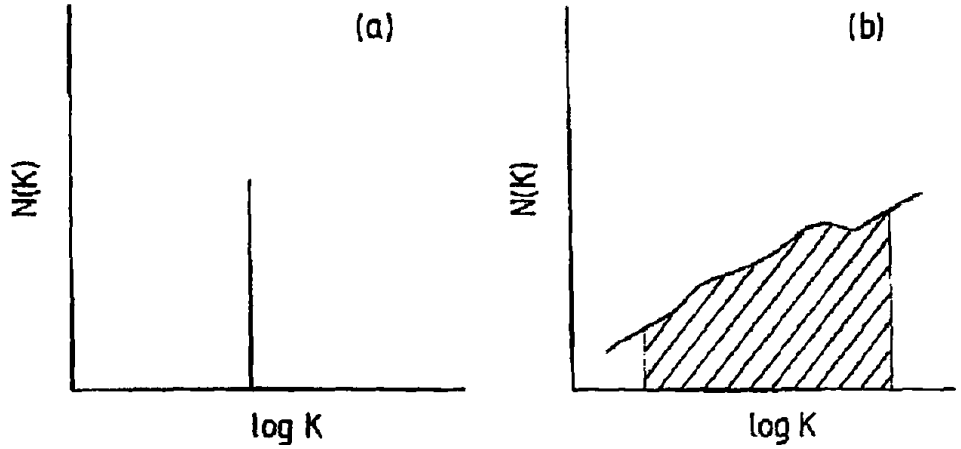
Επίδραση του pH στην διαλυτότητα των υδροξειδίων διαφόρων μετάλλων στο νερό.

Να σημειωθεί ότι οι τιμές αυτές αναφέρονται σε απεσταγμένο νερό και ως εκ τούτου είναι μόνο ενδεικτικές καθώς στα πραγματικά νερά οι τιμές αυτές δύναται να μεταβάλλονται καθότι διάφορα συμπλεκτικά ιόντα (συμπεριλαμβανομένης και της οργανικής ύλης) επηρεάζουν την ισσορροπία που περιγράφεται από την K_{sp}.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι σύμπλοκες ενώσεις των μετάλλων με την οργανική ύλη αποτελούν το σημαντικότερο ίσως κλάσμα τους στα φυσικά νερά (30-99,9% της ολικής συγκέντρωσης). Ο σχηματισμός συμπλόκων των μετάλλων με την οργανική ύλη έχει αναγνωριστεί από πολύ νωρίς (32) και μέχρι σήμερα έχουν γίνει πολλές μελέτες που αφορούν την συμπλοκοποίηση διαφόρων μετάλλων, όπως Co, Ni, Zn, Fe κ.α. (33,34). Ενδεικτικά οι τιμές των σταθερών σχηματισμού που έχουν προταθεί για διάφορα στοιχεία είναι (logK): Co [15,6-16,1], Cu [10-13], Fe [18,8-21,2], Ni [>17], Zn [10], (33). Οι σταθερές αυτές εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους όπως το είδος και η χημική σύσταση του νερού (35), το μοριακό βάρος της οργανικής ύλης (36) αλλά και το είδος της οργανικής ύλης (28). Το είδος και τα χαρακτηριστικά της οργανικής ύλης παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς αποτελούνται από μια μεγάλη πληθώρα ενώσεων άγνωστης δομής. Σε γενικές γραμμές έχουν αναγνωριστεί ενώσεις όπως χουμικά και φουλβικά οξέα, γλυκολικό οξύ, πεπτίδια, πρωτείνες, αμινοξέα, λιπίδια και πολυσακχαρίτες, η ακριβής δομή και σύσταση τους όμως παραμένει ασαφής. Παράλληλα, μπορεί να συνυπάρχουν ανθρωπογενούς προέλευσης οργανικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια όπως EDTA, NTA, τρυγικά και κιτρικά ιόντα κ.λ.π. (37). Για ένα μικρό κλάσμα της οργανικής ύλης, που εμπεριέχει ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, όπως π.χ. αμινοξέα, η συμπλοκοποίηση είναι παρόμοια με αυτή των ανόργανων συμπλόκων και μπορεί να μελετηθεί με παρόμοιο τρόπο. Αντίθετα, κλάσματα μεγαλύτερου μοριακού βάρους δεν επιτρέπουν μια τέτοια προσέγγιση λόγω ακριβώς της πολυπλοκότητας της δομής τους. Η πολυπλοκότητα αυτή περιγράφεται στο Σχήμα 1.7, το οποίο δείχνει την συγκέντρωση των συμπλεκτικών θέσεων ενός απλού και ενός πολυσχιδούς συμπλεκτικού αντιδραστηρίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.7 *Συγκέντρωση συμπλεκτικών θέσεων δεδομένης ισχύος N(k) ως συνάρτηση της συμπλεκτικής ισχύος logK. (a) μικρού μοριακού βάρους συμπλεκτικό αντιδραστήριο (π.χ. ανθρακικά), (b) πολυσχιδές συμπλεκτικό αντιδραστήριο (π.χ. φυσικής προέλευσης οργανική ύλη). Στην περίπτωση (a) η συγκέντρωση του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου δίνεται από το ύψος της κατακόρυφης γραμμής ενώ στην περίπτωση (b) η συγκέντρωση για δεδομένο εύρος τιμών του logK δίνεται από το εμβαδό της επιφάνειας που ορίζεται κάτω από την καμπύλη.*

Όπως γίνεται φανερό η δεσμευτική ικανότητα στην δεύτερη περίπτωση είναι μια κατανομή που εξαρτάται από την συγκέντρωση της κάθε συμπλεκτικής θέσης ξεχωριστά και ως εκ τούτου δεν μπορεί να μελετηθεί εύκολα μιας και η φύση της οργανικής ύλης μπορεί να ποικίλει σημαντικά.

Παρά τις δυσκολίες στην ακριβή μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μετάλλων και της οργανικής ύλης, τα αποτελέσματα αυτής της συμπλοκοποίησης είναι επαρκώς μελετημένα. Η σύμπλεξη αυτή διατηρεί τα μέταλλα σε διαλυτή μορφή εμποδίζοντας τα να προσροφηθούν στα σωματίδια και έτσι αντί να απομακρυνθούν από την διαλυτή φάση παραμένουν και αυξάνουν την πιθανότητα πρόσληψης και εισαγωγής τους στην τροφική αλυσίδα. Για παράδειγμα, τα ποτάμια νερά περιέχουν οργανική ύλη της τάξης των 1-10 mg/L ενώ στερεά (ή προσροφημένη οργανική ύλη) της τάξης των 0,1-1 mg/L (26). Η διαφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων των μετάλλων ως διαλυτά σύμπλοκα παρά ως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προσροφημένα. Για τον ίδιο λόγο μειώνεται σημαντικά και η προσρόφηση σε οξείδια Fe και Mn και σε άλλα ορυκτά υλικά (38) ενώ προκαλείται σημαντική διαφοροποίηση και στην K_{sp} (με τα ιόντα OH^- ή με τα σουλφίδια) σε σχέση με τις τιμές που αναφέρθηκαν στο Σχήμα 1.6.

Μια άλλη καθοριστική παράμετρος για την τύχη των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον είναι η προσρόφηση. Εμπειρικά, η προσρόφηση των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και σωματίδια μπορεί να περιγραφεί από τον συντελεστή κατανομής σύμφωνα με την σχέση:

$$K_D = \frac{\text{Προσροφημένο μέταλλο (mol/Kg)}}{\text{Διαλυμένο μέταλλο (mol/Kg)}}$$

Ο προσδιορισμός του συντελεστή K_D έχει μελετηθεί αρκετά καθώς μπορεί να αποτελέσει την βάση για καλύτερη μελέτη των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην υδάτινη στήλη. Για την μελέτη της κατανομής των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά (TSS σε mg/L) στα φυσικά νερά έχει προταθεί μια εμπειρική σχέση που βασίζεται στον συντελεστή αυτό και η οποία περιγράφεται από την εξίσωση (40):

$$K_D\,(L/g) = K_{p0} \times TSS^a \times 10^{-3}$$

όπου οι τιμές των K_{p0} και a δίνονται στον Πίνακα 1.4.

Οι τιμές αυτές όμως μπορούν να διαφέρουν σημαντικά από το ένα οικοσύστημα στο άλλο δεδομένου ότι πληθώρα παραμέτρων μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση των μετάλλων. Παράμετροι όπως το pH, η ιονική ισχύς, η διαλυμένη και προσροφημένη στα αιωρούμενα στερεά οργανική ύλη, το μέγεθος, το σχήμα και η ομοιογένεια της επιφάνειας των στερεών, η χημική μορφή του μετάλλου, οι υδροδυναμικές συνθήκες, η θερμοκρασία κ.α. (28,39) είναι παράμετροι που μεταβάλλουν την τιμή του συντελεστή κατανομής. Για τον λόγο αυτό οι διάφορες μελέτες αναφέρουν και σημαντικές διαφορές στην τιμή του ακόμα και σε παρόμοια

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οικοσυστήματα. Μελέτες που έγιναν σε 15 ποτάμια και λίμνες έδειξαν ότι οι συντελεστές κατανομής για τα μέταλλα Cu, Zn, Cd, Cr, Pb και Ni διέφεραν μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους (41). Παρομοίως, οι συντελεστές κατανομής σε διάφορα ποτάμια και εκβολές ποταμών σε τέσσερις χώρες (Ρωσία, Αγγλία, Γερμανία και Ηνωμένες πολιτείες) διέφεραν τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους για τα διάφορα ποτάμια και από μια τάξη μεγέθους και πάνω για άλλα σημεία (42).

Πίνακας 1.4 *Συντελεστές κατανομής ορισμένων μετάλλων σε ποτάμια και λίμνες* $\{K_D = K_{p0} \times TSS^a \times 10^{-3}\}$ *(40).*

Μέταλλα	Ποτάμια / χείμαρροι		Λίμνες	
	K_{p0}	a	K_{p0}	a
As	$0,48 \times 10^6$	0,27	Δεν προσδιορίστηκε	Δεν προσδιορίστηκε
Cd	$4,00 \times 10^6$	0,87	$3,52 \times 10^6$	0,08
Cr	$3,36 \times 10^6$	0,07	$2,17 \times 10^6$	0,73
Cu	$1,04 \times 10^6$	0,26	$2,85 \times 10^6$	0,10
Pb	$0,31 \times 10^6$	0,81	$2,04 \times 10^6$	0,47
Hg	$2,90 \times 10^6$	-0,14	$1,97 \times 10^6$	-0,17
Ni	$0,49 \times 10^6$	0,43	$2,21 \times 10^6$	0,24
Zn	$1,25 \times 10^6$	0,30	$3,34 \times 10^6$	0,32

Σημαντικό ρόλο τέλος στην τύχη των μετάλλων παίζουν και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής οι οποίες είναι ικανές να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στις χημικές και βιολογικές διεργασίες στις οποίες εμπλέκονται τα μέταλλα. Η ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου στα περισσότερα φυσικά νερά έχει σαν αποτέλεσμα την επικράτηση οξειδωτικών συνθηκών με αποτέλεσμα τα μέταλλα να βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση. Παρόλα αυτά ένα σημαντικό κλάσμα μπορεί να μεταπέσει και σε χαμηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες μέσω διαφόρων διεργασιών. Για παράδειγμα, το As(III) μπορεί να μετατραπεί σε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

As(V) μέσω βιολογικών διεργασιών. Διαλυτό Mn(II) μπορεί να παραχθεί από την αναγωγή του σωματιδιακού Mn(III) και Mn(IV) σε ανοξικά νερά και ιζήματα και να διατηρήσει την μορφή του ακόμη και σε οξικά νερά λόγω της αργής κινητικής της οξείδωσης του στα φυσικά νερά (28). Φωτοχημικές διεργασίες με την διαλυμένη οργανική ύλη μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ανηγμένου Mn (43) και H_2O_2 (44a) το οποίο είναι ικανό να διατηρεί ένα σημαντικό κλάσμα του διαλυτού Cu ως Cu(I) το οποίο σταθεροποιείται σε υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου με αποτέλεσμα την πολύ αργή κινητική οξείδωσης προς Cu(II). Μετρήσεις έδειξαν πως ο Cu(I) μπορεί να αποτελεί το 5-10% του ολικού Cu στα επιφανειακά ύδατα (44b).

1.5.3(β) ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ

Η μελέτη των διεργασιών που αναφέρθηκαν προηγουμένως και η πιστοποίηση των αποτελεσμάτων τους στην τύχη των μετάλλων έγινε με πειραματικές μελέτες σε πραγματικά φυσικά οικοσυστήματα ή σε μονάδες «μεσοκόσμων» (προσομοιώνοντας τις πραγματικές συνθήκες). Τα αποτελέσματα μερικών τέτοιων μελετών αναφέρονται ακολούθως καθώς δίνουν την δυνατότητα για μια καλύτερη αξιολόγηση των διεργασιών και του βαθμού στον οποίο επηρεάζουν την τύχη των μετάλλων στα διάφορα φυσικά οικοσυστήματα.

Πειράματα μεσοκόσμων με λιμναίο νερό έδειξαν ότι οι ημιπερίοδοι ζωής 7 μετάλλων (Co, Fe, Zn, Cs, As, Hg, Sn) ήταν γενικά μικρότερες από 25 ημέρες ενώ τα Co, Fe και Zn είχαν τις μικρότερες τιμές, 5,10 και 17 ημέρες αντίστοιχα (45). Αντίστοιχα πειράματα με θαλασσινό νερό έδειξαν πως ο Fe απομακρύνεται γρήγορα (ημιπερίοδος ζωής περίπου 6 ημέρες) ενώ το Cd διατηρείται λόγω του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων με τα ιόντα του χλωρίου. Παράλληλα, πειράματα με προσθήκη μετάλλων σε πραγματικές λίμνες καταδεικνύουν μια σχετικά διαφορετική

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συμπεριφορά. Έτσι στην λίμνη 224 (Experimental Lakes Area, Canada) το Co βρέθηκε να έχει ημιπερίοδο ζωής 25 ημέρες, ο Zn 25 ημέρες, το Se 52, ο Hg 14, ο Fe 16 και το Cs 28 ημέρες (46). Σε διαφορετικά πειράματα σε άλλη πραγματική λίμνη (Cazenovia, NY, USA) ο Cu είχε ημιπερίοδο ζωής μικρότερο από 10 ημέρες (47). Αξίζει να σημειωθεί πως πειράματα μεσοκόσμων με συνεχή παροχή μετάλλων έδειξαν πως η απομάκρυνση τους είναι αδιάκοπη (48) και ότι οι μηχανισμοί αυτοί συνεχίζονται ως αποτέλεσμα της συνεχούς ύπαρξης σωματιδίων (άλγη, επαναιώρηση ιζήματος ή εξωτερικές πηγές). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων από την υδάτινη στήλη είναι αέναη και ανάλογα με το οικοσύστημα καθορίζεται και η τύχης τους. Ως εκ τούτου τα αποτελέσματα αυτά είναι ενδεικτικά της πραγματικής κατάστασης και αποτελούν την βάση για μια καλύτερη κατανόηση και απογραφή των μηχανισμών που πραγματοποιούνται.

Αντίστοιχα με τα διαλυτά μέταλλα, τα προσροφημένα στην σωματιδιακή ύλη μέταλλα επηρεάζονται σημαντικά από την συσχέτιση τους με την σωματιδιακή ύλη. Έτσι, στα προηγούμενα πειράματα (45) το σωματιδιακό Cs το οποίο ήταν πολύ μικρό σε σχέση με το ολικό, είχε ημιπερίοδο ζωής 22 ημέρες ένώ το Co μόλις 5, αλλά η συγκέντρωση του σωματιδιακού Co ήταν σχεδόν ίση με το ολικό. Για τα υπόλοιπα στοιχεία παρατηρήθηκαν ημιπερίοδοι ζωής μεταξύ των τιμών αυτών. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι σε αντίστοιχα πειράματα μεσοκόσμων με θαλασσινό νερό το Co είχε την μεγαλύτερη ημιπερίοδο ζωής σε αντίθεση με τα αποτελέσματα σε γλυκά νερά λόγω της διαφορετικής επίδρασης της χημικής σύστασης του νερού στην αναλογία σωματιδιακού – διαλυτού Co (49). Τα προαναφερθέντα πειράματα σε πραγματικές λίμνες έδειξαν ότι τα σωματιδιακά σχετιζόμενα μέταλλα είχαν ημιπερίοδο ζωής μεταξύ 25-30 ημερών με εξαίρεση το Se (λίμνη 224) και λιγότερο των 10 ημέρων για τον Cu (λίμνη Cazenovia, NY, USA).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επίσης έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σε ακραίες καταστάσεις για την διαλεύκανση των μηχανισμών που καθορίζουν την τύχη των μετάλλων. Τα οικοσυστήματα αυτά αφορούν τις εκβολές των ποταμών και τα νερά των ωκεανών (49). Τα δυο αυτά υδάτινα οικοσυστήματα είναι εντελώς διαφορετικά από την άποψη ότι στην μεν πρώτη περίπτωση η μεγάλη διαφορά ιονικής ισχύος έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική καθίζηση των αιωρούμενων στερεών (50) ενώ στην δεύτερη τα μεγάλα βάθη, η ανάμιξη και η μικρή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών διατηρούν τα μέταλλα στην διαλυτή φάση για μεγάλα χρονικά διαστήματα (49,51,52).

Τα αποτελέσματα των ανωτέρω μελετών συγκλίνουν προς το συμπέρασμα ότι οι σημαντικότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων από την υδάτινη στήλη είναι δυο. Σε σχετικά ρηχά συστήματα η διάχυση των μετάλλων προς τα ιζήματα και η προσρόφηση στα αιωρούμενα στερεά και σωματίδια τα οποία και καθιζάνουν. Η διαδικασία αυτή είναι αέναη λόγω της συνεχούς διαθεσιμότητας τέτοιων φυσικών προσροφητών είτε μέσω παραγωγής τους στο υδάτινο οικοσύστημα (π.χ. άλγη), είτε μέσω εισόδου από χερσαίες εισροές είτε από την επαναιώρηση των ιζημάτων. Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα από μελέτες σε πληθώρα οικοσυστημάτων (μέρος των οποίων παρουσιάστηκε παραπάνω) δείχνουν ότι τα μέταλλα δεν διατηρούνται εν αιώρηση στο υδάτινο περιβάλλον. Εξαιρέσεις αποτελούν το Cd στο θαλασσινό νερό, το Na στα θαλασσινά και εσωτερικά νερά και κατά μια έννοια και το Ca. Το Se και Co (σε θαλασσινά νερά) παρόλο που έχουν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής από άλλα μέταλλα δεν παραμένουν συνεχώς στην υδάτινη στήλη. Για τα περισσότερα στοιχεία (Al, As, Cs, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn κ.λ.π.) οι ημιπερίοδοι ζωής κυμαίνονται από 10 ημέρες ή και λιγότερο, μέχρι και 22 ημέρες ανάλογα με το ποσοστό της συνολικής συγκέντρωσης του μετάλλου που είναι προσροφημένο σε στερεά. Όσο μάλιστα αυξάνει το βάθος της υδάτινης στήλης οι χρόνοι αυτοί θα αυξάνονται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

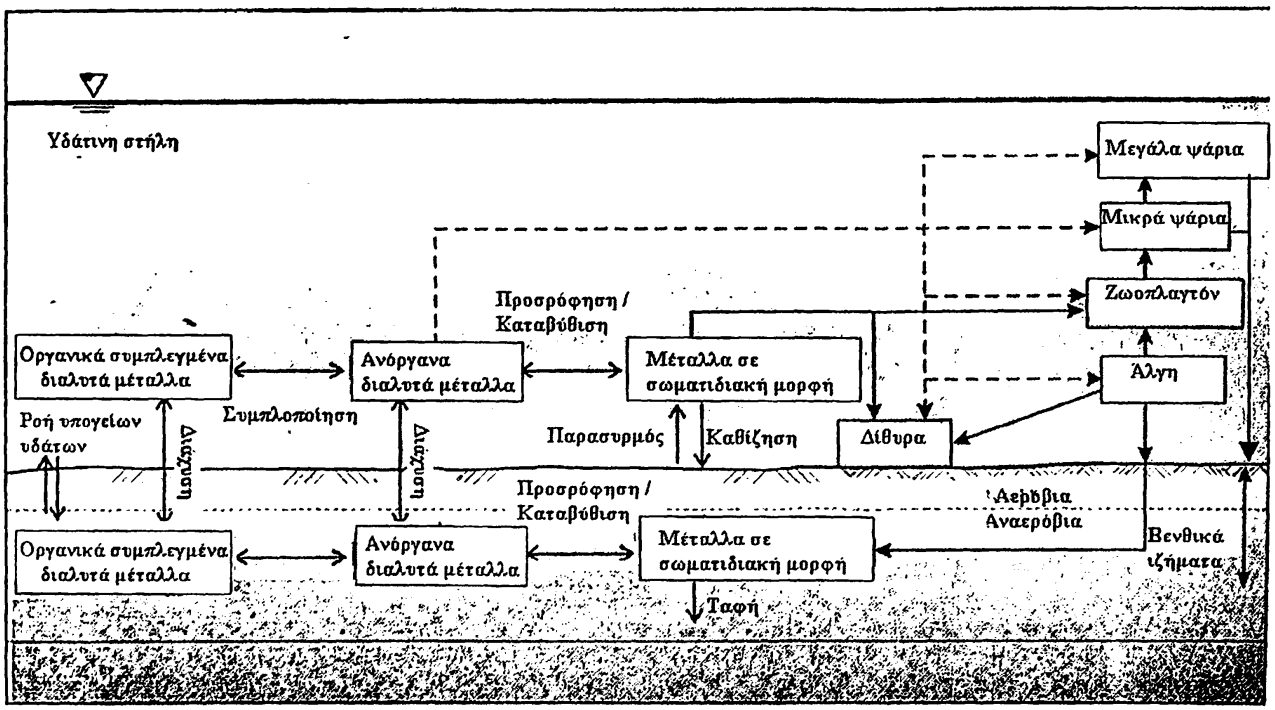
(γι'αυτό και σε πειράματα μεσοκόσμων οι χρόνοι είναι γενικά χαμηλότεροι από ότι σε πραγματικές συνθήκες) αλλά η αύξηση του χρόνου παραμονής της υδάτινης μάζας στην περίπτωση αυτή, αντισταθμίζει την χρονική απαίτηση για απομάκρυνση μέσω καθίζησης.

1.6 ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ

Οι επιπτώσεις των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς έχουν αποτελέσει το επίκεντρο του ενδιαφέροντος πολλών μελετών. Στο σύνολο τους οι μελέτες αυτές έχουν καταδείξει το γεγονός ότι η τοξικότητα των μετάλλων δεν σχετίζεται με την ολική συγκέντρωση τους στην υδάτινη στήλη, τα ιζήματα ή τους οργανισμούς. Για τον λόγο αυτό έχουν οριστεί οι έννοιες της *διαθεσιμότητας* και *βιοδιαθεσιμότητας*. Η *διαθεσιμότητα* αναφέρεται στο κλάσμα του συνολικού μετάλλου το οποίο είναι αδέσμευτο, ελεύθερο ή διαθέσιμο για πρόσληψη από τους οργανισμούς. Η έννοια της *βιοδιαθεσιμότητας* αναφέρεται (περιορίζεται) στο κλάσμα του μετάλλου που προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς και στη συνέχεια μεταφέρεται στην περιοχή (ή το όργανο) στο οποίο και επιδρά. Πιο απλά, η διαθεσιμότητα αφορά το κλάσμα του μετάλλου που μπορεί να προσληφθεί και η βιοδιαθεσιμότητα στο κλάσμα που τελικά προσλαμβάνεται. Για τον λόγο αυτό εξάλλου οι μελέτες τοξικότητας των μετάλλων σε διάφορους οργανισμούς είναι ενδεικτικές καθώς στις περισσότερες εργαστηριακές μελέτες το μέταλλο είναι διαθέσιμο και βιοδιαθέσιμο ανάλογα με το είδος της μορφής με την οποία εισάγεται (π.χ. τροφή ή ως διαλυτά άλατα του μετάλλου) (53). Στην πραγματικότητα πολλοί παράμετροι επηρεάζουν την διαθεσιμότητα των μετάλλων όπως το pH, η αλκαλικότητα, η σκληρότητα, η διαλυμένη οργανική ύλη κ.α.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μια απλή αναπαράσταση των μηχανισμών έκθεσης των υδρόβιων οργανισμών στα μέταλλα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.8. Το σχήμα αυτό είναι ουσιαστικά ίδιο με το Σχήμα 1.5 αλλά συμπεριλαμβάνει εκτός από τους αβιοτικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στην υδάτινη στήλη και τους βιοτικούς.



Σχήμα 1.8 *Μορφές των μετάλλων και οδοί έκθεσης των οργανισμών στο υδάτινο περιβάλλον.*

Στο Σχήμα 1.8 οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τα διαλυμένα μέταλλα ενώ οι συνεχής τα σωματιδιακά. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τα διαλυμένα μέταλλα είναι σε άμεση επαφή με όλα τα είδη των οργανισμών, μπορούν με άλλα λόγια να προσληφθούν απευθείας από τους οργανισμούς μέσω διαφόρων μηχανισμών (π.χ. στα ψάρια μέσω των βραγχίων). Τα άλγη, ως βασικό στοιχείο της τροφικής αλυσίδας, αποτελούν και την πρωταρχική πηγή των μετάλλων σε αυτή, μέσω θήρευσης από το ζωοπλαγκτό και από τα δίθυρα και ακολούθως από μικρότερα και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μεγαλύτερα ψάρια. Παράλληλα, τα δίθυρα (μύδια κλπ) αλλά και το ζωοπλαγκτό τρέφονται και από άλλα οργανικά σωματίδια, πέραν των αλγών, που συνεισφέρουν στην μεταφορά των μετάλλων στην τροφική αλυσίδα (49). Ένας άλλος μηχανισμός πρόσληψης των μετάλλων είναι η άμεση διατροφή των ψαριών από τα ιζήματα. Πολλά ψάρια όχι μόνο καταναλώνουν σκουλήκια και όστρακα (δίθυρα κ.α.) αλλά σκοπίμως καταπίνουν ιζήματα ως κομμάτι της διατροφικής τους στρατηγικής (πολλές φορές και τυχαία μέσω της κατανάλωσης βενθικών οργανισμών). Η σημαντική συσσώρευση των μετάλλων στο ίζημα έχει σαν αποτέλεσμα την εισαγωγή στην τροφική αλυσίδα σημαντικών ποσοτήτων μετάλλων αν και δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο το αν τα μέταλλα αυτά είναι τελικά βιοδιαθέσιμα στα ψάρια (53).

Η διαθεσιμότητα και τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς σχετίζεται σε σημαντικό βαθμό με την χημική σύσταση των υδάτων (54,55) λόγω ακριβώς των προαναφερθέντων μηχανισμών συμπλοκοποίησης με ανόργανα και οργανικά ιόντα και της προσρόφησης σε σωματίδια. Ως εκ τούτου η συσχέτιση μεταξύ της τοξικότητας των μετάλλων με την ολική ή διαλυτή συγκέντρωση τους υπόκειται σε σημαντικές διαφοροποιήσεις. Για τον λόγο αυτό θεωρείται ότι η μέτρηση της διαλυτής συγκέντρωσης των μετάλλων είναι και η πιο αντιπροσωπευτική της πιθανής τοξικότητας των μετάλλων (54). Είναι πάντως γενικά αποδεκτό ότι η διαλυμένη οργανική ύλη, το pH και η σκληρότητα του νερού παίζουν τον πιο καθοριστικό ρόλο (56). Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως η σκληρότητα είναι αυτή που αναδεικνύεται ως ο σημαντικότερος μηχανισμός που καθορίζει την τοξικότητα των μετάλλων. Στον Πίνακα 1.5 παρουσιάζονται τα επίπεδα τοξικότητας του Cu σε πέστροφες ανάλογα με την σκληρότητα του νερού (57).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 1.5 *Μέγιστες, κατά προσέγγιση, συγκεντρώσεις διαλυμένου Cu που προκαλούν ετήσιο θάνατο σε πληθυσμό πέστροφας κατά 50% και 95%. (57)**

Σκληρότητα νερού (mg/L ως $CaCO_3$)	50% μg Cu/L	95% μg Cu/L
10	4,0	5,0
50	60	22,0
100	10,0	40,0
300	28,0	112,0

* Οι τιμές αυτές επιδέχονται προσαρμογή, ανάλογα με την παρουσία οργανικών ουσιών, χαμηλής θερμοκρασίας και άλλων τοξικών ουσιών

Για τους λόγους αυτούς, σε συνδυασμό και με τις απλοποιήσεις που γίνονται στις εργαστηριακές μελέτες τοξικότητας, η ακριβής επίδραση των μετάλλων δεν μπορεί να προσδιοριστεί επακριβώς παρά μόνο να δοθεί μια εκτίμηση των επιπέδων ασφαλείας των συγκεντρώσεων των μετάλλων. Ο Cu αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για τις διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται ανάμεσα στα αποτελέσματα των διαφόρων μελετών. Μελέτες με το ίδιο ψάρι (γατόψαρο) έδειξαν, στην μια περίπτωση, πως αν η συγκέντρωση του Cu στην τροφή του που υπερβαίνει τα 16 mg/Kg παρατηρούνται τοξικές επιδράσεις, ενώ στην άλλη περίπτωση συγκεντρώσεις μέχρι και 40 mg/Kg δεν είχαν καμία εμφανή τοξική επίδραση (53). Σε πειράματα με την πέστροφα salmo gairdneri τα επίπεδα τοξικότητας του Cu κυμαίνονταν από 500-664 mg/Kg τροφής ανάλογα και με την ηλικία του ψαριού ενώ για τον σολομό του Ατλαντικού οι μελέτες είναι ακόμα πιο διφορούμενες. Μερικές δείχνουν επίπεδα τοξικής δράσης σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 34 mg/Kg ξηρής τροφής ενώ άλλες σε επίπεδα από 100-467 mg/Kg ξηρής τροφής.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1.7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Smith, B.W., Sixty centuries of Copper. CDA (UK) Publication No. 69, London, 1965.
2. Raymond, R., Out of the fiery furnace. The impact of metals on the history of mankind. MacMillan Company Publishers, Australia, 1984.
3. Patterson, C.C., Chow T.J., The possibility of measuring variations in the intensity of world-wide lead smelting during medieval and ancient times using lead aerosol deposits in polar snow strata. In R. Berger, ed., Scientific methods in medieval archeology, pp 339-350, University of California press, Berkeley, 1970.
4. D'Itri, P.A. D'Itri, F.M., Mercury contamination: A human tradegy. Wiley and Wiley, New York, 301p, 1977.
5. Tsuchiya, K. Cadmium studies in Japan, Elsevier, North Holland Biomedical Press, 1978.
6. Cannon, H.L., Connally, G.G., Epstein, G.B., Parker, J.G., Thorton, I., Wixson, B.G., Geochemistry and the environment, Vol. III, 17-31, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1978
7. Brooks, R.R., Serpentine and its vegetation, Groom Helm, London, 1987
8. Plant, J.A., Raiswell R., Principles of environmental geochemistry. I. Thorton ed. Environment Part A, Ecological cycles, pp 137-184, Elsevier, Holland, 1983.
9. Mitchell, R.L., Trace element problems in Scottish soils. Netherlands J. Agric. Sci. 22, 295-304, 1974
10. Mitchell, R.L., Trace elements in soils, Chemistry of the Soil, Reinhold Publ. Corp., NY, 1964
11. Thorton, I., Metals in the global environment: Facts and misconceptions, ICME Publication, 1995.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

12. West, T.S., Soil as a source of trace elements. Phil. Trans. Royal Soc. London B 294, 19-39, 1981.

13. Cronan, D.S., Underwater minerals, Academic press, London and NY. P. 362, 1980

14. Fordyce, F.M., Williams, T.M., Paijitpapapon, A., Charoenchaisei, P., Hydrochemistry of Arsenic in an area of chronic mining-related arsenism, Ron Phibun District. British Geological Survey, Keyworth, UK, 1995.

15. Nriagu, J.O., Pacyna J.M., Nature, 333, 134-139, 1988

16. Φυτιάνος, Κ., Η ρύπανση των θαλασσών, Β' Έκδοση, University studio press, Θεσσαλονίκη, 1996

17. Cullard, E.B., Thorton, I., Watt, J.M., Wheatley, M., Moorcroft, S., Thompson, M., J. Environ. Qual., 17, 226-234, 1988.

18. McGrath, S.P., The range of metal concentrations in topsoils of England and Wales in relation to soil protection guidelines. In D.D. Hemphil, ed., Trace substances in environmental health XX, pp. 242-252, University of Missouri, Columbia, USA.

19. Holmgren, G.G., Meyer, M.W., Daniels, R.B., Kubota, J., Chaney, R.I., Agronom. Abstr., 33, 1983

20. Winchester, J.W., Transport processes in air. In O. Hutzinger ed. Handbook of Environmental Chemistry, pp. 19-30, Springer-Verlag, Berlin, 1980

21. Pacyna, J.M., Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry. In T.C. Hutchinson and K.M. Meema, ed. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment, pp. 69-87, Wiley, Chichester, U.K., 1987

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

22. Kabata-Pendias, A., Pendias, H., Trace elements in soils and plants, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984

23. Olson, B.H., Microbial mediation of biogeochemical cycling of metals. In I. Thorton, ed., Applied environmental chemistry, pp. 201-229, Academic Press, London and NY, 1983.

24. Morel, F.M.M., Herring, J.G., Principles and applications of aquatic chemistry, NY, Wiley interscience, 1993.

25. Stumm, W., Morgan, J.J., Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters, 3rd ed. NY, Wiley interscience, 1996

26. Novotny, V., Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters, In R. Allan, U. Förstner, W. Salomons, Heavy metals. Problems and solutions, pp. 33-52, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.

27. Shi, B., Allen, H.E., Grassi, M.T., Ma, H., Water Res., 32(12), 3756-3764, 1998.

28. Turner, D.R., The chemistry of metal pollutants in water., In R.M. Harrison ed., Pollution: Causes, effects and control, 2nd Ed., RSC, 1990.

29. Turner, D.R., Whitfiled, M., Dickson, A.G., Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 855-881, 1981.

30. Symes, J.L., Kester, D.R., Mar. Chem., 16, 189-211, 1985.

31. Byrne, R.H., Miller, W.L., Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1837-1844, 1985.

32. Mantoura, R.F.C., Dikcson, A.G., Riley, J.R., Est. Cstl. Mar. Sci., 6, 387-408, 1978.

33. Ndung'u, K., Franks, R.P., Bruland, K.W., Flegal, A.R., Anal. Chim. Acta, 481, 127-138, 2003 (και αναφορές που συμπεριλαμβάνονται).

34. Jansen, B., Kotte, M.C., van Wijk, A.J., Verstraten, J.M., Sci. Tot. Environ., 277, 45-55, 2001 (και αναφορές που συμπεριλαμβάνονται).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

35. Lores, E.M., Pencock, J.R., Chemosphere, 37(5), 861-874, 1998.

36. Nifant'ena, T.I., Burda, P., Fedorova, O., Shkinev, V.M., Spinakov, B.Ya., Talanta, 53, 1127-1131, 2001.

37. Bedsworth, W.W., Sedlak, D.L., Environ. Sci. Technol., 33, 926-???, 1999

38. Frimmel, F.H., Huber, L., Environ. Intern. 22(5), 507-517, 1996.

39. Sung, W., Environ. Sci. Technol., 29, 1303-1312, 1995

40. U.S. EPA. Water quality assessment. A screening procedure for toxic and conventional pollutants in surface and ground water Part I. Environmental Research Laboratory, Athens, GA, 1985.

41. Thomann, R.V., Mueller, J.A., Principles of surface water quality modeling and control, NY: Harper and Row, 1987.

42. Sigg, L., Partitioning of metals to suspended particles, In H.E. allen, A.W. Garrsion, G.W.I. Luther (eds) Metals in surface waters, pp. 217-239, Ann Arbor: Ann Arbor Press, 1998

43. Sunda, W.G., Huntsman, S.A, Harvey, G.R., Nature, 301, 234-236, 1983

44. Moffett, J.W., Zika, R.G., Mar. Che., 13,239-251, 1983, (b)Moffett, J.W., Zika, R.G., Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 1849-1957, 1988.

45. Diamond, M.L., Mackay, D., et al., Environ. Sci. Technol., 24, 713-722, 1990

46. Hesslein, R.H., Broecker, W.S., Schindler, D.W., Canadian J. Fisher. Aqua. Sci. 37, 378-386, 1980

47. Effler, S.W., Litten, S., Field, S.D., Tong-Ngork, T., Hale, F., Meyer, M., Quirk, M., Water Res., 14, 1489-1499, 1980.

48. Gachter, R., Schweizeriche Zeitschrift Hydrologie, 41, 169-176, 1979.

49. DiToro, D.M., Kavvadas, C.D., Mathew, R., Paquin, P.R., Winfield, R.P., The persistence and availability of metals in aquatic environments. ICME, April 2001.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

50. Delft Hydraulics Laboratory, North sea estuaries as filters of contaminants, Draft report, 1999.

51. Salomons, W., Förstner, Metals in estuaries and coastal environments, Κεφ. 6 Metals in the Hydrosphere, Springer-Verlag, Berlin, 1984

52. Whitfiled, M., Interdisciplinary Sci. Rev., 6, 12-35, 1981

53. Clearwater, S., Metals in the aquatic food web: Bioavailability and toxicity to fish. Fact sheet on environmental risk assessment. ICMM, 2002

54. Sunda, W.G., Guillard, R.R.L., J. Mari. Res., 34, 511-529, 1976

55. Pagenkopf, G.K., Russon, R.C., Thurston, R.V., J. Fish. Res. Board Canad., 31, 462-465, 1974

56. Erickson R.J., Benoit, D.A., Mattson, V.R., A prototype toxicity factors model for site-specific copper water quality criteria, USEPA, ERL-Duluth, 1996

57. Παπουτσόγλου, Σ.Ε., Εφαρμοσμένη υδροβιολογία, Μέρος Β: Εισαγωγή στις Υδατοκαλλιέργειες, Τόμος Α. Εκδ. Σταμούλης, Αθήνα, 1997

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα απόβλητα αποτελούν το σημαντικότερο αποδέκτη μετάλλων ως αποτέλεσμα του γεγονότος ότι αποτελούν τα άμεσα παραπροϊόντα των διαφόρων δραστηριοτήτων. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1 το σημαντικότερο ποσοστό των μετάλλων που καταλήγουν στο περιβάλλον είναι μέσω των αποβλήτων (αέριων, υγρών ή στερεών). Από αυτά, ιδιαίτερη σημασία έχει δοθεί στα υγρά απόβλητα καθώς αποτελούν την σημαντικότερη ίσως πηγή μετάλλων στο περιβάλλον σε τοπική αλλά και ευρύτερη κλίμακα.

Οι πηγές των μετάλλων στα υγρά απόβλητα είναι ποικίλες και συνεισφέρουν σε διαφορετικά ποσοστά στο φορτίο των αποβλήτων. Με την σειρά τους τα απόβλητα οδηγούνται προς κατάλληλες μονάδες επεξεργασίας στις οποίες οι διάφορες διεργασίες συνεισφέρουν στην απομάκρυνση ή μετατροπή τους σε λιγότερο ευκίνητες και δραστικές μορφές. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση με σκοπό την περιγραφή των σημαντικότερων πηγών των μετάλλων στα υγρά απόβλητα (με έμφαση στα αστικά) και θα περιγραφούν τόσο οι μηχανισμοί απομάκρυνσης όσο και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία των υγρών αστικών αποβλήτων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.2 ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Οι πηγές των μετάλλων στα υγρά αστικά απόβλητα (ΥΑΑ) χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Τα οικιακά, τα βιομηχανικά (από ελαφριές μη οικιακές δραστηριότητες) και τις αστικές εκπλύσεις (δρόμων και οροφών κτιρίων από τη βροχή). Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό την διερεύνηση των πηγών αυτών και την μελέτη του ποσοστού συνεισφοράς στην τελική συγκέντρωση των μετάλλων στα ΥΑΑ (1-3). Στις περισσότερες περιπτώσεις γίνεται προσπάθεια να εντοπισθούν οι σημαντικότερες πρωτογενείς πηγές των μετάλλων διαχωρίζοντας τις επι μέρους πηγές (4-8). Όμως αυτές είναι ποικίλες και γι'αυτό το λόγο είναι δύσκολο να γίνει μια ακριβής ποσοτική εκτίμηση της συνεισφοράς τους. Μελέτη των πηγών των μετάλλων στην Γαλλία έδειξε πως στα 7 στοιχεία που μελετήθηκαν, τα 5 (Cr>Zn>Ni>Pb>Hg) προέρχονταν από απροσδιόριστες πηγές (η ανισότητα δηλώνει την ποσοτική σχέση των μετάλλων επί της συνολικής συγκέντρωσης που προσδιορίστηκε ως άγνωστης προέλευσης) ενώ για τα 3 μόνο (Cu>Zn>Pb) οι οικιακές πηγές υπερτερούσαν των άλλων (βιομηχανικές, αστικές εκπλύσεις και άγνωστες) (1). Παρόμοια μελέτη στο Ηνωμένο Βασίλειο παρουσιάζει μια σχετικά παρόμοια τάση (5). Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 (1,5) δίνουν την δυνατότητα για μια προσεγγιστική αποτίμηση των πηγών των μετάλλων στα ΥΑΑ. Μια πρώτη ματιά στον Πίνακα 2.1 δείχνει ότι οι δυο περιπτώσεις διαφέρουν σημαντικά, όμως με μοναδική εξαίρεση αυτή του Cr, το άθροισμα των απροσδιορίστων και αστικών πηγών στην Γαλλία προσεγγίζει σχετικά τις τιμές των οικιακών εισροών στο Ηνωμ. Βασίλειο. Με βάση την παρατήρηση αυτή μπορούμε να υποθέσουμε πως οι απροσδιόριστες αυτές πηγές είναι ίσως οικιακής προέλευσης. Οι διαφοροποιήσεις στις δυο περιπτώσεις είναι πάντως σημαντικές ανάμεσα στις βιομηχανικές εισροές και στις εισροές από αστικές εκπλύσεις.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 2.1 *Πιθανό ποσοστό (%) που συνεισφέρουν οι διάφορες πηγές των μετάλλων στην ολική μετρούμενη συγκέντρωση στα ΥΑΑ.*

Μέταλλο	Χώρα	Οικιακά	Βιομηχανικά	Αστικές εκπλύσεις	Απροσδιόριστες πηγές
	Γαλλία	20	61	3	16
Cd	Ηνωμένο Βασίλειο	30	29	41	-
	Γαλλία	62	3	6	29
Cu	Ηνωμένο Βασίλειο	75	21	4	-
	Γαλλία	2	35	2	61
Cr	Ηνωμένο Βασίλειο	18	60	22	-
Hg	Γαλλία	4	58	1	37
	Γαλλία	26	2	29	43
Pb	Ηνωμένο Βασίλειο	43	24	33	-
	Γαλλία	17	27	9	47
Ni	Ηνωμένο Βασίλειο	50	34	16	-
	Γαλλία	28	5	10	57
Zn	Ηνωμένο Βασίλειο	49	35	16	-

Οι διαφοροποιήσεις στις τιμές των μετάλλων στα ΥΑΑ διαφαίνονται έμμεσα και από τις τελικές συγκεντρώσεις στην λάσπη που παράγεται κατά την επεξεργασία των αποβλήτων. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι διαφορές αυτές για 2 Ευρωπαϊκές χώρες και τις Η.Π.Α. μαζί με τα επιτρεπόμενα όρια. Είναι φανερό πως οι τιμές των μετάλλων στη λάσπη διαφέρουν σημαντικά κάτι που καταδεικνύει την διαφορετική σύσταση των αποβλήτων που εισέρχονται προς επεξεργασία.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 2.2 *Συγκεντρώσεις μετάλλων στην ιλύ από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (1).*

Μέταλλα	Χώρα (μέση συγκέντρωση σε mg/Kg ξηρών στερεών)			Επιτρεπόμενα όρια σε λάσπες αποβλήτων (mg/Kg ξηρών στερεών)		
	Δανία	Ηνωμ. Βασίλειο	Η.Π.Α	Ευρωπαϊκή ένωση		Η.Π.Α.
Cd	1,4	3,5	38,1	1*	10	39
Cr	33	159,5	589	600*	1000	1200
Cu	284	562	639	50*	1000	1500
Hg	1,29	2,5	3,24	0,5*	10	17
Ni	22,8	58,5	90,6	50*	300	420
Pb	59,9	221,5	204	70*	750	300
Zn	777,2	778	1490	150*	2500	2800

*Για λάσπη που εναποτίθεται σε εδάφη έχουν θεσμοθετηθεί δυο όρια. Τα μικρότερα ισχύουν για εδάφη με τιμή pH 5-6 και τα μεγαλύτερα για εδάφη με pH>7.

Συμπερασματικά, οι τρεις κυριότερες πηγές των μετάλλων στα ΥΑΑ (οικιακά, βιομηχανικά απόβλητα και αστικές εκπλύσεις) συνεισφέρουν σε διαφορετικό βαθμό στις τελικές συγκεντρώσεις των μετάλλων (3,9). Οι διαφοροποιήσεις στα ποσοστά συμμετοχής της κάθε πηγής στην τελική συγκέντρωση των μετάλλων αυξάνονται όχι μόνο ως συνάρτηση της γεωγραφικής απόστασης από το ένα σημείο στο άλλο (λόγο της διαφοράς του βιοτικού επιπέδου, των δραστηριοτήτων και των συνηθειών διατροφής) αλλά και ανάμεσα σε γειτονικά σημεία σαν συνάρτηση παραμέτρων όπως η παλαιότητα των δικτύων ύδρευσης - αποχέτευσης, το είδος των δραστηριοτήτων κ.α. (10). Σε κάθε περίπτωση υπάρχει σημαντική συσσώρευση μετάλλων στα ΥΑΑ η οποία θα πρέπει όχι μόνο να ελέγχεται (λόγω ακριβώς της αδυναμίας γενίκευσης των

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

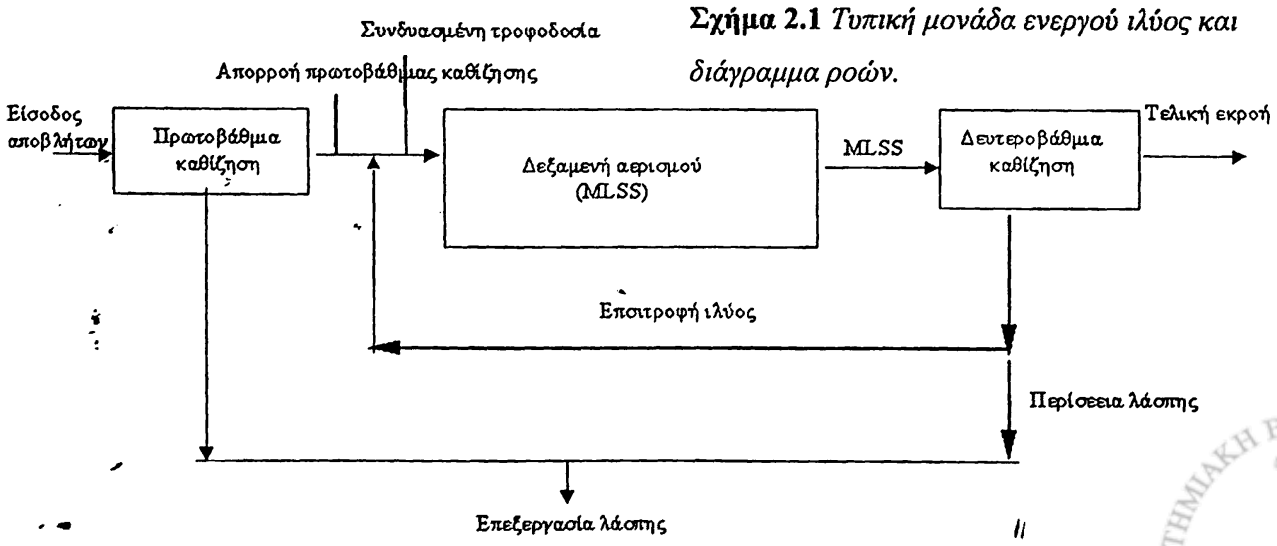
αποτελεσμάτων προηγούμενων μελετών σε κάθε περίπτωση ξεχωριστά) αλλά και να αντιμετωπίζεται επαρκώς πριν την τελική διάθεση τους στο περιβάλλον.

2.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΥΑΑ. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η συμπεριφορά των μετάλλων κατά την επεξεργασία των αποβλήτων έχουν αποτελέσει το αντικείμενο ιδιαίτερης έρευνας. Πολλές μελέτες έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον τους στην διερεύνηση της τύχης των μετάλλων κατά την επεξεργασία των αποβλήτων καθώς επίσης και στην τοξικότητα που επιδεικνύουν κατά την διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας, διερευνώντας τους παράγοντες και τους μηχανισμούς που επηρεάζουν την απομάκρυνση τους κατά τα διάφορα στάδια της επεξεργασίας. Οι περισσότερες από τις μελέτες έχουν επικεντρωθεί στις μονάδες ενεργού ιλύος, που είναι και η πιο διαδεδομένη και μελετημένη μέθοδο επεξεργασίας ΥΑΑ στον κόσμο (11).

Κατά κανόνα μια συμβατική μονάδα επεξεργασίας ενεργού ιλύος (χωρίς τριτοβάθμια επεξεργασία) περιλαμβάνει τα στάδια επεξεργασίας και τις ροές των αποβλήτων όπως αναπαριστώνται στο Σχήμα 2.1.

Σχήμα 2.1 *Τυπική μονάδα ενεργού ιλύος και διάγραμμα ροών.*



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η πρωτοβάθμια καθίζηση είναι το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας των ΥΑΑ όπου απομακρύνεται περίπου το 25-40% του BOD_5 των λυμάτων. Οι δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (ΔΠΚ) είναι συνήθως κυκλικές και φέρουν διάταξη αφαίρεσης των επιπλεόντων. Η πρωτοβάθμια λάσπη έχει σημαντικό ρυπαντικό φορτίο και δεν επιτρέπεται να απορριφθεί στο περιβάλλον ως έχει. Η πρωτοβάθμια λάσπη (ιλύς) υφίσταται επεξεργασία στο σταθμό επεξεργασίας της λάσπης όπου σταθεροποιείται και αφυδατώνεται.

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία αποσκοπεί στην απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων συστατικών των υγρών αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί. Τα λύματα μεταφέρονται στη δεξαμενή αερισμού στην οποία παρέχεται αρκετή ποσότητα οξυγόνου ώστε να διατηρούνται αερόβιες συνθήκες. Εκεί, οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν τις διαλυμένες οργανικές ενώσεις μερικώς με οξείδωση και κατά το υπόλοιπο με βιοσύνθεση νέας κυτταρικής ύλης.

Τέλος, η βιομάζα κροκκιδώνεται και καθιζάνει στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης συμπαρασύροντας μεγάλο μέρος των διακριτών στερών των λυμάτων, ανόργανων και οργανικών, πού δεν διαλύθηκαν στην δεξαμενή αερισμού. Ένα μικρό μόνο μέρος της ενεργού ιλύος διαφεύγει από την δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης ενώ η πλειοψηφία της ενεργού ιλύος επιστρέφεται στη δεξαμενή αερισμού έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση μικροοργανισμών ικανή για την προσρόφηση και αποδόμηση του νεοεισερχόμενου οργανικού φορτίου.

Οι ιλύες που παράγονται κατά την επεξεργασία των ΥΑΑ (πρωτοβάθμια λάσπη και η περίσσεια της βιολογικής ιλύος) περιέχουν πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λίπη όπως επίσης απειράριθμους μικροοργανισμούς, πολλοί εκ των οποίων είναι παθογόνοι. Με την επεξεργασία της αφαιρείται σε ποσοστό 30-40% το οργανικό τους

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

φορτίο και καταστρέφεται κατά 90-99% το μικροβιακό φορτίο των. Τα κυριότερα στάδια επεξεργασίας της λάσπης είναι η πύκνωση, η σταθεροποίηση και η αφυδάτωση.

Ακολούθως θα περιγραφούν οι διεργασίες και οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων σε κάθε στάδιο επεξεργασίας.

2.3.1 ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία επηρρεάζει με δυο κυρίως τρόπους τα μέταλλα που περιέχονται στα ανεπεξέργαστα ΥΑΑ (12). Κατά πρώτο λόγο μειώνει τη περιεκτικότητα τους μέσω της απομάκρυνσης των στερεών με την λάσπη ενώ μεταβάλλει και την χημική τους μορφή. Σε κάθε περίπτωση, η απομάκρυνση των μετάλλων κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας καθίζησης είναι πρωτίστως μια φυσική διεργασία καθώς συντελειται με την καθίζηση των μετάλλων είτε λόγω μεταβολής του pH είτε λόγω της προσρόφησης τους σε αιωρούμενα στερεά. Με άλλα λόγια, η το μεγαλύτερο ποσοστό των μετάλλων που απομακρύνονται είναι αδιάλυτα (13) και κατά συνέπεια, το ποσοστό του διαλυτού μετάλλου ως προς τη συνολική συγκέντρωση αυξάνεται στην εκροή από την ΔΠΚ. Σε γενικές γραμμές, η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τρείς κυρίως παραμέτρους: την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών, τη χημική μορφή των μετάλλων (14) αλλά και τα χημικά χαρακτηριστικά των ΥΑΑ.

Η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών επηρεάζεται από λειτουργικούς παράγοντες, όπως η υδραυλική φόρτιση και η αρχική περιεκτικότητα σε εισερχόμενα στερεά (14,15). Μελέτες έδειξαν πως η απομάκρυνση των Cd, Cr, Cu, και Zn αντιστρόφως ανάλογη της παροχής και μειώνεται ακόμη περισσότερο όσο πιο μεγάλες είναι οι διακυμάνσεις στην παροχή των ΥΑΑ προς την ΔΠΚ (16). Επίσης, η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

απομάκρυνση των Ag, Cd, Cu, Cr και Th βρέθηκε να επηρεάζεται σημαντικά από την φόρτιση των στερεών. Η παρατηρούμενη μείωση μέχρι και 50% των συγκεντρώσεων τους στην απορροή της δεξαμενής με αύξηση της συγκέντρωσης των εισερχόμενων στερεών κατά 50%, οφείλεται στην αντίστοιχη αύξηση στην απόδοση αφαίρεσης των στερεών (17). Σημαντικός είναι επίσης ο ρόλος του μεγέθους και των διαστάσεων των στερεών (18b). Μελέτες έδειξαν ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των μετάλλων σχετίζονταν με τα μικρότερα μεγέθη στερεών (19) ενώ η κρίσιμη περιοχή μέγεθους των στερεών στην οποία παρατηρείται και η μεγαλύτερη συσσώρευση κυμαίνεται μεταξύ 35-125 μm (18b). Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης αναφορές για επιλεκτική συσχέτιση μερικών μετάλλων με διάφορα είδη των στερεών (οργανικά ή ανόργανα). Μέταλλα όπως Ag, Co και Mo έδωσαν στατιστικά σημαντικες συσχετίσεις με τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (το οργανικό κλάσμα των στερεών) ενώ τα Cu, Mn, Pb και Zn με τα μη-πτητικά αιωρούμενα στερεά (ανόργανο κλάσμα των στερεών).

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που επηρρεάζει το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων είναι η χημική τους μορφή. Αυτή μπορεί να καθορίζεται από διάφορες παραμέτρους όπως η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων, το COD, η σκληρότητα, η αλκαλικότητα και το pH των ΥΑΑ (14). Τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων της Οξφόρδης (20,21), έδειξαν ότι η χημική μορφή των μετάλλων, ήταν καθοριστικής σημασίας για την απομάκρυνση τους από τα απόβλητα. Ο σχηματισμός αδιάλυτων υδροξειδίων καθώς και ο σχηματισμός ανόργανων και οργανικών συμπλόκων από την αλληλεπίδραση των μετάλλων με τα λύματα επηρεάζουν τη διαδικασία της αφαίρεσης. Όμως οι ιδιότητες του κάθε μετάλλου είναι αυτές που καθορίζουν τελικά την τύχη τους. Για παράδειγμα, το Ni απομακρύνεται σε μικρότερο ποσοστό από ότι άλλα λόγω της υψηλής διαλυτότητας

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

και του μικρού συντελεστή προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά (22). Ομοίως το Mn και ο Pb επιμένουν στην διαλυτή τους μορφή, περισσότερο από ότι στη σωματιδιακή αντίθετα με άλλα μέταλλα όπως τα Cd, Cu, Zn, Cr (19). Η επίδραση των διαφόρων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του λύματος στην συμπεριφορά των μετάλλων είναι παρόμοια με αυτή που λαμβάνει χώρα κατά την βιολογική επεξεργασία. Εκεί όμως τα φαινόμενα είναι πιο έντονα λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης στερεών και των βιολογικών δραστηριοτήτων και για τους λόγους αυτούς θα αναφερθούν παρακάτω με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Οι μηχανισμοί και η δράση τους είναι πάντως οι ίδιοι αν και σε μικρότερο βαθμό. Συμπερασματικά, οι κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι τρείς. Η άμεση καταβύθιση (π.χ. Pb, Bi), η προσρόφηση και συμπλοκοποίηση απο τα αιωρούμενα στερεά π.χ. Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Th και η καταβύθιση μαζί με την ενσωμάτωση στα στερεά π.χ. προσρόφηση των υδροξειδίων των Zn ή Mo στα στερεά.

Η αλληλεπίδραση των παραπάνω παραγόντων στην απομάκρυνση των μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μεταβολών και διαφοροποιήσεων στην απομάκρυνση τους. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στον Πίνακα 2.3 οι τιμές των αποδόσεων διαφέρουν από την μία μελέτη στην άλλη. Τα αποτελέσματα των περισσότερων μελετών συγκλίνουν πάντως στο ότι τα Pb, Cu και Zn απομακρύνονται ευκολότερα στην πρωτοβάθμια καθίζηση από ότι τα Ni και Cr. Γενικά πάντως, οι αποδόσεις δεν είναι σταθερές και τα αποτελέσματα από μελέτες στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων της Οξφόρδης έδειξαν ότι ακόμη και υπό παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας στις ίδιες εγκαταστάσεις, η αφαίρεση μετάλλων ποικίλλει.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 2.5 *Συγκεντρώσεις διαφόρων μετάλλων στα ΥΛΑ και ποσοστά απομάκρυνσης τους κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση.*

Αναφορά	Barth et al (1965) (12)		Oliver et al (1974) (13)		Rossin et al (1983) (16)		Δεδομένα από 8 άλλες μελέτες (16)
Μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση (μg/L)	Απόδοση (%)	Αρχική συγκέντρωση (μg/L)	Απόδοση (%)	Αρχικές συγκεντρώσεις (μg/L)	Απόδοση (%)	Μέσος όρος αποδόσεων (%)
Cd	6	60	24	25	0,37-2,07	78	37
Cr	290	55	190	36	6,8-36,3	36	38
Co	2	50	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.
Cu	310	33	220	70	57-267	42	45
Hg	7	57	1,3	54	δ.π.	δ.π.	56
Mn	6	33	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.
Ni	330	15	δ.π.	δ.π.	6,3-22	31	33
Pb	230	66	390	59	29-117	51	58
Zn	2400	54	1050	68	105-314	39	44

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η εξήγηση που είχε δοθεί αρχικά βασίζονταν στην μεταβλητότητα της αρχικής φόρτισης των μετάλλων στην ΔΠΚ (23). Προς το συμπέρασμα αυτό συγκλίνεικαι η μελέτη των Brown et al (1973) (24) οι οποίοι ανέφεραν ότι η επαναφορά των υγρών της αναερόβιας χώνευσης στην είσοδο των εγκαταστάσεων (πρίν από την ΔΠΚ) είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης των μετάλλων. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα άλλες μελέτες έδειξαν ότι, διαφορές στις εισερχόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων από 8 μέχρι και 10 φορές σε διάστημα μόλις 6 ωρών δεν επηρέασαν τις αποδόσεις απομάκρυνσης τους, οι οποίες και διατηρούνταν σε σταθερά επίπεδα (13).

Με βάση τα αποτελέσματα και τις εξηγήσεις που έχουν δοθεί μέχρι στιγμής από τις περισσότερες μελέτες, η μορφή των μετάλλων (διαλυμένα ή προσροφημένα) φαίνεται να παίζει τον σημαντικότερο ρόλο στην απόδοση (ποσοστό) της απομάκρυνσης τους (16, 25-29), ενώ η χημική σύσταση των εισερχόμενων αποβλήτων απλά συντελεί στους μηχανισμούς απομάκρυνσης. Σύγκριση των μεταβολών στην αρχική σύσταση διαφόρων μετάλλων (Cu>Pb>Cr>Cd>Zn>Ni) με το ποσοστό απομάκρυνσης τους (Ni>Cu>Cr>Cd>Pb>Zn) έδειξε την έλλειψη συνέπειας μεταξύ των δυο αυτών συσχετισμών, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η χημική μορφή του μετάλλου συντελεί στην απομάκρυνση τους (14,17,18).

2.3.2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ – ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία τα μέταλλα απομακρύνονται κυρίως μέσω της καθίζησης των αδιάλυτων μορφών τους ενώ η απομάκρυνση των διαλυτών κλασμάτων είναι μικρή. Αντίθετα, κατά την βιολογική επεξεργασία με την μέθοδο της ενεργού ιλύος, τα διαλυτά μέταλλα απομακρύνονται σε σημαντικό βαθμό ως αποτέλεσμα της προσρόφησης ή της πρόσληψης τους από

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

την βιομάζα στις δεξαμενές αερισμού (13,30). Παρακάτω παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι παράγοντες και μηχανισμοί που συντελούν στην αφαίρεση των μετάλλων κατά την διεργασία της ενεργού ιλύος.

2.3.2.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Οι σημαντικότεροι παράμετροι που συντελούν στην απομάκρυνση των μετάλλων κατά την βιολογική επεξεργασία των ΥΑΑ μπορούν να διαχωριστούν σε τρείς κατηγορίες: Τους λειτουργικούς, τους φυσικοχημικούς και τους βιολογικούς.

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Οι λειτουργικές παράμετροι επηρεάζουν τόσο την απομάκρυνση των στερεών όσο και την προσρόφηση των μετάλλων στα βιολογικά στερεά (φλόκους). Οι παράγοντες είναι η ηλικία της λάσπης (ιλύος), η απομάκρυνση των στερεών, το ποσοστό των βιολογικών στερεών (εκφραζόμενα ως αιωρούμενα στερεά μικτού υγρού ή Mixed liquor suspended solids-MLSS), και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (D.O.). Η τελευταία αυτή παράμετρος εντάσσεται στις λειτουργικές, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του D.O. δεν καθορίζεται από φυσικές διεργασίες αλλά από την τεχνητή παροχή αέρα ή καθαρού οξυγόνου στους βιολογικούς αντιδραστήρες (ή δεξαμενές αερισμού).

Η ηλικία της ιλύος (Sludge age ή sludge retention time – SRT) είναι η μια λειτουργική παράμετρος η οποία ελέγχεται από τους χειριστές της εγκατάστασης (11,31) και ορίζεται ως το κλάσμα της ολικής βιομάζας στην δεξαμενή αερισμού προς την βιομάζα που απορρίπτεται από το σύστημα στη μονάδα του χρόνου και περιγράφεται από την εξίσωση:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$SRT = V \times MLSS \ / \ Q_w \times V_w$

όπου V η χωρητικότητα της δεξαμενής αερισμού (m^3), Q_w η παροχή περίσσειας ιλύος (m^3/h) και V_w ο όγκος της περίσσειας ιλύος (m^3).

Η ηλικία της ιλύος συνδέεται άμεσα με τις υπόλοιπες λειτουργικές παραμέτρους όπως την ικανότητα καθίζησης της λάσπης, την περιεκτικότητα σε MLSS, το COD και τη συγκέντρωση των στερεών στην εκροή. Πειράματα σε πιλοτικές μονάδες που λειτουργούσαν με διαφορετικές ηλικίες ιλύος (32) έδειξαν πως η απομάκρυνση των Cd και Cr ήταν ανεξάρτητη του SRT ενώ για τον Pb και τον Zn η απόδοση αυξάνονταν με την αύξηση του SRT. Για τον Cu και το Ni παρόλο που δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση παρατηρήθηκε ότι οι μεγαλύτερες αποδόσεις πραγματοποιούνταν στις μεγαλύτερες ηλικίες ιλύος. Επιπλέον, η μελέτη της επίδρασης των MLSS ως συνάρτηση της ηλικίας ιλύος (32) έδειξε πως η αύξηση των στερεών στην δεξαμενή αερισμού είχε ευεργετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση του Cd, Cu και Ni σε όλα τα SRT που μελετήθηκαν. Για το Cr τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επίδραση των MLSS είναι σημαντική σε μεγαλύτερες ηλικίες ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία συσχέτιση για τον Pb. Προς τα συμπεράσματα αυτά συγκλίνει και η μελέτη των Sterritt και Lester, 1981 (33), οι οποίοι παρατήρησαν ότι η απομάκρυνση των Cu, Ni, Ag και Zn ήταν μέγιστη όταν το COD στην εκροή ελαχιστοποιούταν (με άλλα λόγια υπό μέγιστη τιμή των MLSS), ενώ το Cr απομακρύνονταν πιο αποτελεσματικά σε μεγάλες ηλικίες ιλύος όπου η συγκέντρωση των MLSS μεγιστοποιούταν. Μέταλλα όπως τα Co, Mn και Mo απομακρύνονταν σε μικρό ποσοστό και επηρεάζονταν ελάχιστα από το SRT.

Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπό ιδανικές συνθήκες η αύξηση της ηλικίας της ιλύος έχει ευεργετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα ΥΑΑ κυρίως μέσω αύξησης της συγκέντρωσης των βιολογικών

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στερεών (MLSS). Οι Patterson et al (1983) (34) προσπάθησαν να δώσουν μια πιο σαφή εξήγηση των μηχανισμών που συμπεριλαμβάνουν την επίδραση των MLSS μελετώντας μια σειρά μετάλλων σε 8 πιλοτικές μονάδες. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν πως όσο αυξάνεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων στα ΥΑΑ, αυξάνεται και η συγκέντρωση τους στα στερεά για δεδομένη τιμή των MLSS. Από την άλλη, αύξηση των MLSS για δεδομένη τιμή μετάλλων είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης και των 8 μετάλλων στα στερεά (η ίδια συγκέντρωση μετάλλων κατανεμόταν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στερεών) ενώ για χαμηλές φορτίσεις η επίδραση των MLSS ήταν αμελητέα. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως η απομάκρυνση των μετάλλων λογικά εξαρτάται από την αρχική τους συγκέντρωση και τα διαθέσιμα στερεά. Όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση των MLSS τόσο λιγότερη είναι και η πρόσληψη των μετάλλων επειδή μειώνονται οι διαθέσιμες θέσεις για συμπλοκοποίηση. Μελέτες έδειξαν πως ο μηχανισμός πρόσληψης από τα στερεά είναι κυρίως μια φυσικοχημική διεργασία (31,35), που εξαρτάται από τις διαθέσιμες συμπλεκτικές ομάδες στην επιφάνεια των βιολογικών συσσωματωμάτων και ολοκληρώνεται σε δυο φάσεις, με την πρώτη να ολοκληρώνεται πιο γρήγορα (μερικά λεπτά έως μια ώρα) (31,35,36). Αντίθετα, οι μεταβολικές δραστηριότητες μπορούν να θεωρηθούν ως σχετικά ασήμαντες δεδομένου ότι η πρόσληψη των μετάλλων δεν βρέθηκε να επηρεάζεται από το αν η βιομάζα είναι ζωντανή ή όχι (33,35,36).

Η συγκέντρωση των MLSS στην δεξαμενή αεριδμού εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ικανότητα καθίζησης των στερεών στην δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (ΔΔΚ). Τα αποτελέσματα των μελετών για την επίδραση της δευτεροβάθμιας καθίζησης δείχνουν πως όσο καλύτερη η καθίζηση τόσο μεγαλύτερη και η απομάκρυνση των μετάλλων (14,24,37). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η καλή ικανότητα καθίζησης της λάσπης έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συγκέντρωση στερεών στην ανακυκλοφορία ιλύος με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των MLSS στην δεξαμενή αερισμού.

Οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των MLSS επηρεάζουν και την συγκέντρωση του D.O. στις δεξαμενές καθώς αυξημένη βιομάζα έχει και αυξημένες απαιτήσεις σε οξυγόνο. Όπως θα δούμε και παρακάτω το D.O είναι γνωστό ότι επηρεάζει τον ρυθμό οξείδωσης των πολυμερών στην βιολογική επεξεργασία και πιο συγκεκριμένα τα εξωκυτταρικά πολυμερή, που ευθύνονται για την πρόσληψη των μετάλλων από τα μικροβιακά συσσωματώματα. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα είτε την συσσώρευση των μεταλλικών ιόντων στα κύτταρα είτε και την απελευθέρωση τους στο διάλυμα των αποβλήτων (14).

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Μια άλλη κατηγορία παραμέτρων που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην τύχη των μετάλλων κατά την βιολογική επεξεργασία είναι και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των αποβλήτων αλλά και των ιδίων των κατιόντων. Οι ιδιότητες αυτές καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την συγκράτηση τους από τα βιολογικά στερεά. Οι παράμετροι αυτές αφορούν την εισερχόμενη συγκέντρωση των μετάλλων, την συμπλοκοποίηση και ειδοταυτοποίηση τους, την διαλυτότητα και το σθένος τους καθώς επίσης και το pH, τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, το είδος και την συγκέντρωση των συμπλεκτικών αντιδραστηρίων στα ΥΑΑ αλλά και την ανταγωνιστική ή συνεργιστική δράση των διαφόρων μεταλλικών ιόντων ως προς την πρόσληψη τους από την λάσπη.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(α) Αρχική συγκέντρωση μετάλλων

Οι υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων έχουν αποδειχθεί ότι εμποδίζουν την λειτουργία των εγκαταστάσεων, με αποτέλεσμα την χειροτέρευση της ποιότητας των αποβλήτων στην εκροή και την υψηλή θολερότητα (13). Σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου τοξικότητας το ποσοστό των μεταλλικών ιόντων που αφαιρείται είναι ευθέως ανάλογο των αρχικών συγκεντρώσεων στα εισερχόμενα απόβλητα (24), πιθανώς λόγω αύξησης της βιοπροσρόφησης (38). Τα πειράματα των Stoveland et al (1980) (32), επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των προηγούμενων μελετών και έδειξαν ότι για τα μέταλλα, με μοναδική εξαίρεση τον Pb, η ικανότητα αφαίρεσης διατηρούνταν παρά τις παραλλαγές στην εισρέουσα συγκέντρωση. Ο μηχανισμός που ενδεχομένως καθορίζει την διατήρηση της απόδοσης ως συνάρτηση της εισρέουσας συγκέντρωσης, πιθανώς να σχετίζεται με το γεγονός ότι στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ένα σημαντικό μέρος του διαλυτού μετάλλου θα καταβυθιστεί λόγω ιχύος του γινομένου διαλυτότητας (36). Η εναπομείνασα συγκέντρωση θα προσληφθεί από τον βιολογικό φλόκο μέσω σχηματισμού διαφόρων συμπλόκων (36) και εφόσον υπάρχουν αρκετά MLSS ώστε να διατηρείται υψηλή συγκέντρωση διαθέσιμων συμπλεκτικών ομάδων.

β) Αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και ειδοταυτοποίσης - Επίδραση διαλυτότητας

Λόγω της σύνθετης και μεταβλητής σύστασης των απόβλητων τα μέταλλα υπάρχουν όχι μόνο ως ελεύθερα ιόντα αλλά και ως διαλυτά ή αδιάλυτα σύμπλοκα με οργανικά και ανόργανα συμπλεκτικά αντιδραστήρια (36). Στο Σχήμα 2.2 συνοψίζονται τα πιθανά χημικά είδη των μεταλλικών ιόντων στα ΥΑΑ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μέγεθος(nm)

10 100 1000

	Διαλυτά			Κολλοειδή		Σωματιδιακά	
Είδη μετάλλων	Ελευθέρα μεταλλικά ιόντα	Ανόργανα και Οργανικά χηλικά σύμπλοκα	Οργανικά Σύμπλοκα	Μεταλλικά είδη δεσμευμένα σε υψηλού μοριακού βάρους οργανική ύλη	Μέταλλα προσροφημένα σε κολλοειδή σωματίδια	Μέταλλα ενσωματωμένα σε οργανικά σωματίδια και υπολείμματα ζωντανών οργανισμών	Ορυκτά στερεά, μέταλλα προσροφημένα σε στερεά, καταβυθιζόμενά και συγκαταβυθιζόμενα
Παράδειγμα	Pb^{2+}	$PbHCO^{+}_{3}$ Pb-EDTA	Pb-Φουλβικά οξέα	Pb-χουμικά οξέα	Pb-$Fe(OH)_3$ Pb-MnO_2	Pb-οργανικά στερεά	Pb-αργιλικά στερεά $PbCO_3$

Σχήμα 2.2 *Μορφές των μετάλλων στα νερά και απόβλητα κατηγοριοποιημένα με βάση το μέγεθος των διαφόρων συμπλόκων και συσχετισμών.*

Τα πιό κοινά ανόργανα συμπλεκτικά ανιόντα στα υγρά απόβλητα είναι τα HCO_3^- / CO_3^{2-}, PO_4^{3-} , NO_3^-, NH_4^+ , Cl^-, SO_4^{2-} και διάφορα οργανικά υλικά. Η τάση των ανόργανων ιόντων προς το σχηματισμό συμπλόκων με τα μέταλλα είναι: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^-$ (39). Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι διαλυτότητες των διαφόρων ανόργανων συμπλόκων των μετάλλων (40). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, τα διάφορα σύμπλοκα επηρεάζουν την διαλυτότητα των μετάλλων στο διάλυμα των αποβλήτων. Είναι λοιπόν αυτονόητο, ότι οι θεωρητικά υπολογιζόμενες διαλυτότητες στο νερό (Σχήμα 1.6 – Κεφάλαιο 1), θα διαφέρουν σημαντικά από ότι αυτές που παρατηρούνται στα απόβλητα κάτι που ενισχύεται ακόμη περισσότερο και από την ύπαρξη της διαλυμένης οργανικής ύλης (14,36).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 2.4 *Διαλυτότητες διαφόρων ανόργανων συμπλόκων των μετάλλων.*

Anion	OH^-	S^{2-}	Cl^-	CO_3^{2-}	NO_3^-	SO_4^{2-}
Cd^{2+}	ΕΔ	ΕΔ	1400	ΕΔ	1500	760
Cr^{3+}	ΕΔ	Αστ	ΕΔ		Δ	Αστ
Co^{2+}	ΕΔ	ΕΔ	640	ΕΔ	ΠΔ	362
Cu^{2+}	ΕΔ	ΕΔ	730	ΕΔ	1220	205
Fe^{2+}	ΕΔ	ΕΔ	644	0.06	Δ	Δ
Fe^{3+}	ΕΔ	Αστ	Αστ		Δ	Αστ
Hg_2^{2+}		ΕΔ	0.002	ΕΔ	Αστ	0.6
Hg^{2+}		ΕΔ	69	ΕΔ	ΠΔ	Dec
Mn^{2+}	ΕΔ	ΕΔ	723[a]	0.0065	ΠΔ	630
Ni^{2+}	ΕΔ	ΕΔ	642	0.09	ΠΔ	370
Zn^{2+}	ΕΔ	ΕΔ	4320[a]	0.01[a]	1170	540

a: Οι διαλυτότητες δίνονται ως 1000 φορές την μάζα των άνυδρων διαλυτών ανά μάζα του νερού στους 293 K.
ΠΔ: Πολύ διαλυτό. Δ: Διαλυτό. ΕΔ: Ελάχιστα διαλυτό. Αστ.: Ασταθές (διαλύεται) με την προσθήκη στο νερό.

Γενικά πάντως έχει βρεθεί ότι οι αδιάλυτες μορφές των μετάλλων Ag, Bi, Cr, Cu, Pb και Zn καταλαμβάνουν ποσοστό μεγαλύτερο από το 80% της συνολικής συγκέντρωσης των μη-καθιζανόμενων μετάλλων στην απορροή των μονάδων βιολογικής επεξεργασίας ενώ τα Cd, Co, Mn, Ni και Tl βρίσκονται κυρίως στην διαλυτή τους μορφή (41).

Στα υγρά απόβλητα, είτε πρόκειται για οργανικά είτε για ανόργανα συμπλεκτικά ιόντα, η συμπλοκοποίηση των μεταλλοιόντων είναι μια διεργασία που εξαρτάται και από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και το pH (42) ως συνάρτηση των διαφόρων συστατικών των αποβλήτων και των μεταβολών στις οποίες υπόκεινται (32). Είναι προφανές πως οι όποιες παραλλαγές στη χημική μορφή των μετάλλων (λόγω συμπλοκοποίησης) επηρεάζουν τη δέσμευση τους στη λάσπη ή την διατήρηση τους στην διαλυτή φάση ενώ η στοιχειομετρία με την οποία πραγματοποιούνται οι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αντιδράσεις αυτές μεταβάλλεται ανάλογα με το μέταλλο. Οι Stephenson και λοιποί (1987) (43) διαπίστωσαν διαφορετικούς μηχανισμούς συμπλοκοποίησης για τον Cu σε σχέση με αυτούς που καθόριζαν την συμπεριφορά του Cd και του Ni. Τα σύμπλοκα τα οποία τελικά δημιουργούνται είναι αυτά που ευνοούνται θερμοδυναμικά ως πιο σταθερά (14) κάτι που εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό και από τις ιδιότητες του ίδιου του μεταλλοιόντος (14). Για παράδειγμα, μέταλλα όπως το Co, Ni, Hg και Zn δείχνουν ιδιαίτερη εκλεκτικότητα σε δεσμούς N/S (44). Έτσι, ο σχηματισμός συμπλόκων με την διαλυμένη οργανική ύλη, ευνοείται θερμοδυναμικά για μέταλλα όπως ο Cu, Pb και Hg ενώ αντίθετη είναι η συμπεριφορά του Cd και του Zn (45). Ως εκ τούτου ο σχηματισμός διαλυτών οργανικών συμπλόκων του Cu ευνοείται έναντι της δέσμευσης του από τα στερεά σε αντίθεση με τον Zn ο οποίος εμφανίζει μεγαλύτερη τάση προσρόφησης (βλ. Πίνακα 1.4 - Κεφάλαιο 1). Παρόλα αυτά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων η συμπεριφορά αυτή δεν είναι η ίδια με τα φυσικά νερά λόγω της εντελώς διαφορετικής σύστασης των στερεών. Στα βιολογικά στερεά, που υπάρχουν στην βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, το ποσοστό της οργανικής ύλης είναι πολύ μεγάλο και ως εκ τούτου δύναται να μεταβάλει τις ισορροπίες συμπλοκοποίησης. Έτσι, τα σύμπλοκα του Cu με τα πολυμερή των βιολογικών συσσωματομάτων είναι πολύ πιο σταθερά απο τα αντίστοιχα με την διαλυμένη οργανική ύλη (14). Αντίθετα, το Ni ενώ παρουσιάζει παρόμοια τάση με τον Cu για συμπλοκοποίηση με την διαλυμένη οργανική ύλη, σχηματίζει ασταθή σύμπλοκα με την βιομάζα, τα οποία λόγω θερμοδυναμικής ισορροπίας δεν διατηρούνται. Από αυτό το παράδειγμα γίνεται κατανοητό πως η μικρή απόδοση στην απομάκρυνση ορισμένων μετάλλων δεν είναι μόνο αποτέλεσμα της τάσης τους να σχηματίζουν ισχυρά διαλυτά σύμπλοκα αλλά και λόγω των αδύνατων δεσμών τους με την λάσπη.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(γ) Οξειδοναναγωγικές συνθήκες

Οι οξειδοναναγωγικές αντιδράσεις είναι μια άλλη σημαντική παράμετρος που μπορεί να επηρεάσει την τύχη των μετάλλων κατά την βιολογική επεξεργασία των ΥΑΑ. Θεωρητικά, η μετάπτωση σε χαμηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες έχει ως αποτέλεσμα την επαναδιαλυτοποίηση των μετάλλων από τα στερεά συστατικά αν και τα οργανικά στερεά στην βιολογική επεξεργασία είναι γενικά σταθερά σε χαμηλά δυναμικά (42). Σε αρκετά χαμηλές οξειδοναναγωγικές καταστάσεις ξεκινά πάντως η καταβύθιση λόγω ικανοποίησης του γινομένου διαλυτότητας με τα θειούχα. Αν και ο ρυθμός των οξειδοναναγωγικών αντιδράσεων είναι γενικά αργός στα φυσικά νερά και απόβλητα, κάτι που περιπλέκει σημαντικά την προσπάθεια πρόβλεψης της τύχης διαφόρων ειδών που είναι ευαίσθητα στις μεταβολές αυτές (42), η σημασία τους μπορεί να είναι σημαντική σε αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες που εφαρμόζονται κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία (βιολογική απομάκρυνση αζώτου-φωσφόρου).

(δ) Επίδραση του pH.

Η επίδραση του pH είναι μια παράμετρος καθοριστικής σημασίας για την τύχη των μετάλλων. Σύμφωνα με τους Nelson et al (1981) (35) η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου $[H^+]$ είναι πιθανώς ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση των μετάλλων στις οργανικές και ανόργανες επιφάνειες. Γενικά, τα πειραματικά αποτελέσματα των διαφόρων μελετών συμφωνούν στο ότι η πρόσληψη από την ενεργοποιημένη ιλύ εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το pH ενώ στην διαλυτή φάση όλα σχεδόν τα μέταλλα που έχουν μελετηθεί, καταβυθίζονταν ως υδροξείδια με περαιτέρω αύξηση του pH του διαλύματος (13,14,36). Στην διαλυτή φάση, το pH αποτελεί ένα καθοριστικό παράγοντα για την σύμπλεξη μεταξύ των

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ιόντων των μετάλλων και της οργανικής ύλης. Με την μείωση του pH, τα ιόντα υδρογόνου ανταγωνίζονται τα μέταλλα για τις δεσμευτικές θέσεις των συμπλεκτικών ομάδων της οργανικής ύλης ενώ όταν το pH του διαλύματος αυξάνεται, αυξάνονται και οι ελεύθερες θέσεις που καθίστανται διαθέσιμες για σύμπλεξη (36). Επίσης, τα ιόντα υδροξυλίου, με την αύξηση του pH, δρούν ως συμπλεκτικό αντιδραστήριο που ανταγωνίζεται με άλλα (ανόργανα ή οργανικά) για το μεταλικό ιόν. Όσο το pH αυξάνεται σε επίπεδα που τα άλλα συμπλεκτικά αντιδραστήρια δεν μπορούν πλέον να ανταγωνιστούν με το ιόν του υδροξυλίου, το μέταλλο θα καταβυθιστεί ως υδροξείδιο. Γενικά πάντως, η συμπλεκτική ικανότητα του διαλύματος αυξάνεται με αύξηση του pH, μέχρι την καταβύθιση των υδροξειδίων. Στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης (μέταλλο-ιλύς) η αύξηση του pH έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου των οργανικών μορίων των στερεών, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η προσρόφηση (42,45). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη το pH στο οποίο μηδενίζεται το επιφανειακό φορτίο των στερεών της λάσπης (pH zero-point-of-charge ή pH_{zpc}) . Σε τιμές pH μεγαλύτερες από το pH_{zpc} οι επιφάνειες φορτίζονται αρνητικά (με αποτέλεσμα την αυξημένη δεσμευτική ικανότητα μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων) ενώ όσο το pH αυξάνεται περαιτέρω παρατηρείται επαναδιαλυτοποίηση της προσροφημένης οργανικής ύλης με αποτέλεσμα την ενδυνάμωση της συμπλεκτικής ικανότητας στην υδατική φάση και την αποδυνάμωση της αντίστοιχης στην στερεή φάση (46,47). Σε γενικές γραμμές πάντως τα βιολογικά και οργανικά υλικά έχουν χαμηλές τιμές pH_{zpc}.

(ε) Σύσταση των υγρών αποβλήτων

Η χημική σύσταση των λυμάτων επηρεάζει τις χημικές μορφές των μετάλλων και ως εκ τούτου την ισορροπία τους στις διάφορες μορφές των αποβλήτων (στερεά-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υγρά). Οι υψηλές συγκεντρώσεις διαφόρων συμπλοκοποιητών αύξάνει την διαλυτότητα των μετάλλων και μειώνει την πρόσληψη τους από την λάσπη, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό τα επίπεδα των συγκέντρωσεων τους στην απορροή (36). Ισχυρά συμπλεκτικά μόρια, όπως το EDTA, NTA, οξαλικά και γλυκίνη, έχουν μεγαλύτερη τάση ανάκτησης για τα ιόντα των μετάλλων από τη βιομάζα σύμφωνα με την φθίνουσα σειρά: ιλύς< γλυκίνη< οξαλικά < EDTA<NTA (36) ενώ παρόμοια είναι και η δράση των φυσικών συμοπλοκοποιητών όπως τα φουλβικά και χουμικά οξέα. (32).

Μελέτες για την αξιολόγηση της επίδρασης της οργανικής ύλης (ως COD) των αποβλήτων έδειξαν τα ακόλουθα:

1. Το Cd και το Cr έμεναν κατά ένα μεγάλο μέρος ανεπηρέαστα από το υπόστρωμα των αποβλήτων,
2. Οι διαλυτότητες του Cu και του Ni επηρεάζονταν με εκθετικό τρόπο από την αυξανόμενη συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος
3. Οι διαλυτότητες του Pb και του Zn υπόκειντο σε μικρή γραμμική αύξηση με την αύξηση του COD.
4. Στις μεγάλες ηλικίες ιλύος, υπήρξε μείωση στις συγκεντρώσεις των διαλυτών οργανικών ουσιών στην απορροή την μονάδας. Αυτό μπορεί να είναι ιδιαίτερης σημασίας δεδομένου ότι πολλά διαλυτά οργανικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια ανταγωνίζονται με την ενεργοποιημένη ιλύ για τα μέταλλα.

Πιο πρόσφατες μελέτες υποδεικνύουν ότι η επίδραση της σύστασης των αποβλήτων οφείλεται κατά μεγάλο ποσοστό στην διαλυμένη οργανική ύλη από ότι σε άλλα οργανικά συμπλεκτικά μόρια (46). Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι όσο αυξάνονταν η τιμή του pH και τα βιολογικά στερεά τόσο αυξάνονταν και η συγκέντρωση της διαλυμένης οργανικής ύλης (πιθανώς λόγω αποδέσμευσης από την

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

επιφάνεια των στερεών). Με άλλα λόγια η επίδραση της οργανικής ύλης θα πρέπει να μελετάται ως συνάρτηση του ολικού διαλυτού υποστρώματος στην είσοδο (εκφραζόμενο ως ο λόγος COD/TOC), του pH και της συγκέντρωση των οργανικών στερεών (εκφραζόμενης ως το πτητικό κλάσμα των MLSS ή αλλιώς MLVSS) (48). Υπό την έννοια αυτή, η αφαίρεση των μετάλλων μπορεί να θεωρηθεί ως το αποτέλεσμα ενός ανταγωνισμού μεταξύ της οργανικής ύλης και των στερεών της λάσπης για τα ιόντα των μετάλλων ως συνάρτηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των ΥΑΑ και των φυσικοχημικών συνθηκών.

(στ) Επίδραση της οξειδωτικής βαθμίδας

Η οξείδωτική βαθμίδα των μετάλλων είναι ιδιαίτερης σημασίας για την διαλυτότητα τους και συνεπώς για την βιολογική διαθεσιμότητά και δραστικότητα τους (40). Για παράδειγμα, τα άλατα του μονοφορτισμένου Hg είναι λιγότερο διαλυτά και συνεπώς λιγότερο τοξικά από ότι αυτών του διφορτισμένου. Επίσης, στην περίπτωση του Cr, τα χρωμικά ιόντα Cr(VI) είναι πιο τοξικά από ότι αυτά του Cr(III) (49,50). Στην περίπτωση μάλιστα του Cr, η οξειδωτική κατάσταση έχει βρεθεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του. Πιο συγκέκριμένα, το Cr(III) αφαιρείται αποτελεσματικότερα από ότι το Cr (VI) (50) ενώ αξίζει να αναφερθεί πως το μεγαλύτερο μέρος του Cr που μπαίνει στις εγκαταστάσεις είναι Cr(III), το οποίο μετατρέπεται σε Cr(VI) κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας (14).

(ζ) Ανταγωνιστική δράση μεταξύ των μετάλλων

Ο ανταγωνισμός μεταξύ των μετάλλων που προυπάρχουν στα ΥΑΑ επηρεάζει τον βαθμό συγγένειας τους με την λάσπη. Ο ανταγωνισμός αυτός εξαρτάται καταρχήν από την πληθώρα και τη συγκέντρωση των διαφορετικών μεταλλικών ιόντων που

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εισρέουν στο σύστημα (36). Μάλιστα, έχει παρατηρηθεί πως η σειρά παραλαβής από την λάσπη είναι η ίδια τόσο κατά την παρουσία μιγμάτων των μετάλλων όσο και κατά την παρουσία των ιόντων τους ξεχωριστά (36). Κατά συνέπεια η προτιμόμενη σειρά πρόσληψης από την ενεργοποιημένη ιλύ βρέθηκε να είναι: Pb >Cu > Cd > Ni. Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι η εισαγωγή διαφορετικών χημικών ειδών των μετάλλων από εκείνα που υπάρχουν συνήθως στα λύματα μπορεί να μειώσει τη δυνατότητα λήψης από τη βιομάζα (16). Ο Kasan (1993) (51) επισημαίνει επίσης ότι ενώ οι έρευνες των Rudd et al (1984) (52) αποκάλυψαν ότι η συνδυασμένη προσθήκη μετάλλων μείωνει την συνολική ποσότητα κάθε μετάλλου που προσροφάται, η σειρά συγγένειας βασισμένη στο ποσοστό κάθε ιόντος μετάλλου που προσροφάται στα εξωκυτταρικά πολυμερή, έδειξε ότι τα μέταλλο-ιόντα είτε χωριστά είτε σε συνδυασμό δεν επηρρέαζαν τη σειρά συγγένειας των μετάλλων, επιβεβαιώνοντας έτσι τα συμπεράσματα των προηγούμενων μελετών (36). Εξηγεί επίσης τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τον ανταγωνισμό μεταξύ των μετάλλων για την προσρόφηση. Η ηλεκτραρνητικότητα ενός ιόντος είναι αυτή που έχει τον πρώτο ρόλο στην προσρόφηση καθώς καθορίζει την ένταση της αλληλεπίδρασης (προσέλκυσης) από μια περιοχή αντίθετου φορτίου στην επιφάνεια του προσροφητικού (ιλύς). Για τα ιόντα ίδιας ηλεκτραρνητικότητας, το ατομικό βάρος καθορίζει την προσρόφηση, με το μικρότερο ιόν να προσροφάται πιο εύκολα. Μια πιο ολοκληρωμένη εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής δόθηκε πιο πρόσφατα από τους Atkinson et al (1998) (53) σύμφωνα με τα αποτελέσματα των οποίων, ιόντα με μικρότερες ιονικές ακτίνες προσροφούνται πιο εύκολα ενώ για ιόντα με παρόμοιες ιονικές ακτίνες το φορτίο καθορίζει την προσρόφηση με βάση την διαφορά φορτίου μεταξύ λάσπης-μετάλλου. Τέλος, για ιόντα με παρόμοιο φορτίο η ακτίνα ενυδάτωσης καθορίζει την σειρά προσρόφησης, με τα ιόντα με την μικρότερη ακτίνα να

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προσροφούνται και πιο εύκολα (54).

Η σειρά συγγένειας των μετάλλων σε μελέτες βιορόφησης στα είδη *A.niger* έδειξε την ακόλουθη σειρά: Cu > Cd > Zn > Ni (55) ενώ στα ίδια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Artola et al (2000), σε πειράματά με αναερόβια χωνευμένη λάσπη (56). Αξίζει μάλιστα να αναφερθεί το γεγονός ότι σειρά συγγένειας διατηρήθηκε και όταν τα πειράματα επαναλήφθηκαν με μίγματα μετάλλων στις ίδιες συγκεντρώσεις (56). Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι ο Cu έχει την ικανότητα να προκαλέσει εκρόφηση του Zn και το Cd που έχουν δεσμευθεί προηγουμένως στη λάσπη. Μια άλλη παρατήρηση που έγινε ήταν ότι η συνολική ικανότητα προσρόφησης της λάσπης που παρατηρήθηκε για το μίγμα των τεσσάρων μετάλλων ήταν υψηλότερη από τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης που επιτεύχθηκε όταν το κάθε μέταλλο χρησιμοποιούνταν ξεχωριστά. Η εξήγηση που δόθηκε για την παρατήρηση αυτή βασίστηκε στην πιθάνη ύπαρξη ποικίλων περιοχών δέσμευσης στην ιλύ με εκλεκτικότητα ως προς συγκεκριμένα μέταλλα στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και ο Cu και Zn για τα οποία και γίνεται ιδιαίτερη μνεία στο πειραματικό μέρος, λόγω της τοξικότητας τους στους μικροοργανισμούς των μονάδων ενεργού ιλύος, όπως θα δούμε και παρακάτω με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Η παρουσία του Cu έχει αναφερθεί να παρεμποδίζει την προσρόφηση του Zn και Cd στα χώματα, ενώ αντίθετα η προσρόφηση του Cu δεν επηρεάστηκε σημαντικά από την προσθήκη Zn (57). Σε μελέτες με χρήση βιομάζας οι Sanchez et al (1999) (58) παρατήρησαν ότι η λήψη του Zn από τα άλγη *nodosa Cymodocea* μειώθηκε παρουσία Cu, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των Chong και Volesky (1995) (55) με το είδος *nodosum Ascophyllum*. Μάλιστα, η παρουσία του Zn δεν βρέθηκε να παρεμπόδιζει την προσρόφηση του Cu (55). Σε άλλες μελέτες όμως βρέθηκε ότι ο Cu δεν μπορούσε να ανταγωνιστεί τον

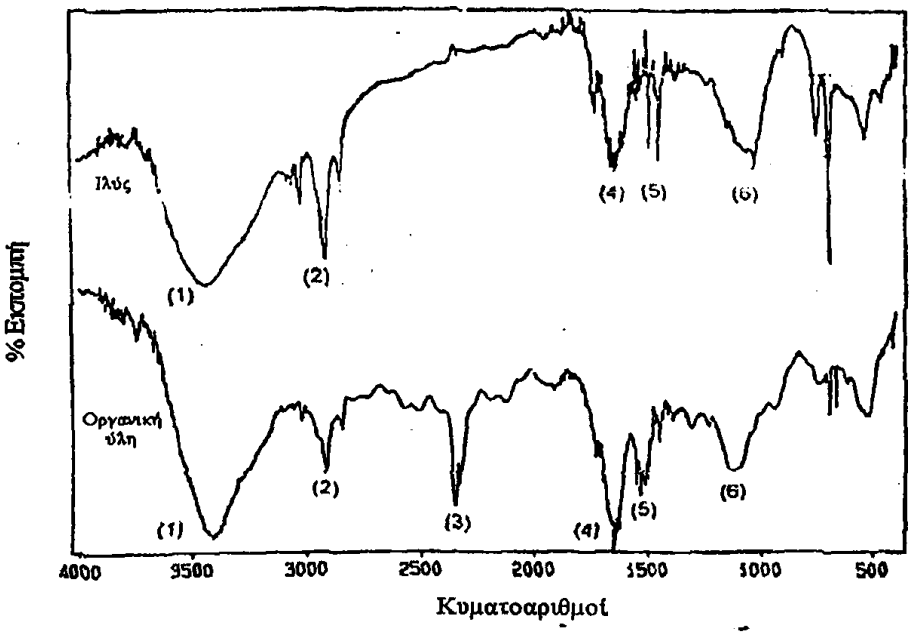
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Zn για τις περιοχές προσρόφησης του τελευταίου (59) καταλήγοντας έτσι στο συμπέρασμα, ότι ο Zn και ο Cu προσροφούνται επιλεκτικά σε διαφορετικές θέσεις (57).

Οι παραπάνω μελέτες, καταδεικνύουν την ύπαρξη της ανταγωνιστικής συμπεριφοράς μεταξύ των διαφόρων μετάλλων είναι όμως απλά ενδεικτικές ενός φαινομένου και σημαντικές διαφοροποιήσεις μπορούν να εμφανιστούν ανάλογα με το είδος των αποβλήτων και της λάσπης. Και αυτό διότι η λάσπη, σε αντίθεση με πειράματα με χρήση ενός μόνο προσροφητικού μέσου, μπορεί να περιέχει βακτηρίδια, μύκητες και άλγη, με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες και συνεπώς διαφορετική δεσμευτική ικανότητα (βλ. βιολογικές παράμετροι). Επιπλέον, στα πραγματικά απόβλητα σημαντικός μπορεί να είναι ο ρόλος της συμπλοκοποίησης των μετάλλων με διαλυτά οργανικά μόρια, τα οποία και μπορούν να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των μετάλλων (48).

ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ – ΕΞΩΚΥΤΤΑΡΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Μικροβιολογικές μελέτες στην δραστική (ενεργοποιημένη) ιλύ έδειξαν ότι οι περισσότεροι μικροοργανισμοί υπάρχουν ως ξεχωριστά κύτταρα εμπλεκόμενα σε έναν ιστό αδιάλυτων ή ελάχιστα διαλυτών εξωκυτταρικών και πολυσακχαριτικών



Σχήμα 2.3 *FTIR φάσμα των στερεών της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (MLSS) και της οργανικής ύλης που εκχειλίστηκε από αυτά. Δεδομένα από την μονάδα του Wilmington (Delaware, USA).*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πολυμερικών ινιδίων και περιέχουν πολλές δραστικές ομάδες όπως φωσφορικές, καρβοξυλικές, θειικές και υδροξυλικές, οι οποίες δρούν ως συμπλοκοποιητικές για τα διάφορα μέταλλα (38,60,61). Η ύπαρξη των ομάδων αυτών φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 2.3 όπου και παρουσιάζεται το FTIR φάσμα ενός δείγματος της βιολογικής λάσπης και της διαλυμένης οργανικής ύλης από την λάσπη αυτή (62). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, η ιλύς και η οργανική της ύλη, περιέχουν παρόμοιες δραστικές λειτουργικές ομάδες, οι δομές των κυριότερων εκ των οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 2.5. Είναι φανερό πως η κυρίαρχη ομάδα της οργανικής αυτής ύλης είναι η καρβοξυλική (κορυφή 4) οπότε σε ουδέτερες ή χαμηλές τιμές pH η ομάδα αυτή θα είναι και υπεύθυνη για τις όποιες επιφανειακές αντιδράσεις πρωτονίωσης–αποπρωτονίωσης (62).

Πίνακας 2.5 *Κύριες δραστικές ομάδες των στερεών της ιλύος*

Αριθμός κορυφής	Κυματοαριθμός (cm^{-1})	Πιθανή δραστική ομάδα
1	3420	-O-H
		-N-H
2	2920	-C-H
3	2370	Νερό
4	1660	-C=O
5	1560	
6	1120	-C-O-

Όπως προαναφέρθηκε, σε πολλές μελέτες έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη ενός ανώτατου ορίου στην συγκέντρωση των μετάλλων που μπορεί να απομακρυνθεί μέσω πρόσληψης από τη λάσπη, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η δραστική ιλύς έχει μια σταθερή ικανότητα πρόσληψης των μετάλλων, έτσι ώστε η εισαγωγή επιπρόσθετου φορτίου να μην αυξάνει την προσρόφηση (42,63,64). Προς το

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συμπέρασμα αυτό συγκλίνουν και τα αποτελέσματα των Wang et al (2000) σύμφωνα με τα οποία η ολική συγκέντρωση των συμπλεκτικών θέσεων στη λάσπη είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των στερεών (62). Οι ίδιοι αναγνώρισαν και τον σημαντικό ρόλο του κάθε μετάλλου ξεχωριστά στην προσροφητική του συμπεριφορά παρατηρώντας την ακόλουθη σειρά σταθερών σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και της ιλύος: LogK Co < Ni < Cd < Zn < Cu < Cr = Ag < Pb, σε συμφωνία και με προηγούμενες μελέτες (36). Δεδομένου ότι η προσρόφηση των μετάλλων δεν επηρεάζεται από το αν η βιομάζα είναι ζωντανή ή όχι (33,35,36) γίνεται φανερό πως η βιολογική ιλύς έχει δεδομένη προσροφητική ικανότητα, η οποία όπως είδαμε και προηγουμένως (Σχήμα 2.3) οφείλεται καθαρά στις φυσικοχημικές τις ιδιότητες και ελάχιστα επηρεάζεται από αμιγώς βιολογικούς μηχανισμούς.

2.3.2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Έχουν προταθεί διάφοροι πιθανοί μηχανισμοί της απομάκρυνσης των μετάλλων κατά την επεξεργασία των ΥΑΑ με την μέθοδο της ενεργού ιλύος (65):

(α) φυσική παγίδευση των κατακρημνισμένων μετάλλων στον φλόκο (κυτταρικά συσσωματώματα) της ιλύος

(β) σύνδεση του διαλυτού μετάλλου στα βακτηριακά εξωκυτταρικά πολυμερή

(γ) συσσώρευση του διαλυτού μετάλλου από το κύτταρο

(δ) μεταφορά του μετάλλου στην ατμόσφαιρα.

Λόγω αναλυτικών δυσκολίων, δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ των μετάλλων που καταβυθίζονται λόγω συμπλοκοποίησης με ανόργανα ή οργανικά ιόντα και αυτών που καταβυθίζονται προσροφημένα στην δραστική ιλύ. Για

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

παράδειγμα, η καταβύθιση είναι σημαντική για την αφαίρεση του Pb και Cr αλλά δεν είναι ξεκάθαρο ποιός μηχανισμός υπερισχύει (14). Είναι γνωστό πως ο σημαντικότερος μηχανισμός καταβύθισης των μετάλλων είναι ως υδροξείδια [$M(OH)_x$] οπότε η συγκέντρωση του μετάλλου παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση (ικανοποίηση της αρχής του γινομένου διαλυτότητας). Έστι για μέταλλα όπως Pb, Cr(III) και Cu η συγκέντρωση παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση σε αντίθεση με τα Cd, Cr(VI), Mn, Ni, Co τα οποία είναι ιδιαίτερα διαλυτά οπότε η απομάκρυσνη τους οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση τους στην λάσπη (14).

Η προσρόφηση στα εξωκυτταρικά πολυμερή των βακτηρίων είναι ένας ακόμη σημαντικός μηχανισμός. Υπάρχουν διάφορα είδη προσρόφησης όπως η ηλεκτρική έλξη μεταξύ αναλύτη και προσροφητικού μέσου, η φυσική προσρόφηση και η χημειορόφηση (30,51). Στην περίπτωση της ηλεκτροστατικής έλξης η προσρόφηση οφείλεται στην διαφορά φορτίου μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου και του μετάλλου ενώ η φυσική σε ασθενείς δυνάμεις van der Vaals. Η φυσική προσρόφηση ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ πολλές φορές χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό πολυστρωματικών επιστρώσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Τέλος, η χημειορόφηση, η οποία ευνοείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες, συμπεριλαμβάνει τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών οδηγώντας στον σχηματισμό μονοστρωματικών επιστρώσεων από τον αναλύτη στην επιφάνεια του προσροφητή. Το ποιός μηχανισμός υπερισχύει κάθε φορά εξαρτάται από τσ κάθε μέταλλο ξεχωριστά (30). Έτσι για παράδειγμα η προσρόφηση του Cu είναι αποτέλεσμα φυσικής και χημικής προσρόφησης ενώ για τα Cd και Mn υπερτερεί η φυσική.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ένας άλλος μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων είναι μέσω συσσώρευσης τους στα κύτταρα. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε κύτταρα τα οποία δεν παράγουν εξωκυταρικά πολυμερή οπότε τα μέταλλα συσσωρεύονται είτε στο κυτόπλασμα είτε στην επιφάνεια του κυτταρικού τοιχώματος. Η διεργασία συσσώρευσης των μετάλλων πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Το πρώτο είναι η προσρόφηση των κατιόντων στο αρνητικά φορτισμένο κυτταρικό τοίχωμα και το δεύτερο (και πιο αργό) είναι η εγκόλπωση του κατιόντος από το κύτταρο. Η δεύτερη αυτή διεργασία όμως είναι πολύ πιο αργή σε σχέση με την προσρόφηση στα εξωκυτταρικά πολυμερή και γιαυτό η άμεση πρόσληψη των μετάλλων από τα κύτταρα θεωρείται μια διεργασία πρωτίστως φυσικοχημική (31,56). Όταν το μέταλλο εισέλθει στο κύτταρο υπόκεινται σε διάφορους μετασχηματισμούς οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι (66) ο σχηματισμός χηλικών συμπλόκων, η μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας, η αντικατάσταση ενός προϋπάρχοντος μετάλλου από το νεο-εισελθών και η βιομεθυλίωση.

Τέλος, η μεταφορά ενός μετάλλου στην αέρια φάση, κυρίως ως αποτέλεσμα της αερόβιας βιομεθυλίωσης (π.χ. Pb), είναι ένας ακόμή μηχανισμός που μπορεί να συνεισφέρει στην απομάκρυνση των μετάλλων (41), σε πολύ μικρό όμως ποσοστό. Και αυτό διότι η βιομεθυλίωση είναι κυρίως μια αναερόβια διεργασία με ελάχιστη συνεισφορά σε αερόβιες συνθήκες (14).

2.3.2.3 ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η αποτελεσμάτικότητα της βιολογικής επεξεργασίας με την μέθοδο της ενεργού ιλύος στην απομάκρυνση των μετάλλων μπορεί να κυμαίνεται σημαντικά ανάλογα με

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τους παράγοντες που προαναφέρθηκαν. Ενδεικτικές τιμές στην απορροή των εγκαταστάσεων και οι αντίστοιχες αποδόσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.6 Αποδόσεις απομάκρυνσης διαφόρων μετάλλων κατά την βιολογική επεξεργασία σε πραγματικές μονάδες ενεργού ιλύος (67).

Μέταλλο	Απορροή μονάδας (μg/l)	Μέση τιμή απόδοσης (%)
Al	500-1750	92
Cd	3-120	7-84
Cr	10-38000	24-88
Cu	10-660	25-93
Fe	457-2950	72-97
Pb	20-1100	30-91
Mn	20-100	6-28
Hg	0.6-9	17-62
Ni	30-1600	<0-61
Zn	200-8940	10-93

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε οι τιμές κυμαίνονται σημαντικά. Σε γενικές γραμμές πάντως τα στοιχεία Cd, Cu, Cr, Pb και Zn απομακρύνονται σε ποσοστό >50% ενώ τα Co, Mn and Ni σε ποσοστά < 30% (67,68).

2.3.2.4 ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η τοξικότητα των μετάλλων στην βιολογική επεξεργασία έχει μελετηθεί επισταμένως λόγω των αρνητικών επιπτώσεων στην ποιότητα της εκροής. Οι αρνητικές αυτές επιπτώσεις οφείλονται στην αναστολή ή παρεμπόδιση της μικροβιακής δραστηριότητας των μικροοργανισμών της ιλύος. Για τον λόγο αυτό έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για την εκτίμηση της τοξικότητας των μετάλλων,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπως η μέτρηση της ενζυμικής και νιτροποιητικής δραστηριότητας των οργανισμών (69), η θολερότητα της εκροής (70), καθώς και οι επιπτώσεις στον ρυθμό πρόσληψης οξυγόνου (71-73) ή αζώτου (73). Ως εκ τούτου οι μετρήσεις των περισσοτέρων μελετών παρουσιάζουν διαφορετικά αποτελέσματα αναφορικά με την τοξικότητα και τα επίπεδα συγκεντρώσεων που την προκαλούν. Οι διαφορές αυτές οφείλονται επίσης σε ποικίλες παραμέτρους που δεν ελήφθησαν υπόψη από την κάθε μελέτη, όπως είναι η συνύπαρξη διαφόρων μετάλλων, ο εγκλιματισμός ή όχι των μικροοργανισμών στα μέταλλα, η εφαρμογή πολύ μεγάλων συγκεντρώσεων στα εργαστηριακά πειράματα σε σχέση με τις πραγματικές τιμές στα ΥΑΑ αλλά και την εκτέλεση πειραμάτων σταθερής κατάστασης (δηλαδή η στιγμιαία εισαγωγή οργανικού φορτιού και μετάλλων χωρίς την συνεχή ροή των πραγματικών μονάδων). Μεμονωμένα ή και σε συνδυασμό, οι λόγοι αυτοί είναι υπεύθυνοι όχι μόνο για την διαφορετικότητα των αποτελεσμάτων αλλά και για τις ιδιαίτερα υψηλές τιμές τοξικότητας που προτείνονταν στις πρώτες μελέτες αυτού του είδους, καταδεικνύοντας τοξικές επιδράσεις σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 20 ή και 40 mg/L (74,75 και αναφορές που εμπεριέχονται). Πιο πρόσφατες μελέτες όμως δείχνουν ότι τα όρια τοξικότητας μπορεί να είναι αρκετά χαμηλότερα, ενώ αναγνωρίζουν και την πιθανή συνεργιστική ή ανταγωνιστική δράση των μετάλλων.

Οι Cardinaletti et al (1990) (76) αναφέρουν ότι συγκέντρωσεις Zn ανάμεσα σε 0,6 και 1,2 mg/L δεν είχαν αρνητικές επιδράσεις στους πληθυσμούς των πρωτόζωων σε μονάδες ενεργού ιλύος. Άλλες μελέτες όμως έδειξαν πως συγκέντρωση Zn 0,57 mg/L είχε αρνητικές επιδράσεις σε συγκεκριμένους μικροοργανισμούς ενώ συγκέντρωση 2,1 mg/L προκάλεσε θνησιμότητα στους πληθυσμούς κατά 11% (77). Η σημαντικότητα των αποτελεσμάτων αυτών έγκειται στο γεγονός ότι τα πρωτόζωα αποτελούν το 9-10% του συνόλου των μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος (78).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Προς την κατεύθυνση αυτή συγκλίνουν και τα αποτελέσματα άλλων μελετών - σύμφωνα με τα οποία συγκέντρωση της τάξης των 0,5-0,6 mg/L ήταν τοξική για τα βακτήρια *Nitrosomonas* (79) προκαλώντας 100% αναστολή της νιτροποιητικής δραστηριότητας σε συγκεντρώσεις ανώτερες των 3 mg/L (80). Πιο πρόσφατες μελέτες δείχνουν πως ο Zn σε συγκεντρώσεις της τάξης των 2 mg/L προκαλεί μείωση της μικροβιακής δράσης μέχρι και 80% κάτι που επιβεβαιώνεται για πειράματα συνεχούς και σταθερής λειτουργίας (συνεχής ή στιγμιαία είσοδος φορτίου και μετάλλων) (73,81). Αναφορές για την μείωση του COD και της ικανότητας προσρόφησης του COD (COD adsorption capacity - CAC), έδειξαν μείωση του CAC κατά 26% σε μεγάλες ηλικίες ιλύος και ασήμαντη μεταβολή του COD, ενώ σε μικρότερες ηλικίες το COD μειώνονταν κατά 22% με παρόμοια ποσοστά και για το CAC (για συγκεντρώσεις Zn μέχρι 5 mg/L) (82). Να σημειωθεί εδώ ότι έχουν δημοσιευτεί αναφορές για επίπεδα τοξικότητας μεγαλύτερα των 10 mg/L αλλά τα αποτελέσματα τους είναι μάλλον ενδεικτικά για δυο κυρίως λόγους (75). Ο πρώτος σχετίζεται με την εφαρμογή πειραμάτων σταθερών συνθηκών με αφθονία εύκολα αφομοιώσιμου για την δραστική ιλύ οργανικού και θρεπτικού φορτίου (π.χ. μίγμα ζαλατίνης, K_2HPO_4, NH_4Cl) σε περίσσεια D.O και σχετικά υψηλή θερμοκρασία (25°C). Υπό τις συνθήκες αυτές όμως οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται πολύ πιο εύκολα σε σχέση με τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.

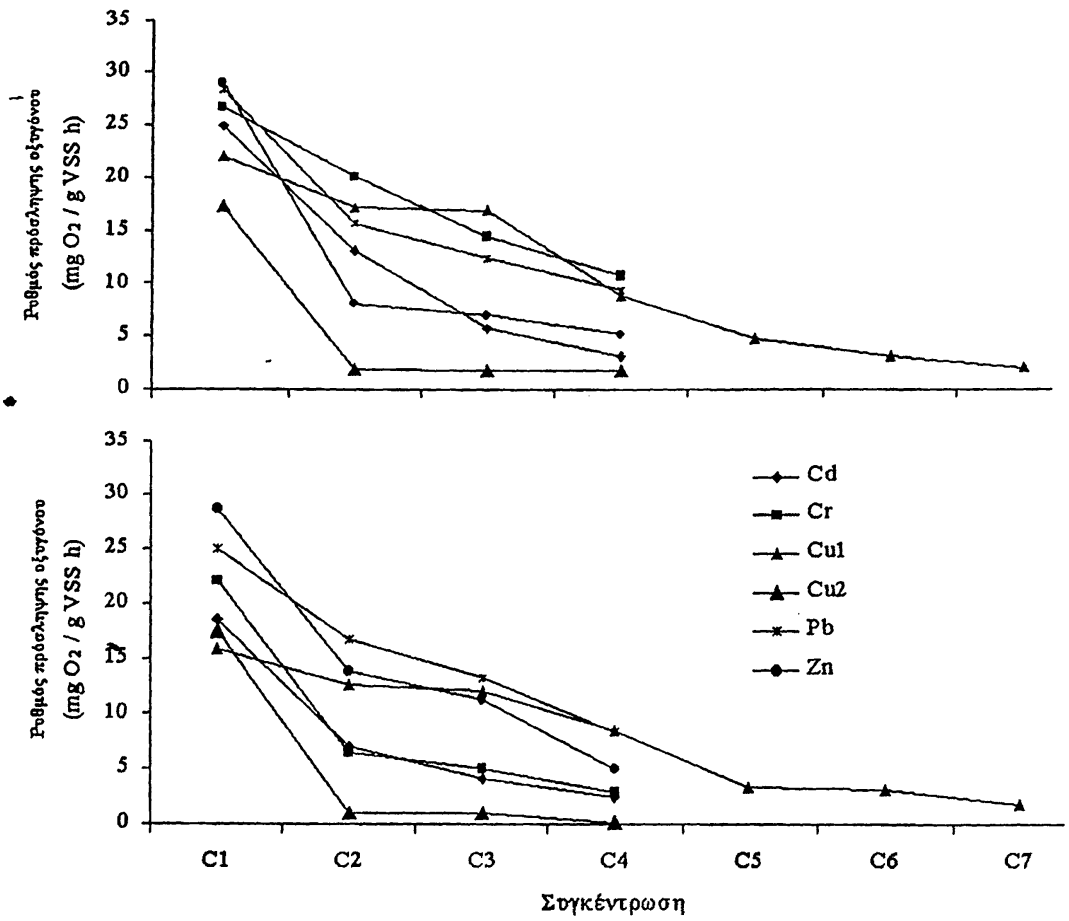
Όπως και στην περίπτωση του Zn έτσι και για τον Cu, τα αποτελέσματα μελετών τοξικότητας που έχουν δημοσιευτεί διαφέρουν σημαντικά κυμαινόμενα από 65 μg/L (83) μέχρι και 5-10 mg/L (75, 84). Στην πραγματικότητα όμως οι περισσότερες μελέτες συμφωνούν σε επίπεδα τοξικότητας κοντά στα 2-3 mg/L. Οι Mandoni et al (1996) (77) αναφέρουν ότι συγκέντρωση 3 mg/L προκάλεσε θάνατο στο 67% του μικροβιακού πληθυσμού ενώ σε μεταγενέστερη μελέτη τους έδειξαν πως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συγκέντρωση μόλις 0,9 mg/L προκάλεσε αναστολή της βακτηριακής δράσης μέχρι και 91%. Σε σχετική συμφωνία βρίσκονται και τα αποτελέσματα άλλων μελετών αναφέροντας ως όριο τοξικότητας τα 2 mg/L (81). Πάντως σε συγκέντρωση 5 mg/L ο Cu έχει σημαντική τοξική δράση (73,75,77). Όπως και προηγουμένως η παρουσία Cu (μέχρι 1 mg/L) είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση του CAC και της μείωσης του COD κατά 22-25% σε μικρές και μεγάλες ηλικίες ιλύος (82).

Πέραν του Cu και του Zn διάφορα άλλα μέταλλα έχουν βρεθεί στο στόχαστρο των ερευνητών για τις πιθανές τοξικολογικές επιδράσεις τους στην ενεργό ιλύ. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται οι επιδράσεις διαφόρων συγκεντρώσεων των μετάλλων μετά από 1 ώρα (Σχήμα 2.4 α) και μετά από 24 ώρες (Σχήμα 2.4 β) στον ρυθμό πρόσληψης οξυγόνου από την δραστική ιλύ (73).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 2.4 *Μείωση του ρυθμού πρόσληψης οξυγόνου από τον μικροβιακό πληθυσμό που παρατηρήθηκε σε πραγματική μονάδα ενεργού ιλύος, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των προστιθέμενων διαλυτών μετάλλων: (a) απόκριση σε 1 ώρα μετά την εισαγωγή του μετάλλου και (b) απόκριση μετά από 24 ώρες. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων (σε mg/l) που ορίζονται ως C1-C7 κυμαίνονται ανάλογα με τον αριθμό των πειραματικών δεδομένων για κάθε μέταλλο. Cd: 0, 12,5, 25, 50 - Cr(VI): 0,100,200,400 - Cu1: 0,0,5,1,3,5,10,20 – Cu2: 0,50,75,100 – Pb: 0,300,450,600, Zn: 0,20,40,80.*

Παρόμοια είναι και η συμπεριφορά για τον ρυθμό πρόσληψης αζώτου (ως αμμωνία) κάτι που υποδηλώνει πως τα πιο τοξικά στοιχεία είναι ο Cu και ο Zn δεδομένου ότι εμφανίζουν τοξική δράση σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Από τα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αποτελέσματα του Σχήματος 2.4 μπορούμε να κατατάξουμε τα μέταλλα με βάση την σειρά τοξικότητας τους ως εξής: Cu>Zn≥Cd>Pb>Cr.

Στις πραγματικές μονάδες τα περισσότερα μέταλλα συνυπάρχουν και είναι αδύνατο να βρεθεί ένα μόνο μέταλλο, όπως αναφέρθηκε και στο τμήμα 2.2. Παρόλα αυτά τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των περισσοτέρων μετάλλων είναι αρκετά χαμηλά σε σχέση με τα όρια τοξικότητας που συζητήθηκαν παραπάνω. Εντούτοις, η συνεχής εισροή τους στην μονάδα μπορεί να έχει συσσωρευτική δράση αν και δεν υπάρχουν ακόμη μελέτες που να συζητούν με λεπτομέρεια την επίδραση του βαθμού εγκλιματισμού της λάσπης στην τοξικότητα. Παρόλα αυτά ο Cu και ο Zn παραμένουν τα πιο σημαντικά μέταλλα από άποψης τοξικότητας δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι οι υψηλότερες στα απόβλητα. Στον Πίνακα 2.7 που ακολουθεί, φαίνονται οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μετάλλων στην διαλυτή φάση του υγρού της ενεργού ιλύος ενώ τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται έμμεσα και από τα δεδομένα των Πινάκων 2.2 και 2.3.

Πίνακας 2.7 *Συγκεντρώσεις διαφόρων μετάλλων (σε μg/L) στην διαλυτή φάση του υγρού της ενεργού ιλύος (από αναφορά (77)).*

Μέταλλο	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή
Cd	1	3	1,5
Cr	30	115	78
	45	95	81
	0*	100*	23*
Cu	18	45	31
	25	950	800
	10*	70*	24*
Pb	0	500	300
	35	50	41
Zn	150	350	300
	200	600	450
	400	1200	600
	35*	960*	224*

* Αναφορά (84).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Όπως είδαμε, η απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα εξαρτάται από δυο κυρίως μηχανισμούς, την καταβύθιση και την προσρόφηση στα στερεά. Για τον λόγο αυτό, η γνώση της κατανομής των μετάλλων ανάμεσα στην διαλυτή και στερεή φάση είναι βασική για την μελέτη της διεργασίας απομάκρυνσης των μετάλλων αλλά και την διασφάλιση της λειτουργίας της μονάδας. Προς την κατεύθυνση αυτή έχουν προταθεί διάφορες μαθηματικές εξισώσεις (μοντέλα) με σκοπό την αναπαράσταση της τύχης των μετάλλων κατά την επεξεργασία των αποβλήτων. Τα μοντέλα αυτά διαφέρουν σε μορφή από απλές εμπειρικές εξισώσεις σε εξισώσεις κατανομής βασισμένες σε ισόθερμες προσρόφησης μέχρι και την εφαρμογή προτύπων της μορφής των συνεχόμενων δεξαμενών πλήρους ανάμιξης (Continually stirred tank reactors – CSTR).

Το πιο πρόσφατο μοντέλο που έχει προταθεί για την πρόβλεψη της τύχης των μετάλλων στην επεξεργασία των ΥΑΑ αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο του Delaware (USA) και είναι ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο μοντέλο βασισμένο στην θεωρία της προσρόφησης και υποστηριζόμενο από σταθερές σχηματισμού συμπλόκων των μετάλλων με τις διάφορες λειτουργικές (συμπλεκτικές) ομάδες (διαλυτές ή μή) (60). Η μορφή της εξίσωσης του μοντέλου είναι η ακόλουθη:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$R=\left[1+\frac{M_D\left\{1+\alpha_H K_S\dfrac{\alpha_a K_L(M_D-L_T)-1+\sqrt{[\alpha_a K_L(M_D-L_T)-1]^2+4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L}\right\}}{\alpha_H K_S \Gamma_m SS\dfrac{\alpha_a K_L(M_D-L_T)-1+\sqrt{[\alpha_a K_L(M_D-L_T)-1]^2+4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L}}\right]^{-1}$$

όπου: R = κλάσμα πρόσληψης του μετάλλου, M_D = ολική διαλυτή συγκέντρωση μετάλλου, α_H = $K_H/([H^+]+K_H)$, K_H = σταθερά διάστασης (ιονισμού) των επιφανειακών δραστικών ομάδων = $([H^+]\{SO^-\})/\{SOH\}$, SO^- = αποπρωτονιομένη δραστική ομάδα, SOH = πρωτονιομένη δραστική ομάδα α_a = $K_a/([H^+]+K_a)$, K_a = σταθερά διάστασης της διαλυμένης οργανικής ύλης = $([H^+][L^-])/[HL]$, L^- = αποπρωτονιομένη δραστική ομάδα της διαλυμένης οργανικής ύλης, HL = πρωτονιομένη δραστική ομάδα της διαλυμένης οργανικής ύλης, K_S = σταθερά σχηματισμού των συμπλόκων λάσπης-μέταλλο = $\{SOM^+\}/([M^{2+}]\{SO^-\})$, M^{2+} = ελεύθερο μεταλλικό ιόν, SOM^+ = σύμπλοκα μετάλλου-επιφάνειας, K_L = σταθερά σχηματισμού των συμπλόκων της διαλυμένης οργανικής ύλης με το μέταλλο = $[ML^+]/([M^{2+}][L^-]$, ML^+ = σύμπλοκα μετάλλου- διαλυμένης οργανικής ύλης, L_T = ολικά διαλυτά συμπλεκτικά μόρια, Γ_m = μέγιστη πυκνότητα (ικανότητα) προσρόφησης. Το σύμβολο [ ] χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις σε moles/litre ενώ το { } για συγκεντρώσεις σε grams/litre.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε το μοντέλο αυτό είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο στην εφαρμογή του ενώ περιέχει και διάφορες απλουστεύσεις, οι οποίες και δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Ανάμεσα σε αυτές ξεχωρίζει το γεγονός ότι δεν λαμβάνεται υπόψη η καταβύθιση λόγω μείωσης της διαλυτότητας ενώ θεωρεί ότι το COD εξαρτάται από το pH κάτι που δεν μπορεί να θεωρηθεί ως δεδομένο (όπως αναφέραμε προηγουμένως η αύξηση του pH οδηγεί σε μερική επαναδιαλυτοποίηση της προσροφημένης οργανικής ύλης). Παράλληλα, το μοντέλο αυτό περιέχει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διάφορες σταθερές, που δεν είναι εύκολο να προσδιορισθούν (π.χ. K_a, K_L). Αντίθετα, αν οι σταθερές αυτές θεωρηθούν ως αμελητέες τότε η όλη διεργασία λαμβάνει υπόψη μόνο την σταθερά σχηματισμού συμπλόκων της λάσπης με το μέταλλο (K_S) η οποία και δεν λαμβάνει υπόψη το διαλυτό κλάσμα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως οι συγγραφείς του μοντέλου αυτού (60) δεν αναφέρονται στους περιορισμούς του και ως εκ τούτου η εφαρμογή του καθίστανται ακόμη πιο δύσκολη.

Πιο απλές μαθηματικές προσεγγίσεις βασίζονται σε εμπειρικές εξισώσεις που προτείνονται με βάση πραγματικά πειραματικά δεδομένα σε πιλοτικές και πραγματικές μονάδες. Το πιο γνωστό από αυτά είναι το μοντέλο των Patterson and Koduluka (1984) (85), εμπορικά διαθέσιμο στο πακέτο λογισμικού FATE (Fate and Treatability Estimator) (86). Για την πρωτοβάθμια καθίζηση η εξίσωση που περιγράφει την κατανομή των μετάλλων έχει την μορφή:

$$M_t / \Delta Ms = 1 + B / \Delta VSS$$

όπου M_t η ολική συγκέντρωση του μετάλλου στην εισροή, ΔMs η μεταβολή στην συγκέντρωση λόγω της προσροφησης των μετάλλων στα στερεά, ΔVSS η μεταβολή στην συγκέντρωση των VSS και B ο συντελεστής συσχέτισης για το καθιζάνον κλάσμα των VSS.

Η τιμή του ΔM_s ισούται με την διαφορά ανάμεσα στην εισερχόμενη συγκέντρωση και σε αυτήν που διαφεύγει με την εκροή και με την περίσσεια της λάσπης (καθιζάνοντα στερεά) ενώ συνυπολογίζεται και η περίσσεια λάσπης (η λάσπη που απορρίπτεται από τον πυθμένα στης δεξαμενής και οδηγείται προς κατεργασία).

Παρομοίως για το βιολογικό στάδιο η εξίσωση είναι:

$$M_{t,\,eff} = M_{t,ML} (B_s / \Delta VSS_s + B_s)$$

όπου $M_{t,\,eff}$ η ολική συγκέντρωση του μετάλλου στην τελική εκροή, $M_{t,ML}$ η συγκέντρωση των προσροφημένων και ακινητοποιημένων μετάλλων στα MLSS,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΔVSS_s η μεταβολή στην συγκέντρωση των MLVSS στην δεξαμενή αερισμού και B_s ο συντελεστής συσχέτισης των μετάλλων με τα MLVSS.

Στην περίπτωση της βιολογικής επεξεργασίας στον υπολογισμό του ΔVSS_s λαμβάνεται υπόψη και η συνεισφορά σε στερεά από την επιστροφή ιλύος καθώς και η περίσσεια λάσπης (η λάσπη που δεν επιστρέφεται στην δεξαμενή αερισμού).

Η εφαρμογή του μοντέλου αυτού προϋποθέτει την πλήρη ανάμιξη σε όλους τους εμπλεκόμενους αντιδραστήρες τους οποίους και θεωρεί ότι λειτουργούν σε σταθερές συνθήκες ανά πάσα χρονική στιγμή. Το φαινόμενο της προσρόφησης ανάμεσα στην υγρή και στερεά φάση λαμβάνεται ως ευθύγραμμη σχέση ενώ η τύχη του ενός μετάλλου δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη άλλων. Παράλληλα, δεν λαμβάνεται υπόψη η περίπτωση βιολογικής αναστολής και θεωρείται ότι η βιολογική ιλύς είναι εγκλιματισμένη στην παρουσία των μετάλλων.

Από τις προϋποθέσεις αυτές αναγνωρίζονται διάφοροι περιορισμοί του μοντέλου, όπως η αδυναμία εφαρμογής του σε δυναμικές συνθήκες λειτουργίας (συνεχούς ροής), ενώ δεν λαμβάνει υπόψη την καταβύθιση των μετάλλων λόγω ικανοποίησης του γινομένου διαλυτότητας. Έτσι, η εφαρμογή του περιορίζεται κυρίως σε μελέτες σχεδιασμού των μονάδων επεξεργασίας ή σε μια πρώτη εκτίμηση της απόδοσης ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων.

Μια διαφορετική και πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση, η οποία βρίσκει ιδιαίτερη αποδοχή, πρότειναν οι Parker et al (1994) (87). Το μοντέλο το οποίο πρότειναν, στηρίζεται στην εξισορρόπηση μαζών με βάση το πρότυπο των αντιδραστήρων συνεχούς ανάμιξης (CSTR) και αναπαρίστανται από τις ακόλουθες εξισώσεις (Q=παροχή, X=MLSS και C=συγκέντρωση του μετάλλου. Οι συμβολισμοί 1,2,,,ν αναφέρονται στα διάφορα στάδια):

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1. Πρωτοβάθμια καθίζηση

$Q_o (1+X_oK_{p1})C_{s1} - Q_{pc} (1+X_{pc}K_{p1})C_{s1} - Q_1 (1+X_1K_{p1})C_{s2} = V_p (1+ X_1 K_{p1}) dC_{s2}/dt$ για το διαλυτό και προσροφημένο κλάσμα και $Q_o C_{\pi 1} - Q_{pc} C_{p1} (X_{pc}/X_o) - Q_1C_{p2} = V_p dC_{p2}/ dt$ για το καταβυθιζόμενο κλάσμα.

2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Για την πρώτη δεξαμενή (στην οποία γίνεται η επαναφορά της επιστρεφόμενης ιλύος) για το διαλυτό και προσροφημένο κλάσμα ισχύει η ισορροπία $Q_1 (1+X_1K_{p1})C_{s1} - Q_r (1+X_{p2}K_r)C_{s,N+2} - (Q_1+Q_r) (1+X_mK_{p2})C_{s2} = V_{a,1} (1+ X_m K_{p2}) dC_{s3}/dt$ ενώ για τα υπόλοιπα διαμερίσματα (n) στα οποία χωρίζεται η δεξαμενή αερισμού $- (Q_1+Q_r) (1+X_mK_{p2}) (C_{s,n+1} - C_{s,n+2}) = V_{a,n} (1+ X_m K_{p2}) dC_{s,n+2}/dt$. Το κλάσμα που καταβυθίζεται περιγράφεται με εξισώσεις παρόμοιες με αυτές τις πρωτοβάθμιας καθίζησης λαμβάνοντας υπόψη της είσοδο της επιστρεφόμενης ιλύος στην πρώτη μόνο δεξαμενή ενώ διαχωρισμός γίνεται και για την περίπτωση που η καταβύθιση πραγματοποιείται από την πρώτη κιόλας δεξαμενή ή όχι. Παρομοίως με την πρωτοβάθμια καθίζηση περιγράφεται και η κατανομή στην δευτεροβάθμια καθίζηση.

Όπως και τα άλλα μοντέλα που έχουν εμφανιστεί την βιβλιογραφία, το μοντέλο των Parker et al (1994) (87) κάνει κάποιες βασικές υποθέσεις για την απλοποίηση της εφαρμογής του. Έτσι, η προσρόφηση θεωρείται ότι ακολουθεί την ευθύγραμμη καμπύλη προσρόφησης ενώ η προσρόφηση όσο και η εκρόφηση θεωρούνται αντιστρεπτές διεργασίες. Όμως με βάση την δομή του, υπάρχουν και βασικοί περιορισμοί ή υποθέσεις στις οποίες το μοντέλο δεσμέυεται. Υποθέτει λοιπόν ότι η συγκέντρωση της βιομάζας (MLSS ή MLVSS) παραμένει σταθερή κατα την διάρκεια του χρονικού διαστήματος των εκάστοτε δειγματοληψιών που αντιπροσωπεύουν μια δεδομένη ισορροπία εισόδου-εξόδου ενώ και η εισρέουσα συγκέντρωση θεωρείται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σταθερή για το διάστημα αυτό. Η εφαρμογή του απαιτεί τέλος την πλήρη ανάμιξη των δεξαμενών.

Η βασική διαφορά του τελευταίου αυτού μαθηματικού μοντέλου από τα προαναφερθέντα είναι ότι λαμβάνει υπόψη το κλάσμα των μετάλλων που αφαιρείται μέσω καταβύθισης. Για να γίνει αυτό, προτάθηκε μια μέθοδος ταξινόμησης των μετάλλων ως διαλυτά, προσροφημένα και καταβυθιζόμενα (87) τόσο στην πρωτοβάθμια όσο και στην δευτεροβάθμια επεξεργασία. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή η κατανομή των μετάλλων υπολογίζεται από την παράμετρο C_{test} ως εξής:

$$C_{test} = C_o / (1+K_{p1} X_o)$$

- Αν η τιμή του C_{test} είναι μικρότερη από την διαλυτότητα του μετάλλου (C_{sol}) τότε η εισρέουσα διαλυτή συγκέντρωση C_{sol} λαμβάνεται ίση με την C_{test} και το καταβυθιζόμενο κλάσμα (C_p) ίσο με μηδέν.
- Αν η τιμή του C_{test} είναι μεγαλύτερη από την διαλυτότητα του μετάλλου (C_{sol}) τότε η εισρέουσα διαλυτή συγκέντρωση C_{sol} λαμβάνεται ίση με την διαλυτότητα του μετάλλου (C_{sol}) και το καταβυθιζόμενο κλάσμα (C_p) υπολογίζεται από την σχέση:

$$C_p = C_o - (1+K_{p1} X_o)C_{sol}$$

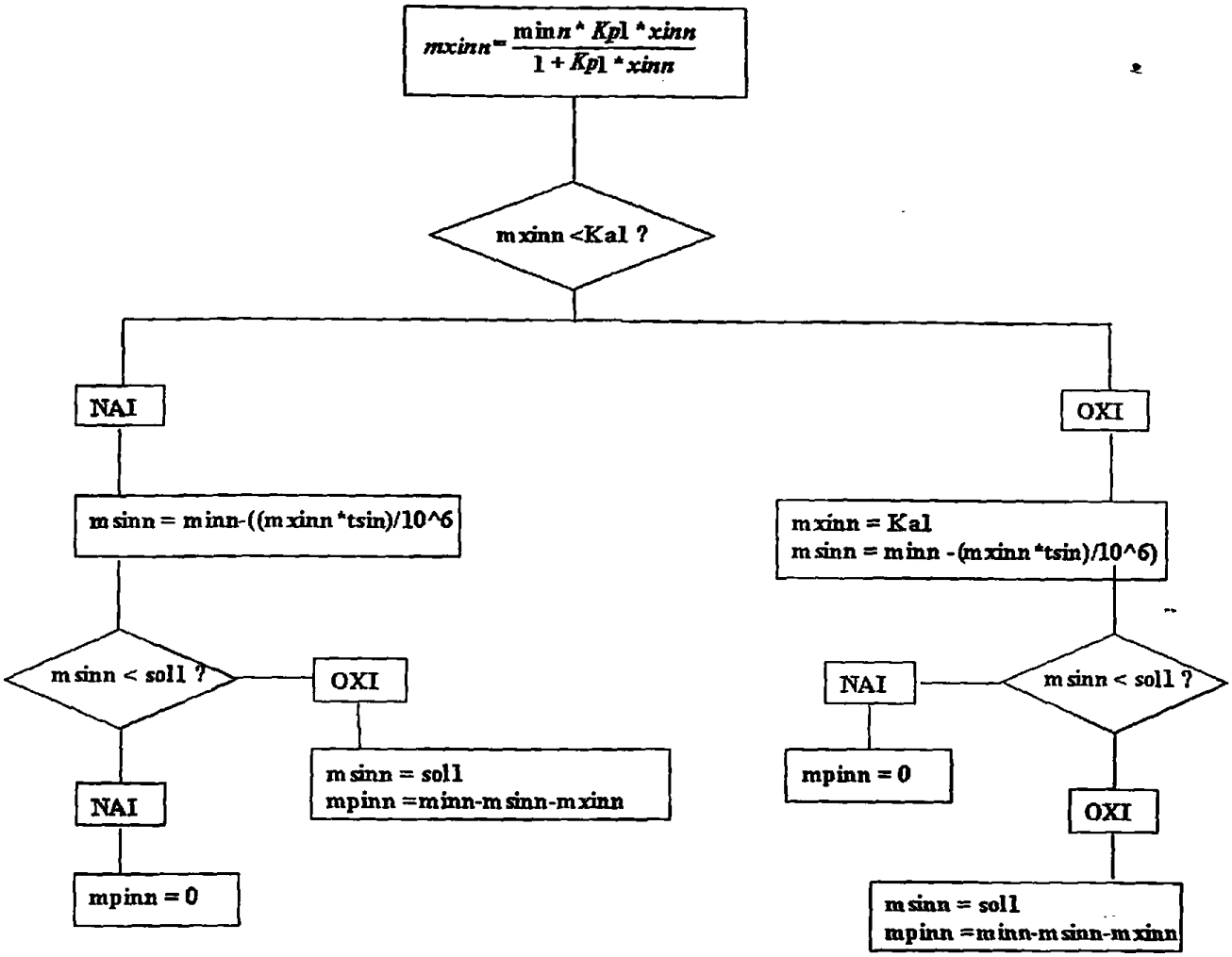
Η ολική συγκέντρωση του μετάλλου σε κάθε σημείο της διεργασίας είναι το άθροισμα όλων των επιμέρους μορφών του, δηλαδή: $C_o = C_{sol} + C_p + K_{p1} X_o C_{sol}$.

Τα αποτελέσματα από την προσομοίωση 5 μετάλλων στις εγκαταστάσεις του Burlington Skyway (USA) έδειξαν πως πέραν του Cu και του Zn το μοντέλο δεν έδωσε μια ικανοποιητική απόκριση για τα υπόλοιπα στοιχεία (Cd, Ni, Pb). Η εξήγηση που δόθηκε τελικά, σχετίζονταν με την βαθμονόμηση του μοντέλου, απορρίπτοντας την πιθανότητα υπολογισμού των σταθερών κατανομής (K) και των ορίων διαλυτότητας μέσω εργαστηριακών πειραμάτων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξε και η Gaber (2001) (48) στην προσπάθεια της να υπολογίσει τις ίδιες παραμέτρους για το δικό της μοντέλο. Για τον λόγο αυτό προχώρησε στην ανάπτυξη μιας πιο ολοκληρωμένης προσέγγισης υπολογισμού των σταθερών αυτών. Σε αντίθεση με την μέθοδο των Parker et al (1994) (87) μάλιστα η Gaber (2001) αναγνώρισε τον σημαντικό ρόλο του κορεσμού των επιφανειών των στερεών για την πρόσληψη μετάλλων (φέρουσα ικανότητα προσρόφησης). Σύμφωνα με την νέα αυτή προσέγγιση η συνολική συγκέντρωση του μετάλλου χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της προσροφημένης συγκέντρωσης με βάση τον συντελεστή προσρόφησης που καθορίζεται για την συγκεκριμένη διεργασία (πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια). Εάν η τιμή του προσροφημένου μετάλλου είναι μικρότερη από την φέρουσα ικανότητα προσρόφησης τότε η διαλυτή συγκέντρωση μπορεί να υπολογιστεί ως η διαφορά μεταξύ του ολικού και προσροφημένου κλάσματος. Διαφορετικά, το προσροφημένο κλάσμα λαμβάνεται ίσο με την φέρουσα ικανότητα προσρόφησης. Αναφορικά με τον υπολογισμό της διαλυτής συγκέντρωσης, άν η υπολογισμένη διαλυτή συγκέντρωση του μέταλλου είναι μεγαλύτερη από το όριο διαλυτότητας, τότε το διαλυτό μέταλλο λαμβάνεται ίσο με την οριακή τιμή διαλυτότητας και η περίσσεια θεωρείται ότι αποτελεί το καταβυθιζόμενο κλάσμα. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της μεθόδου υπολογισμού των κλασμάτων του μετάλλου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 2.5 *Διάγραμμα ροής για τον υπολογισμό της κατανομής των μετάλλων στα υγρά απόβλητα (48). Συμβολισμοί: mx = προσροφημένο μέταλλο στα στερεά, ms=διαλυτό μέταλλο, mp=καταβυθιζόμενο μέταλλο, K_p=σταθερά προσρόφησης, K_a=σταθερά μέγιστης ικανότητα προσρόφησης (φέρουσα ικανότητα προσρόφησης), sol=όριο διαλυτότητας, x=συγκέντρωση πτητικών αιωρούμενων στερεών.*

Ο υπολογισμός των σταθερών K_p και K_a όσο και των ορίων διαλυτότητας βασίστηκε και πάλι σε εργαστηριακά πειράματα για να αναδειχθεί αργότερα η ανάγκη για επαναπροσδιορισμό με δεδομένα πεδίου. Περισσότερες λεπτομέρειες απο την εφαρμογή των μεθόδων αυτών δίνονται στο τέταρτο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΊΑ

1. ADEME, Pollutants in urban wastewater and sewage sludge, IC Consultants Ltd. Report for the European Commission Directorate General for the Environment, 1995
2. Sörme, L., Lagerkvist, R., Sci. Total Environ., 2002 in press
3. Bergbäck, B., Johanson, K., Mohlander, U., Water Air Soil Poll. 1(3-4), 3-24, 2001
4. Sephenson, T., Sources of heavy metals in wastewater. In J. N. Lester (Ed.) Heavy metals in wastewater and sludge treatment, Vol. 1: Sources, analysis and legislation, CRC Press inc, USA, 1987
5. Wat. Res. Centre, WRc Technical Report, 1994
6. Jenkins, D., Wat. Environ. Res., 70(5), 980-983, 1998
7. Dutch institute of public health and the environment (RIVM), SPEED Report, The Netherlands, 1993.
8. Comber, S.D.W., Gunn, A.M., Wat. Environ. Manag. 10(2), 137-142, 1996
9. Gromaire, M.C., Garnaud, S., Saad, M., Chebbo, G., Water Res., 35(2), 521-533, 2001
10. Chebbo, G., Gromaire, M.C., Ahyerre, M., Garnaud, S., Urban Wat, 3, 3-15, 2001
11. Kiely, G., Environmental Engineering, Irwin Mc-Graw Hill, 1998
12. Barth, E.F., Ettinger, M.B, Salotto, B.V. and McDermott, G.N. J.W.P.C.F.,.37(1), 86-96, 1965
13. Oliver, B.G. and Cosgrove, E.G. Wat. Res., .8, 869-874, 1974.
14. Lester, J. Sci. Total Environ., 30, 1-44, 1983.
15. Tebbutt, T.H.Y and Christoulas, D.G. Wat. Res., 9, 347-356, 1975.
16. Rossin,A.C., Sterritt, R.M and Lester, J.N. Wat. Air Soil Poll., 19, 105-120, 1983.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

17. Kempton, S., Sterritt, R.M. and Lester, J.N. Sci. Total Environ., 63, 231-246, 1987a

18. Kempton, S., Sterritt, R.M. and Lester, J.N. Sci. Total Environ., 63, 247-258, 1987b

19. Chen et al., J.W.P.C.F., 46, 2663-2675, 1974

20. Lester et al., Sci. Total Environ., 12, 13-23, 1979

21. Stoveland, S., Astruc, M., Lester, J.N. and Perry, R. Sci. Total Environ., 12, 25-34, 1979

22. Ekster, A. and Jenkins, D. Wat. Environ. Res., 68(7), 1172-1178, 1996

23. Roberts et al , Progress in Water Technology, 8, 301-306, 1977

24. Brown, H.G., Hensley, C.P., Mckinney, G.L. and Robinson, J.L. Environ. Lett., 5(2), 103-114, 1973

25. Goldstone, M.E., Atkinson, C., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Sci. Total Environ., 95, 233-252, 1990

26. Goldstone, M.E., Atkinson, C., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., . Sci. Total Environ., 95, 253-270, 1990

27. Goldstone, M.E., Atkinson, C., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Sci. Total Environ., 95, 271-294, 1990

28. ERRATA στις αναφορές 25-27, Sci. Total Environ., 105, 267-268, 1991

29. Huang, C.P., Wang, J.M., Water. Sci. Technol., 44, 47-52, 2001.

30. Lawson, P.S.; Sterritt, R.M.; Lester, J.N. J Chem.l Technol. Biotechnol., 34B, 253-262, 1984.

31. Neufeld, R.L and Hermann, E.R, J.W.P.C.F, 47(2), 310-329, 1975

32. Stoveland, S. and Lester, J.N., Sci. Total Environ., 16, 37-54, 1980

33. Sterritt, R. and Lester, J. Wat. Res., 15, 59-65, 1981

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

34. Patterson, J.W., Kodukula, P. and Aratani, T. Removal of metals in combined treatment systems. USEPA Report: EPA-600/2-83-051, Office of Research and Development, Oklahoma, USA, 1983

35. Nelson, P.O., Chung, A.K., Hudson, M.C., J W.P.C.F., 53, 1323-1333, 1981

36. Cheng, M.H, Patterson, J.W., Minear, R.A., J W.P.C.F., 47(2), 362-376, 1975.

37. Rossin,A.C., Sterritt, R.M and Lester, J.N. Wat., Air, Soil Poll.,17, 185-198, 1982

38. Stover, R.C., Sommers, L.E. and Silviera, D.J. J WPCF, 48(9), 2165-2175, 1976

39. Stumm, W. and Morgan, J.J. Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters, 3rd Edition. John Wiley & Sons, USA, 1996

40. Rudd, T. Scope of the problem in Lester, J.N. (1987) Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment, vol.1: Sources, analysis and legislation, CRC Press Inc. USA, 1987

41. Stephenson, T. and Lester, J.N., Sci. Total Environ., 63, 215-230, 1987b

42. USEPA (1999) Understanding variation in partition coefficient, Kd, values: volume 1: The Kd model, methods of measurement and application of chemical reaction codes. Office of Air and Radiation, Washington, D.C., USA

43. Stephenson, T., Lawson, P.S., Rudd, T., Sterritt, R.M., Lester, J.N., J. Environ. Eng. (ASCE), 113(5), 1074-1088, 1987c

44. Al-Hakawati, S. (1998) Copper uptake from aqueous solution by adsorption onto non-immobilised fungal biomass in several kinds of polymers M.Phil. Transfer Report, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Southampton

45. McLean, J.E., Bledsoe, B.E., Groundwater Issue: Behavior of Metals in Soils, USEPA Report 540/S-92/018. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., USA, 1992

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

46. Wang, J., Huang, C.P., Allen, H.E., Poesponegoro, I., Poesponegoro, H., Takiyama, L.R., Wat Environ Res, 71(2), 139-147, 1999

47. Grassi, M.T., Shi, B. and Allen, H.E.,. J Braz Chem Soc., 11(5), 516-524, 2000

48. Gaber, N., Development of a mechanistic model to assess the distribution of heavy metals in municipal wastewater treatment, Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Southampton, Ph.D. Thesis, Southampton, 2001.

49. Παλαιολόγος, Ε., Ανάπτυξη μεθόδων ειδοταύτοποίησης μεταλλικών στοιχείων με τεχνικές ατομικής απορρόφησης και ανάλυσης συνεχούς ροής με έγχυση δείγματος, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2001.

50. Imai, A., Gloyna, E.F., Wat. Environ. Res., 68(3), 301-310, 1996

51. Kasan, H.C., Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 23(1), 79-117, 1993

52. Rudd, T., Sterritt, R.M., Lester, J.N., J WPCF, 56(12), 1260-1268, 1984

53. Atkinson, B.W., Bux, F., Kasan, H.C., Wat. South Africa, 24(4), 355-359, 1998

54. Bux, F., Swalha, F.M. and Kasan, H.C. (1994) Microbiological transformation of metal contaminated effluents. Water Research Commission Report No.357/1/94 in Atkinson et al (1998)

55. Chong, K.H., Volesky, B., Biotechnol. Bioeng., 37, 451-460, 1995

56. Artola, A., Martin, M., Balaguer, D., Rigola, M., J Coll. Interface Sci., 232, 64-70, 2000.

57. McLean, J.E. and Bledsoe, B.E. (1992) Groundwater Issue: Behavior of Metals in Soils, USEPA Report 540/S-92/018. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., USA

58. Sánchez, A., Ballester, A., Blázquez, M.L., González, F., Muñoz, J., Hammaini, A., Fed Europ. Microbiol. Soc. Microbiol. Rev., 23, 527-536, 1999

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

59. McBride and Blasaik (1979) Zinc and copper solubility as a function of pH in an acidic soil. American Society of Soil Science Journal, vol.43, p.866-870, in McLean, J.E. and Bledsoe, B.E. (1992) Groundwater Issue: Behavior of Metals in Soils, USEPA Report 540/S-92/018. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., USA

60. Huang, C.P, Allen, H.E., Wang, J., Takiyama, L.R., Poesponegoro, H., Poesponegoro, I., Pirestani, D., Moyda, S.P., Crumety, D., Chemical Characteristics and Solids Uptake of Heavy Metals in Wastewater Treatment. Project 93-CTS-1. Wat Environ Res Foundation, Alexandria, VA, USA, 2000

61. Förster, C.F., Environ. Technol. Lett., 4, 417-424, 1983

62. Wang, J., Huang, C.P., Allen, H.E., Wat. Environ. Res., 72(5), 545-553, 2000

63. Kodukula, P., Patterson, J., Surampali, R.Y., Biotechnol. Bioeng., 43, 874-880, 1994

64. Banks, C.J. Scavenging Trace Concentrations of Metals. in Biosorbents for Metal Ions. Eds: Wase, J. and Forster, C.F. Taylor & Francis Ltd, UK, 1997

65. Brown, M., Lester, J., Wat. Res., 13, 817-837, 1983

66. Jernelov, A. and Martin, A. (1975) Ecological implications of metal metabolism by micro-organisms Swedish Water and Air Pollution Research Lab, Stockholm (από αναφορά 65).

67. Lester, J. (1987) Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes, vol.2: Treatment and Disposal, CRC Press Ltd. USA

68. Stephenson, T., Lester, J.N., Sci. Total Environ., 63, 199-214, 1987α

69. Klapwijk, A., Drent, J., Steenvoorden van, J.H.A.M., Wat. Res., 8, 121-125, 1974

70. Neufeld, R.D.,J WPCF, 48, 1940-1947, 1976

71. Kunz, R.G., Gianelli, J.F., Stensel, H.D., J WPCF, 48,762-770,1976

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όπως είδαμε στο 1ο κεφάλαιο (Πίν. 1.2), η παγκόσμια πρωτοηενής παραγωγή μετάλλων έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με το παρελθόν και σημαντικές ποσότητες εισρέουν στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της συνεχούς και αυξανόμενης χρήσης τους σε όλες σχεδόν τις πτυχές των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Γι αυτό ο έλεγχος των συγκεντρώσεων τους στο περιβάλλον είναι υψηλής προτεραιότητας και συνεχούς ενδιαφέροντος τόσο για την προστασία του φυσικού περιβάλλοντος όσο και για την διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας. Για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί πολλές αναλυτικές τεχνικές που καλύπτουν όλες τις απαιτήσεις ελέγχου της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής καθορίζεται από διάφορα κριτήρια όπως (1):

- Προέλευση του δείγματος (νερά, ιζήματα, φυτά κλπ)
- Τα μέταλλα που πρόκειται να προσδιοριστούν
- Την απαιτούμενη ακρίβεια και το όριο ανίχνευσης
- Την αναγκαιότητα για ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών ιχνοστοιχείων
- Τις πιθανές παρεμποδίσεις
- Τον υπάρχοντα εργαστηριακό εξοπλισμό

Με βάση τις παραπάνω παραμέτρους οι τεχνικές προσδιορισμού των μετάλλων μπορούν να χωριστούν σε δυο κατηγορίες:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1. Στις άμεσα εφαρμοζόμενες τεχνικές, αυτές δηλαδή που εφαρμόζονται απ'ευθείας χωρίς διαλυτοποίηση του δείγματος (non-destructive methods). Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει μεθόδους όπως την Ανάλυση μετά από Νετρονική Ενεργοποίηση (Neutron Activated Analysis), τη Φθορισμομετρία ακτίνων - Χ (X-Ray Fluoresence), την Φασματοσκοπία Εκπομπης Ακτίνων - Χ επαγώμενων από πρωτόνια (Proton Induced X-Ray Emission, PIXE).

Η εφαρμογή των τεχνικών αυτών προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα, τα κυριότερα από τα οποία είναι ότι α) δεν καταστρέφονται τα δείγματα, κάτι που έχει ιδιαίτερη σημασία όταν πρόκειται για σπάνια δείγματα (π.χ. αρχαιολογικά ευρήματα) και β) δίνουν την δυνατότητα για ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών στοιχείων μετάλλων και αμετάλλων. Εντούτοις, η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη καθώς απαιτούνται αναλυτικά όργανα υψηλού κόστους ενώ δεν υπάρχει μεγάλη ποικιλία πρότυπων δειγμάτων για τη βαθμονόμηση των οργάνων, κάτι που κάνει την εφαρμογή των τεχνικών αυτών αρκετά δύσκολη.

2. Η δεύτερη σημαντική κατηγορία περιλαμβάνει τις τεχνικές αυτές οι οποίες προϋποθέτουν μια προκατεργασία ή την κατάλληλη τροποποίηση της δομής του δείγματος (destructive methods). Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει μεθόδους όπως Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS), Φθορισμομετρία (FA), Φλογοφασματομετρία ατομικής εκπομπής ή Φθορισμού (AES ή AFS), Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής ή Φθορισμού ή Μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES ή AFS ή MS), Φλογοφασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS), Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη (GF/AAS), υγρή χρωματογρφία, αναλυτική βολταμετρία κ.α.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από τις πιο πρόσφατες τεχνικές αυτής της κατηγορίας είναι αυτές που χρησιμοποιούν επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα. Οι τεχνικές αυτές δίνουν την δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών μεταλλικών στοιχείων όμως έχουν πολύ υψηλό κόστος οργανολογίας, λειτουργίας και συντήρησης. Για τους λόγους αυτούς η τεχνική που κατά κανόνα χρησιμοποιείται είναι η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης καθώς προσφέρει την δυνατότητα ανάλυσης μεγάλου αριθμού μεταλλικών ιόντων, με χαμηλό σχετικά κόστος και υψηλή ακρίβεια.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι σημαντικότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης, δηλαδή αυτές που αποσκοπούν στην αναγνώριση και τον προσδιορισμό ενός μεταλλικού στοιχείου, καθώς και οι κυριότερες μέθοδοι προσυγκέντρωσης, διαχωρισμού και ανίχνευσης, που χρησιμοποιούνται σήμερα στις αναλύσεις των μετάλλων.

3.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.2.1 ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η ατομική φασματοσκοπία έχει ευρεία εφαρμογή στην ανάλυση των μεταλλικών ιόντων. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα που μπορούν να προσδιοριστούν με κάποια από τις τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας (2), αν και κατά προτίμηση προσδιορίζονται τα μέταλλα παρά τα αμέταλλα. Σε αυτή τη λίστα περιέχονται και μη μεταλλικά στοιχεία, όπως το βόριο, το πυρίτιο και ο φωσφόρος ενώ υπάρχει και η προοπτική επέκτασης και σε άλλα στοιχεία με ορισμένες τροποποιήσεις του υπάρχοντος εξοπλισμού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

H																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Σχήμα 3.1 *Στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα που μπορούν να προσδιοριστούν με τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας*

Η ακρίβεια και η μεγάλη δυναμική περιοχή μέτρησης της ατομικής φασματοσκοπίας (από 1 μg /L ως και 100 mg/L) είχε σαν αποτέλεσμα την ευρεία διάδοσης της με αποτέλεσμα να καλύπτει σήμερα πάνω από το ένα τρίτο των αναλυτικών εφαρμογών στον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων (3-5). Εκ των κυρίων παραλλαγών της, η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absortpion Spectrometry - AAS) καλύπτει το 63% των εφαρμογών στην στοιχειακή ανάλυση, η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Spectrometry - AES) το 23% ενώ το υπόλοιπό 14% καλύπτεται από την φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (X-Ray Fluoresence spectrometry - XRF) και ατομικού φθορισμού (Atomic Fluoresence Spectrometry - AFS) (6). Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πιο διαδεδομένων φασματοσκοπικών τεχνικών συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1. Η επιλογή της κατάλληλης μετρητικής διάταξης βασίζεται στη φύση του δείγματος και στο είδος και τον αριθμό των αναλυτών και σε παραμέτρους όπως η εκλεκτικότητα, το κόστος και η επαναληπτικότητα των μετρήσεων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 3.1 *Συνοπτικά χαρακτηριστικά των τεχνικών ατομικής φασματοσκοπίας.*

	AAS	AES	AFS
Πολλαπλή Ανάλυση	Μόνο με κατάλληλες τροποποιήσεις	Ναι	Όχι
Αριθμός Αναλυόμενων Στοιχείων	Ικανοποιητικός	Ικανοποιητικός	Ικανοποιητικός
Δυναμική περιοχή	Μικρή	Μεγάλη	Μεγάλη
Εκλεκτικότητα	Πολύ καλή	Μέτρια	Καλή
Κόστος	Μέτριο	Μεγάλο	Μικρό

Στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί αναγράφονται τα όρια ανίχνευσης 32 στοιχείων με διάφορες τεχνικές φασματοσκοπίας (7,8). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε η κάθε τεχνική προσφέρει καλύτερη ευαισθησία για διαφορετικά μέταλλα με την ατομική απορρόφηση να δίνει τα καλύτερα επίπεδα ευαισθησίας για τα περισσότερα στοιχεία που συναντώνται στα περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα.

Πίνακας 3.2 *Όρια ανίχνευσης (σε ng / ml) διαφόρων μετάλλων σε υδατικό διάλυμα με μεθόδους ατομικής φασματοσκοπίας (7,8)*.*

Στοιχείο	FAAS	ETAAS	HGAAS	AES	AFS
Al	45	0,1	-	100	5
As	150	0,2	0,01-0,02	10000	100
Au	10	0,15	-	5	500
Be	1,5	0,01	-	1000	10
Bi	30	0,25	0,02-0,03	5	2000
Ca	1,5	0,01	-	20	0,1
Cd	0,8	0,003	-	0,001	800
Ce	-	-	-	500	10000
Co	10	0,15	-	5	30
Cr	3	0,01	-	5	4
Cu	1,5	0,1	-	1	10
Eu	30	-	-	20	0,5

(Πίνακας 3.2 συνέχεια)

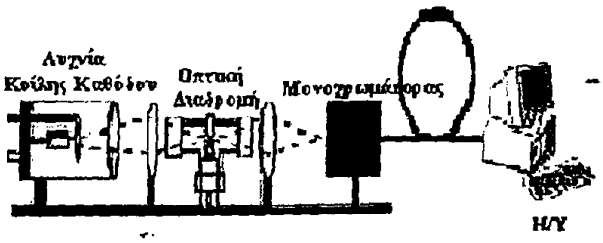
* Να σημειωθεί ότι διαφορές στα όρια ανίχνευσης μπορούν να παρατηρηθούν ανάλογα με το είδος της διάταξης, την φασματική γραμμή μέτρησης του μετάλλου και το είδος της οργανολογίας με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μικρές αποκλίσεις στις διάφορες βιβλιογραφικές πηγές. Πάντως τα πραγματικά όρια ποσοτικοποίησης είναι περίπου 50 φορές μεγαλύτερα (ανάλογα με την διάταξη και την τεχνική).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στοιχείο	FAAS	ETAAS	HGAAS	AES	AFS
Fe	5	0,1	-	30	8
Ge	300	0,2	-	100	400
Hf	300	-	-	20000	100000
Hg	300	1,0	0,008-0,009	0,2	10000
In	30	0,05	-	100	2
Lu	1000	-	-	1000	3000
Mg	0,15	0,004	-	5	1
Mn	1,5	0,01	-	1	5
Mo	45	0,03	-	100	500
Nb	1500	-	-	1500	1000
Ni	6	0,3	-	20	3
Pb	15	0,1	-	200	10
Rh	6	-	-	20	150
Sb	45	0,15	0,05-0,1	600	30
Se	100	0,25	0,02-0,03		
Sn	150	0,2	0,5	100	50
Sr	3	0,025	-	30	0,1
Te	30	0,4	0,02-0,03		
V	60	0,06	-	70	10
Zn	1,5	0,1	-	0,02	10000

3.2.1.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης εφαρμόζεται με τρεις διαφορετικές τεχνικές ανάλογα με την μέθοδο ατομοποιήσης του δείγματος: i) φλογοφασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS), ii) ηλεκτροθερμικού φούρνου γραφίτη (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry – ETAAS) και iii) φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων (Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry – HGAAS). Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.



Σχήμα 3.2 : *Τυπική διάταξη Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Φλογοφασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS).

Στην φλογοφασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (FAAS) το δείγμα εισάγεται με τη μορφή λεπτού αερολύματος, το οποίο αναμιγνύεται με τα απαραίτητα αέρια για τη δημιουργία οξειδωτικής φλόγας. Η συγκέντρωση των ατόμων μετρείται με την τοποθέτηση της φλόγας στην πορεία της οπτικής διαδρομής. Έτσι τα άτομα βρίσκονται για μικρό χρονικό διάστημα στη ζώνη μέτρησης και παρασύρονται προς τα επάνω από το μίγμα που τροφοδοτεί τη φλόγα. Με τον τρόπο αυτό η φλόγα λειτουργεί σαν κυψελίδα απορρόφησης όπου το δείγμα ατομοποιείται και παράγονται άτομα χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης (9,10).

Με τον ψεκασμό ενός υγρού δείγματος στη φλόγα, τα σταγονίδια του διαλύματος ξηραίνονται με ρυθμούς που εξαρτώνται από το μέγεθος των σταγονιδίων και τη φύση του διαλύτη. Παράλληλα, λαμβάνουν χώρα πληθώρα αλληλεπιδράσεων και αντιδράσεων κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας της φλόγας. Αυτή, επηρεάζεται άμεσα από το είδος των αέριων καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της. Στον Πίνακα 3.3 παρατίθενται οι περισσότερες εκ των χρησιμοποιούμενων τύπων καυσίμων μιγμάτων φλόγας στη ατομική απορρόφηση, καθώς και μερικές από τις πιο σημαντικές ιδιότητες τους. Εξ αυτών η πιο γνωστή και χρησιμοποιούμενη φλόγα είναι αυτή του αέρα / ακετυλενίου διότι για πολλά στοιχεία προσφέρει κατάλληλο περιβάλλον και θερμοκρασία ατομοποίησης ενώ η εκπομπή της είναι πολύ χαμηλή. Η χρήση της όμως περιορίζεται σε περιπτώσεις όπως είναι η ανάλυση αλκαλίων, όπου και παρατηρείται σημαντικό ποσοστό ιονισμού. Η φλόγα αέρα / ακετυλενίου χρησιμοποιείται συνήθως υπό στοιχειομετρική αναλογία ή υπό ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 3.3 *Είδη φλογών και τα χαρακτηριστικά τους*

Μίγμα Καυσίμου Οξειδωτικού	Αέριο καύσιμο	Ταχύτητα καύσης (cm/s)	Θερμοκρασία (°C)	Εύρος Θερμοκρασίας
Αργό + διαχυόμενος αέρας	Υδρογόνο		400	350-1000
Αέρας	Φυσικό αέριο	55	1840	1700-1900
Αέρας	Μεθάνιο	70	1875	
Αέρας	Προπάνιο	80	1930	
Αέρας	Υδρογόνο	440	2045	2000-2050
Αέρας	Ακετυλένιο	160	2300	2125-2400
Αέρας-50% Οξυγόνο	Ακετυλένιο	160*		2300*
Νιτρώδη Οξείδια (N_2O)	Ακετυλένιο	180	2750	2650-2800
Νιτρικά Οξείδια	Ακετυλένιο	90*		3095*
Διοξείδιο του Αζώτου	Υδρογόνο	150*		2660*
Νιτρώδη Οξείδια	Υδρογόνο	390*		2650*
Οξυγόνο	Υδρογόνο	1150	2660	2250-2700
Οξυγόνο	Ακετυλένιο	2480	3100	3060-3155
Οξυγόνο	Κυάνιο	140	4500	
Οξυγόνο-Άζωτο	Ακετυλένιο	640*		2815*
Πλάσμα υψηλής συχνότητας			7800	

*Μέγιστες τιμές

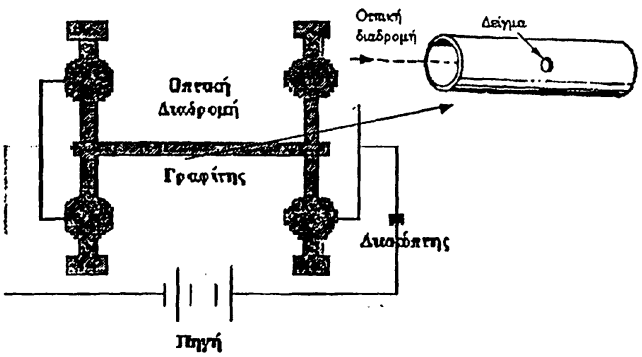
Η δεύτερη πιο χρησιμοποιούμενη φλόγα είναι αυτή που δημιουργείται από πρωτοξείδιο του αζώτου η οποία δίνει μεγαλύτερες θερμοκρασίες ατομοποίησης και επιπλέον δημιουργεί ένα περιβάλλον φτωχό σε οξυγόνο (αναγωγικότερο). Και οι δύο αυτές παράμετροι καθιστούν τη φλόγα ιδανική για την ατομοποίηση πυρίμαχων υλικών, όπως το αργίλιο και το βανάδιο, τα οποία διαφορετικά σχηματίζουν σταθερά οξείδια μειώνοντας την ευαισθησία της μεθόδου. Τέλος, για αναλύσεις σε μικρά μήκη κύματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί φλόγα που συντηρείται από μίγμα υδρογόνου και αργού διεσπαρμένο σε αέρα (12).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η δυνατότητα ρύθμισης του είδους των καυσίμων κατά την ατομοποίηση με φλόγα αυξάνει σημαντικά τις εφαρμογές της. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα των ευγενών μετάλλων (χρυσός, ιρίδιο κλπ) και των αλκαλικών γαιών. Τα πρώτα προσδιορίζονται με την μεγαλύτερη δυνατή ευαισθησία και σχεδόν απαλλαγμένα παρεμποδίσεων σε ισχυρώς οξειδωτική φλόγα ενώ οι αλκαλικές γαίες σε ελαφρώς αναγωγική φλόγα (μικρή περίσσεια αέριου καυσίμου) (9-11).

Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμικό φούρνο γραφίτη (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry – ETAAS).

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται συνήθως με τη χρήση μιας κυλινδρικής κυψελίδας από γραφίτη (12,13) η οποία ευθυγραμμίζεται κατά μήκος της οπτικής διαδρομής του οργάνου (Σχήμα 3.4). Δείγμα 5-50 μL εισάγεται στο γραφίτη μέσω μιας οπής στην επιφάνεια του κυλίνδρου (Σχήμα 3.3) είτε χειροκίνητα είτε με αυτόματο δειγνατολήπτη. Ο φούρνος θερμαίνεται σταδιακά με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης με αποτέλεσμα στο τελικό στάδιο να γίνεται η ατομοποίηση του αναλύτη.



Σχήμα 3.3 : *Διατομή βασικού τμήματος ETAAS.*

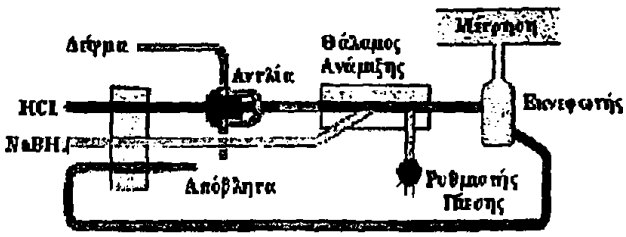
Λόγω του ότι η όλη αναλυτική πορεία λαμβάνει χώρα σε ένα μικρό χώρο-αυτόν του γραφίτη-ο χρόνος παραμονής των ατόμων στην ακτινοβολία διέγερσης και στην οπτική διαδρομή είναι πολύ μεγαλύτερος από ότι στη διάταξη της φλόγας. Ο παράγοντας αυτός και το γεγονός, ότι σε αντίθεση με τη φλόγα, όλη η ποσότητας, του δείγματος ατομοποιείται (στην FAAS μόλις το 10-15% του εκνεφωμένου διαλύματος φτάνει στη φλόγα), και γι'αυτό αποκτά πολύ αυξημένη ευαισθησία και χαμηλό όριο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ανίχνευσης η AAS με φούρνο γραφίτη (14). Παράλληλα στην ETAAS ένα μέρος του δείγματος (π.χ. ο διαλύτης) απομακρύνεται πριν την ατομοποίηση του μετάλλου οπότε και οι όποιες παρεμποδίσεις από το υπόστρωμα του δείγματος αναιρούνται. Σημαντικό πλεονέκτημα προσφέρει επίσης το γεγονός ότι η εισαγωγή του δείγματος γίνεται άμεσα οπότε και ελαχιστοποιείται η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του δείγματος (π.χ. ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα κ.α.), οι οποίες επηρεάζουν την διεργασία της εκνέφωσης κατά την ανάλυση με φλόγα. Τέλος, η αδρανής αναγωγική ατμόσφαιρα στην οποία γίνεται η ατομοποίηση ευνοεί την ατομοποίηση μειώνοντας την πιθανότητα απώλειας δείγματος (ατόμων) λόγω σχηματισμού παρεμποδιστικών ενώσεων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση χρήσης φλόγας (9,14,15).

Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων (Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry – HGAAS).

Η μέθοδος σχηματισμού υδριδίων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τα μεταλλοειδή στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν έλλειψη ευαισθησίας και ο σχηματισμός των υδριδίων τους προσφέρει έναν αποτελεσματικό τρόπο για να αντισταθμισθεί ο περιορισμός αυτός. Ως εκ τούτου η τεχνική της δημιουργίας υδριδίων περιορίζεται στα λεγ'ομενα «μαλακά» στοιχεία Ge, As, Sb, Se, Te και Bi ενώ η τεχνική του ψυχρού ατμού εφαρμόζεται αποκλειστικά για τον προσδιορισμό του Hg (14).



Σχήμα 3.4 *Βασικά Τμήματα Διάταξης HGAAS.*

Κατά την ανάλυση με HGAAS το διάλυμα απαερώνεται με την διαβίβαση αδρανούς αερίου και προστίθεται το κατάλληλο αναγωγικό μέσο (π.χ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$NaBH_4$, $SnCl_2$ σε όξινο περιβάλλον) (Σχήμα 3.4). Οι αέριοι αναλύτες που παράγονται οδηγούνται με την βοήθεια του αδρανούς αυτού αερίου στον ατομοποιητή (κυψελίδα απορρόφησης) όπου και μετρούνται. Ένα παράδειγμα σχηματισμού υδριδίων παρουσιάζεται στις ακόλουθες αντιδράσεις (16):

$$BH_4^- + H_3O^+ + 2\,H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 4\,H_2 \quad (\text{εν τω γενάσθαι})$$

$$3\,BH_4^- + 3H^+ + 4H_2SeO_3 \longrightarrow 4\,SeH_2 + 3H_2O + 3\,H_3BO_3$$

Οι αντιδράσεις αυτές είναι απλά ενδεικτικές και αποτελούν μια απλή αναπαράσταση των πραγματικών μηχανισμών που ακόμα δεν είναι πλήρως γνωστοί (16).

Παρεμποδίσεις στην Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Οι κυριότερες παρεμποδίσεις που παρατηρούνται στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης είναι οι χημικές, οι φασματικές, οι παρεμποδίσεις λόγω ιονισμού και οι φυσικές.

Ως χημική παρεμπόδιση μπορεί να οριστεί η μεταβολή του ολικού αριθμού των ατόμων που σχηματίζονται ανά μονάδα όγκου λόγω σχηματισμού ενδιάμεσων χημικών ενώσεων που μειώνουν το βαθμό ατομοποίησης του προς ανάλυση στοιχείου. Η άρση τους μπορεί να γίνει κατά κανόνα με τρεις τρόπους: α) Εξομοίωση της σύστασης του δείγματος, β) δέσμευση του παρεμποδίζοντος και γ) με δέσμευση του κατιόντος προς ανάλυση με συμπλοκοποίηση και απομάκρυνση του από το αρχικό διάλυμα.

Ως φασματική παρεμπόδιση ορίζεται η όποια ακτινοβολία προσπίπτει στον ανιχνευτή, χωρίς να προέρχεται από την επιλεγείσα φασματική γραμμή του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Σήμερα είναι διαθέσιμες διάφορες μέθοδοι για την άρση των φασματικών παρεμποδίσεων (9,16). Οι κυριότερες είναι: α) η Μέθοδος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διόρθωσης δυο γραμμών, β) η διόρθωση συνεχούς πηγής, γ) η διόρθωση υποβάθρου βασισμένη στο φαινόμενο Zeeman, δ) η διόρθωση υποβάθρου βασισμένη στην αυτο-αναστροφή της πηγής.

Το τρίτο είδος παρεμποδίσεων (παρεμποδίσεις λόγω ιονισμού) αφορούν στοιχεία με μικρή ενέργεια ιονισμού (αλκάλια, αλκαλικές γαίες) που ιονίζονται σε σημαντικό βαθμό και ιδιαίτερα σε θερμές φλόγες με αποτέλεσμα να μειώνεται το μετρούμενο σήμα λόγω του ότι τα φάσματα απορρόφησης των ατόμων είναι διαφορετικά απο τα φάσματα των ιόντων τους. Οι παρεμποδίσεις αυτού του είδους μπορούν να προληφθούν είτε με πραγματοποίηση των μετρήσεων σε χαμηλότερη θερμοκρασία ή με την προσθήκη κατάλληλων (συνήθως Κάλιο η Καίσιο) ρυθμιστών ιονισμού (ionization buffers), οι οποίοι περιορίζουν τον ιονισμό του προς ανάλυση στοιχείου λόγω του ότι ιονίζονται πολύ πιο εύκολα.

Τέλος, οι φυσικές παρεμποδίσεις οφείλονται στην αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδες, πυκνότητα, επιφανειακή τάση, τάση ατμών) από ηλεκτρολύτες ή οργανικές ενώσεις.

3.2.1.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (AES)

Η κυριότερη διαφορά ανάμεσα στις τεχνικές αυτές και στις αντίστοιχες της απορρόφησης είναι, ότι επιτρέπουν την πολυστοιχειακή ανάλυση. Από όλες τις τεχνικές εκπομπής η ICP είναι η κυρίαρχη. Η ευαισθησία τους είναι συγκρίσιμη με αυτήν της ETAAS, αλλά πλεονεκτούν στο ότι επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών στοιχείων. Η σπειροειδής ροή του πλάσματος με το δείγμα να διέρχεται μέσα από ένα κεντρικό δίαυλο, εξασφαλίζει την ικανοποιητική ατομοποίησή του και τη διέγερση με ελάχιστες χημικές παρεμποδίσεις και προβλήματα αυτοαπορρόφησης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος βασίζεται σε ένα αδρανές ιοντισμένο αέριο, του οποίου η θερμοκρασία αυξάνεται σε μεγάλες τιμές με επαγωγή, μικροκύματα ή με παροχή συνεχούς ρεύματος. Το κύριο χαρακτηριστικό των πλασμάτων αυτών είναι ότι λειτουργούν σε κανονικές πιέσεις(ατμοσφαιρική).

Τα τρία κύρια συστήματα πλάσματος είναι το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively coupled plasma – ICP), το πλάσμα συνεχούς ρεύματος (Direct current plasma -DCP) και το επαγωγικό πλάσμα μικροκυμάτων (Microwave induced plasma – MIP) (9,18,18). Εκ των τριών, το ICP είναι η προτιμότερη πηγή πλάσματος. Το πλάσμα που δημιουργείται με εφαρμογή μικροκυμάτων είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την ανάλυση αμετάλλων, ενώ το πλάσμα συνεχούς ρεύματος συνήθως αποτελεί φθηνότερη και απλούστερη παραλλαγή του ICP.

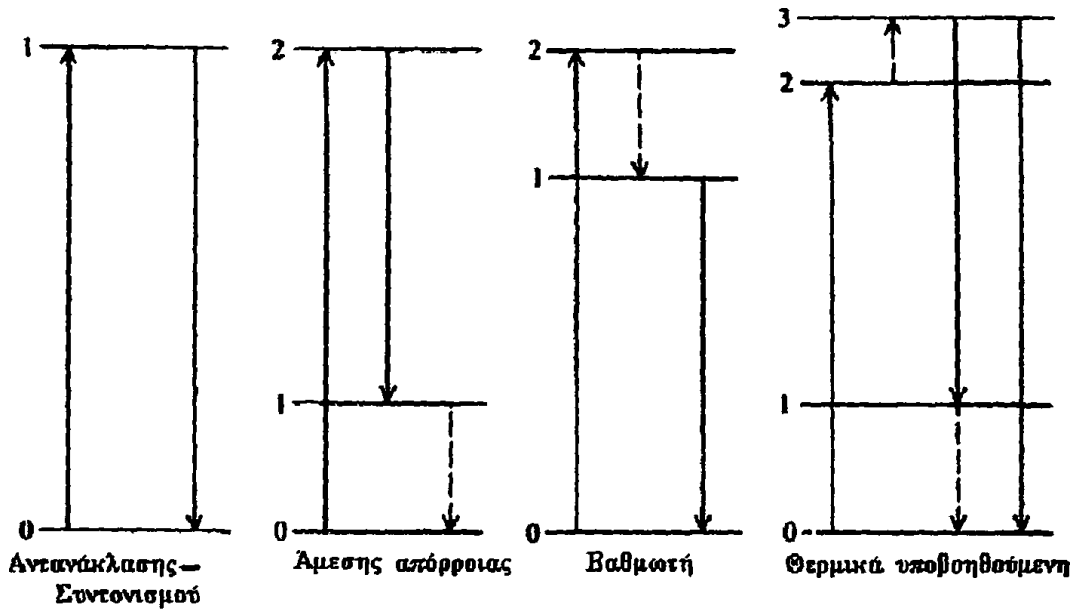
Το πιο απλό σύστημα ανίχνευσης για μια πηγή εκπομπής με πλάσμα στηρίζεται σε έναν ηλεκτρονικά ελεγχόμενο μονοχρωμάτορα, προγραμματισμένο να σαρώνει τις επιλεγμένες φασματικές περιοχές. Αυτό συνήθως ορίζεται ως ένα όργανο συνεχούς ανάλυσης. Μια πρόσφατη καινοτομία είναι ο συνδυασμός ενός δυσδιάστατου οπτικού συστήματος διασποράς (δηλαδή ενός κλιμακωτού διαθλαστικού φράγματος) με πολυάριθμες λωρίδες ημιαγωγών (συσκευές φορτισμένου ζεύγους ή συσκευές φορτισμένης έγχυσης), που καλύπτει όλες τις περιοχές μήκους κύματος.

3.2.1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (AFS)

Ο ατομικός φθορισμός μπορεί να εφαρμοσθεί σε συστήματα φλόγας, πλάσματος και ψυχρού ατμού. Έχει εξελιχθεί σε σημαντικό βαθμό, ώστε να παίζει πρωτεύοντα ρόλο για ορισμένα στοιχεία. Ιδιαίτερα στοιχεία που προσδιορίζονται με σχηματισμό υδριδίων ή με ψυχρό ατμό έχουν προσαρμοστεί με επιτυχία σε όργανα μέτρησης ατομικού φθορισμού. Κατά την AFS, ακτινοβολία από μια πηγή διεγείρει άτομα σε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ανώτερη ηλεκτρονική στοιβάδα και μετράει τον φθορισμό που παράγεται κατά την επιστροφή των διεγερμένων ατόμων σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Τα τέσσερα είδη ενεργειακών μεταπτώσεων (φθορισμού) που μετρούνται στην AFS παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα (17).



Σχήμα 3.5 *Ενεργειακές μεταπτώσεις στον ατομικό φθορισμό.*

Θεωρητικά ο ατομικός φθορισμός σε συνδυασμό με ένα σύστημα πλάσματος προσφέρει σημαντικά οφέλη. Προκειμένου να απομονωθεί ο στοιχειακός φθορισμός, χωρίς τη χρήση φραγμάτων διασποράς υψηλής απόδοσης, αρκεί η τοποθέτηση φίλτρων αποκοπής. Παρόλο ότι υπάρχει η δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης, οι πρακτικοί περιορισμοί οδηγούν στην κατασκευή οργάνων για τον προσδιρισμό ενός στοιχείου κάθε φορά.

Η περίπτωση του σχηματισμού υδριδίων έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως ακριβώς και στην ατομική απορρόφηση. Αποτελεί ταυτόχρονα στάδιο καθαρισμού και προσυγκέντρωσης, το οποίο μπορεί να μειώσει τις φασματικές και χημικές παρεμποδίσεις. Όμως πρέπει να σημειωθεί, ότι το στάδιο του σχηματισμού των

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υδριδίων μπορεί να επηρεαστεί από το υπόστρωμα και από την πέψη του δείγματος, που επιδρούν στην απόδοση σχηματισμού των υδριδίων.

Δύο είναι τα κυριότερα πλεονεκτήματα της εφαρμογής των υδριδίων με μέτρηση του φθορισμού. Αφενός το σύστημα ανίχνευσης φθορισμού είναι πιο οικονομικό και αφετέρου τα όρια ανίχνευσης είναι γενικά καλύτερα από αυτά της απορρόφησης.

3.2.1.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRF)

Ο Φθορισμός Ακτίνων-Χ μπορεί να εφαρμοστεί στην ποιοτική, ημι-ποσοτική και ποσοτική ανάλυση μεταλλικών κυρίως στοιχείων σε στερεά δείγματα. Η αρχή λειτουργίας του είναι η ακτινοβόληση του δείγματος με μια δέσμη ακτίνων-Χ αρκετής ενέργειας, ώστε να μετατοπίσει τα εσωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων στο δείγμα. Στη συνέχεια τα εξωτερικά ηλεκτρόνια μεταπίπτουν στις κενές θέσεις που δημιουργήθηκαν και προκαλούν εκπομπή ακτινοβολίας-Χ. Αυτή η δευτερεύουσα ή φθορίζουσα ακτινοβολία, όταν ανιχνευθεί, μας παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για το ακτινοβολημένο δείγμα. Τα κυριότερα ελαττώματα της τεχνικής αυτής είναι ότι τα όρια ανίχνευσης που επιτυγχάνονται είναι σχετικά μεγάλα σε σύγκριση με την φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης και τη ICP-MS. Επιπλέον οι αναλύσεις αναφέρονται στην επιφάνεια του δείγματος και όχι σε ολόκληρη τη μάζα του. Ιδιαίτερα χρήσιμη είναι, όταν εφαρμόζεται στην παρακολούθηση μιας παραγωγικής διαδικασίας όπως για παράδειγμα στη βιομηχανία χάλυβα. Στα πλαίσια αυτά μπορεί να παρέχει πολύ ακριβείς πληροφορίες σε σύντομο χρονικό διάστημα επιτρέποντας τον εντοπισμό προβλημάτων στην αρχή της γραμμής παραγωγής. Έτσι ο Φθορισμός Ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται συνήθως ως μια πρώτη τεχνική παρακολούθησης και ελέγχου, πριν από την κυρίως ανάλυση με μια τεχνική επιβεβαίωσης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.2.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ

Η Φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) αποτελεί την τελευταία εξέλιξη στην ενόργανη χημική ανάλυση. Η τεχνική αυτή μπορεί να παρέχει ημιποσοτικά δεδομένα για τα περισσότερα από τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα σε υδατικά και σε οργανικά διαλύματα, σε χρόνους μικρότερους από 2 λεπτά. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτικούς προσδιορισμούς με όρια ανίχνευσης της τάξης του ng / kg και τυπικές αποκλίσεις της τάξης του 5%.

Υπάρχουν διάφορες συνδιασμένες τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας. Οι περισσότερες όμως από αυτές χρησιμοποιούνται σπάνια. Η μόνη που βρίσκει όλο και μεγαλύτερη απήχηση είναι η ICP-MS (19-21).

Τα βασικά πλεονεκτήματα της ICP-MS σε σχέση με τις άλλες τεχνικές είναι:

1) Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης.

2) Μεγαλύτερη δυναμική περιοχή (6 ή και 7 τάξεις μεγέθους)

3) Ικανότητα ταυτόχρονης πολυστοιχειακής ανάλυσης (πάνω από 70 στοιχεία ή 35-45 για την OES-ICP σε μία μόνο σάρωση)

4) Ημιποσοτική ανάλυση μέσα σε 2 λεπτά.

5) Πληροφόρηση σχετικά με πληθυσμούς ισοτόπων.

3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Συχνά είναι δύσκολο ή αδύνατο να χρησιμοποιήσουμε τη μετρητική διάταξη που διαθέτουμε απευθείας στο δείγμα μας, ακόμα και μετά από τη διαλυτοποίηση, καθώς τις περισσότερες φορές οι συγκεντρώσεις του αναλύτη βρίσκονται κοντά στα όρια ανίχνευσης ή κάτω από αυτά, με αποτέλεσμα οι μετρήσεις να μην είναι αξιόπιστες ή να παρεμποδίζονται από άλλες ουσίες. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η τεχνική

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

της προσυγκέντρωσης. Με τον όρο αυτόν ή με τη λέξη εμπλουτισμός, εννοούμε συνήθως όλα εκείνα τα στάδια που ακολουθούνται προκειμένου να αυξήσουμε το λόγο της συγκέντρωσης του αναλύτη προς το υπόστρωμα. Αυτό μπορεί να σημαίνει αλλαγή του υποστρώματος ή μείωση της ποσότητάς του ή αύξηση της συγκέντρωσης του αναλύτη. Το καθένα από τα βήματα αυτά ή και όλα μαζί είναι προτιμότερο να επιτυγχάνονται σε ένα στάδιο.

Αυτό που συνήθως καθορίζει την πορεία διαχωρισμού και προσυγκέντρωσης, που θα υιοθετηθεί για ένα συγκεκριμένο δείγμα, είναι το είδος και οι δυνατότητες του ανιχνευτή. Στις περιπτώσεις αυτές που είναι επιθυμητός ο διαχωρισμός μεταξύ των στοιχείων χρησιμοποιούνται οι κατάλληλες τεχνικές (κυρίως χρωματογραφικές) στις οποίες τα στοιχεία διαχωρίζονται πρίν εισέλθουν σε κατάλληλους εκλεκτικούς ανιχνευτές όπου ανιχνεύονται και προσδιορίζονται.

3.3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ

Παρόλο που στον τομέα της ενόργανης στοιχειακής ανάλυσης έχει γίνει σημαντική πρόοδος τα τελευταία χρόνια σε θέματα ευαισθησίας, εκλεκτικότητας αλλά και ορίων ανίχνευσης, η πολυπλοκότητα του υποστρώματος των δειγμάτων αλλά και ο αριθμός τους έχουν αυξηθεί σημαντικά. Για τον λόγο αυτό ο διαχωρισμός (εκχύλιση) και προσυγκέντρωση των μετάλλων από το αρχικό δείγμα είναι ένα πεδίο συνεχούς ανάπτυξης καθώς καλείται να δώσει λύσεις σε σημαντικά προβλήματα που συναντώνται κατά την στοιχειακή ανάλυση, όπως την απομάκρυνση των παρεμποδίσεων, την επίτευξη ικανοποιητικών συγκέντρωσεων εντός της δυναμικής περιοχής μέτρησης των ανιχνευτών, την κατάλληλη τροποποίηση του υποστρώματος του δείγματος κ.α. Οι περισσότερες μέθοδοι αφορούν υγρά δείγματα, κυρίως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διαλύματα του αναλύτη, και περιλαμβάνουν εξάτμιση, καταβύθιση, εκχύλιση με υγρούς διαλύτες, μετατροπή σε πτητικές ενώσεις του, ιονανταλλαγή, ιοντική χρωματογραφία, ηλεκτροαπόθεση, προσρόφηση, μοριακά κόσκινα, επίπλευση, κατάψυξη, ηλεκτροφόρηση, διάλυση, εκχύλιση στερεάς φάσης και πρόσφατα εκχύλιση με χρήση σημείου νεφέλωσης (Cloud Point Extraction) (22,23). Επίσης, η χρήση τεχνικών όπως υγρή αποτέφρωση, εκλεκτική διαλυτοποίηση, γένεση υδριδίων, μέθοδος ψυχρού ατμού και αναδιαλυτική βολταμετρία μετά από ηλεκτροαπόθεση, επιτυγχάνουν και προσυγκέντρωση του δείγματος. Οι πιο δημοφιλείς από τις παραπάνω μεθόδους είναι οι ακόλουθες (24,25):

(α) Εξάτμιση και απόσταξη.

Αποτελεί μια διαδεδομένη τεχνική, διότι επιτυγχάνεται με φτηνό εξοπλισμό και συνήθως αποφεύγεται η μετάγγιση του διαλύματος σε διαφορετικό δοχείο. Συχνά όμως είναι χρονοβόρα και χρειάζεται διαρκή παρακολούθηση. Με τα μη πτητικά στοιχεία η εξαέρωση μπορεί να προχωρήσει μέχρι πολύ μικρούς όγκους (ακόμα και μέχρι ξηρού), για την αποφυγή ανεπιθύμητης περίσσειας οξέων. Το στερεό υπόλειμμα μπορεί μετά να διαλυθεί σε κατάλληλο διαλύτη. Όταν πραγματοποιείται εξάτμιση μέχρι ξηρού, είναι χρήσιμο να προστεθεί μια μικρή ποσότητα ενός μη πτητικού, αδρανούς στερεού, όπως ένα αλκαλικό άλας, που λειτουργεί ως συλλέκτης του αναλύτη (14).

Βέβαια η εξάτμιση είναι επιρρεπής σε παρεμποδίσεις, αφού πραγματοποιείται σε ανοικτά δοχεία. Επίσης μπορεί να οδηγήσει σε συνάθροιση διαλυμένων στερεών, τα οποία συσσωρεύονται και φράζουν τον καυστήρα ενός φωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η μέθοδος της απόσταξης εφαρμόζεται σε πολλά στοιχεία και κυρίως για το βόριο με τη μορφή του μεθυλεστέρα του, για οργανομεταλλικές ενώσεις των Al, Ga, Be, για τα χώριούχα σύμπλοκα του Si, Ge, Se. Te, P, As, Sb, Sn, κ.λ.π., τα οξείδια των Os, Ru, Mn, Se, As, του CrO_2Cl_2, και αέριων ενώσεων (π.χ. BF_3, SiF_4, H_2Se, AsH_3 κ.λ.π.) (26).

(β) Μετατροπή σε πτητικές ενώσεις-Γέννηση Υδριδίων

Η μετατροπή σε πτητικές ενώσεις χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάλυση στοιχείων, τα οποία σχηματίζουν πτητικά υδρίδια, όπως As, Se, Sn, Ge, Te, Bi, Sb, Pb. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται επίσης για τον προσδιορισμό του Υδραργύρου με τη μορφή των ατμών του μονοατομικού μετάλλου. Η διαδικασία της μεθόδου συνδέεται απευθείας με έναν κατάλληλο ανιχνευτή και μπορεί να θεωρηθεί ως μια συνδυασμένη τεχνική προσυγκέντρωσης και άμεσου προσδιορισμού (2,14). Θεωρείται αρκετά χρήσιμη για τους εξής λόγους:

1) Συνδέεται εν ροή με τον ανιχνευτή περιορίζοντας έτσι τις πιθανότητες απωλειών και επιμολύνσεων.

2) Αποτελεί ασφαλή μέθοδο για τον προσδιορισμό των πτητικών μεταλλικών και μεταλλοειδών ιχνοστοιχείων, τα οποία προσδιορίζονται δύσκολα με άλλες μεθόδους.

3) Αποτελεί μια ιδιαίτερα εκλεκτική προσέγγιση, η οποία εξαλείφει πολλές παρεμποδίσεις.

(γ) Εκχύλιση με υγρούς διαλύτες.

Αποτελεί μια πολύ δημοφιλή τεχνική, καθώς μπορεί να προσυγκεντρώσει πολλά στοιχεία ταυτόχρονα επιτρέποντας διάφορες τροποποιήσεις και παρεμβάσεις. Με

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

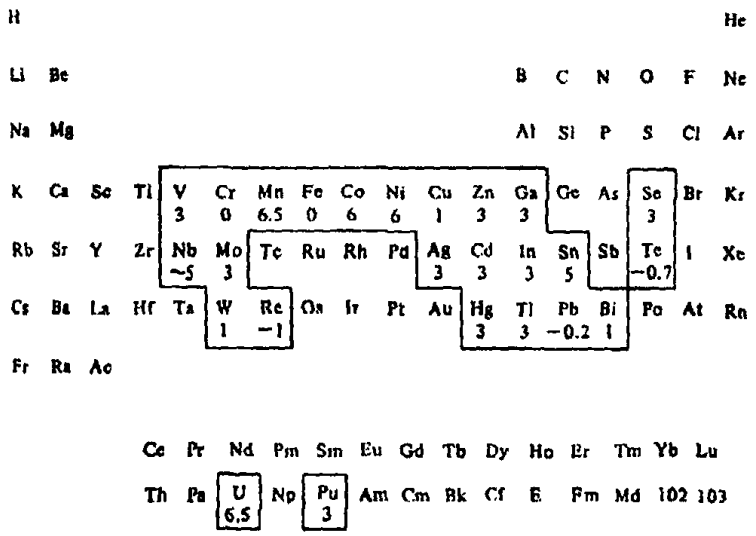
κατάλληλη επιλογή των πειραματικών συνθηκών και κυρίως του pH μπορεί εκλεκτικά να αποκλεισθεί η εκχύλιση ανεπιθύμητων συστατικών (11,27).

Η μέθοδος της υγρής-υγρής εκχύλισης βασίζεται στην μεταφορά ουδέτερων (μη πολικών) συμπλόκων από την υδατική φάση στον διαλύτη εκχύλισης. Αυτό επιτυγχάνεται με συμπλοκοποίηση με χηλικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια (π.χ. διθειοκαρβαμικά ιόντα, 8-υδρόξυκυνολινικά ιόντα κ.α.) ή με αντιδράσεις ιοντικού ζεύγους (ή ιοντικής σύνδεσης) (ion-association reactions) (π.χ. το υπερχλωρικό άλας του συμπλόκου μεταξύ Fe^{2+} και 4,7-διφαινύλο-1,10-φαιναθρολίνης) (14,28).

Τα περισσότερα χηλικά αντιδραστήρια είναι ασθενή οξέα και μπορούν να περιγραφούν από τον γενικό τύπο HL. Η αντίδραση του μεταλλικού ιόντος με το ανιόν L^- μπορεί να περιγραφεί γενικά από την αντίδραση:

$$M^{n+} + nHL \rightleftharpoons ML_n + n\,H^+$$

Λόγω του μηχανισμού συμπλοκοποίησης και των διαφορετικών σταθερών σχηματισμού μπορεί να επιτευχθεί εκλεκτικότητα με ρύθμιση του pH. Τέτοια χηλικά αντιδραστήρια υπάρχουν πολλά με τα πιο κοινά να είναι τα διθειοκαρβαμικά ιόντα. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται τα στοιχεία που μπορούν να εκχυλιστούν με διθειοκαρβαμικά ιόντα (2).

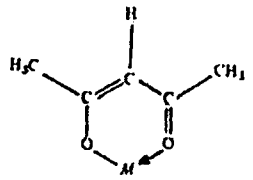
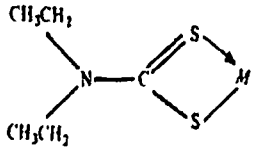
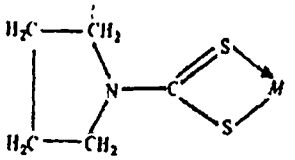
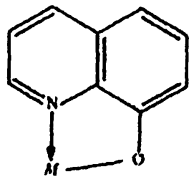
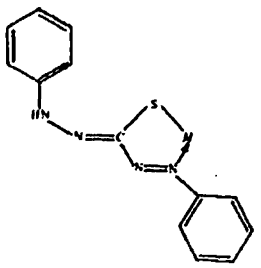
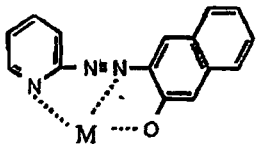


Σχήμα 3.6 *Στοιχεία που εκχυλίζονται με διθειοκαρβαμιδικά ιόντα. Οι αριθμοί κάτω από τα στοιχεία αναφέρονται στο pH στο οποίο το κάθε στοιχείο εκχυλίζεται ποσοτικά.*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στον Πίνακα 3.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή μερικών από τα κυριότερα χηλικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια (2,11).

Πίνακας 3.4 *Κοινά συμπλεκτικά αντιδραστήρια και 1:1 δομή των συμπλόκων τους με τα μέταλλα. (Συνήθως εμφανίζονται λόγοι αντιδραστηρίου : μέταλλο ≥2:1).*

Αντιδραστήριο	Δομή συμπλόκων	Στοιχεία
Ακετυλοακετόνη		Περισσότερα από 50 μέταλλα. Ιδιαίτερα χρήσιμο για αλκαλιμέταλλα, Be, Sn, Mn, Mo
Διεθυλδιθιοκαρβαμίδιο		Σχήμα 3.6
Τετραμεθυλένοδιθιοκαρβαμίδιο		Σχήμα 3.6
8-Υδρόξυκινολίνη		Περισσότερα από 50 μέταλλα. Ιδιαίτερα χρήσιμο για Al, Mg, Sr, V, W
Διθιζόνη		Pb, Hg, Cu, Pd, Pt, Ag, Bi, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cd, In, Sn, Au, Tl, Po
1-(2-Πυριδυλάζο)-2-Ναφθόλιο		Περισσότερα από 50 μέταλλα συμπεριλαμβανομένου U(VI), In, V(V), Pd, Zn, Cd, Mn, Y

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από το Σχήμα 3.6 και τον Πίνακα 3.4 γίνεται φανερό πως η μέθοδος προσυγκέντρωσης με το σχηματισμό χηλικών ενώσεων παρέχει τη δυνατότητα επιλογής των κατάλληλων συνθήκων, ώστε να επιτευχθεί είτε εκλεκτική εκχύλιση και εμπλουτισμός ενός συγκεκριμένου στοιχείου είτε η μαζική εκχύλιση μιας μεγάλης ποικιλίας μετάλλων πριν από τον προσδιορισμό τους με τεχνικές πολυδιάστατης ανάλυσης.

Η δεύτερη σημαντική μέθοδος εκχύλισης με συμπλοκοποίηση βασίζεται σε αντιδράσεις ιοντικού ζεύγους (ή ιοντικής σύνδεσης) (7,14). Στις αντιδράσεις αυτές το μέταλλο συνδέεται με κάποιο μη-χηλικό ή χηλικό υποκαταστάτη το φορτίο του οποίου όμως δεν επιτρέπει την εκχύλιση του σε οργανικό διαλύτη. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένα ιόν αντιθέτου φορτίου το οποίο εξουδετερώνει το φορτίο των συμπλόκων των μετάλλων (αντισταθμιστικό ιόν) (2,7). Η τρίτη περίπτωση αντιδράσεων εκχύλισης ιοντικού ζεύγους αφορά την χρήση διαλυτών που περιέχουν οξυγόνο (π.χ. διεθυλαιθερας, μεθυλοισοβουτυλοκετόνη, κ.α.) οι οποίοι σχηματίζουν κατιόντα οξονίου με πρωτόνια υπό ισχυρά όξινες συνθήκες (π.χ. $(R_2O)_nH^+$) έτσι ώστε στοιχεία που σχηματίζουν ανιονικά σύμπλοκα σε περιβάλλον ισχυρών οξέων να εκχυλίζονται ως ιοντικά ζέυγη σε τέτοιους διαλύτες (2). Μερικά τυπικά παράδειγματα των τριών περιπτώσεων ιοντικής σύνδεσης είναι:

$(Bu)_4N^+Cl^- + GaCl^- \rightleftarrows (Bu)_4N^+.GaCl^- + Cl^-$ (Μη χηλικά σύμπλοκα)

Fe (ο-φαιναθρολίνη)$_3^{2+}$, $2ClO_4^-$ (Χηλικά σύμπλοκα)

$[(C_2H_5)_2O]_3H^+(H_2O)_n, FeCl_4^-$ (Συστήματα οξονίων)

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως η εκχύλιση με οργανικό διαλύτη έχει το πλεονέκτημα ότι η επιφανειακή τάση και το ιξώδες του είναι μικρότερα από αυτά του υδατικού διαλύματος, ενώ έχει και μεγάλη τάση ατμών. Έτσι στις ατομικές τεχνικές

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προσδίνει αποτελεσματικότητα στο σχηματισμό σταγονιδίων και μεγαλύτερη ευαισθησία.

(δ) Καταβύθιση.

Οι τεχνικές καταβύθισης χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τον διαχωρισμό και την προσυγκέντρωση μεταλλικών ιχνοστοιχείων (29). Βέβαια, η άμεση καταβύθιση και ο διαχωρισμός με φυγοκέντρηση ή διήθηση δεν μπορεί να εφαρμοσθεί για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων. Αντ' αυτού γίνεται συγκαταβύθιση του αναλύτη μαζί με ένα κατάλληλα επιλεγμένο συλλέκτη ή φορέα. Τέτοιοι συλλέκτες είναι τα θειούχα άλατα των μετάλλων (π.χ. CuS, CdS, HgS, ZnS, κ.λ.π.), τα υδροξείδια τους (π.χ. $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, κ.λ.π.) ή και οργανικά αντιδραστήρια (συνήθως φέροντα χρωστικά ανιόντα ή κατιόντα όπως π.χ. πορτοκαλί του μεθυλίου, μπλέ του μεθυλίου, ροδαμίνη Β, κ.λ.π.). (2). Η διεργασία της συγκάταβύθισης μπορεί να οφείλεται σε διάφορους μηχανισμούς όπως, συνκρυστάλλωση, προσρόφηση, αλληλεπιδράσεις κολλοειδών (7). Η μέθοδος αυτή βρίσκει σημαντικές εφαρμογές στο διαχωρισμό ραδιενεργών ισοτόπων και στην ανάλυση υδάτων, όπως το θαλασσινό, που θεωρείται ως πολύπλοκο υπόστρωμα (14).

(ε) Ιονανταλλαγή και προσρόφηση σε χρωματογραφικές στήλες.

Η ανταλλαγή ιόντων μπορεί να εφαρμοστεί στην ανάλυση ιχνοστοιχείων για τον διαχωρισμό και την προσυγκέντρωση του αναλύτη στόχου από ένα ακατάλληλο υπόστρωμα ή από διάφορες παρεμποδίσεις (30). Η ιονανταλλακτική ρητίνη μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή πακεταρισμένης μικροστήλης επιτρέποντας την διέλευση του δείγματος σε συνθήκες ροής ή να προστίθεται στο διάλυμα σε στάσιμες συνθήκες και να διηθείται στη συνέχεια (2,30).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι στήλες ιονανταλλαγής μπορούν να χωριστούν σε δυο κύριες κατηγορίες ανάλογα με τις ιδιότητες τους και τα είδη των μετάλλων τα οποία και κατακρατούν. Έτσι, χωρίζονται σε κατιονανταλλακτικές και ανιοαναταλλακτικές ρητίνες. Οι κατιονανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν όξινες δραστικές ομάδες ($-SO_3H$ ή $-CO_2H$) ενώ οι ανιονικές βασικές δραστικές ομάδες (τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα ή αμινομάδες). Η ανταλλαγή των ιόντων στις δυο αυτές περιπτώσεις λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις γενικές αντιδράσεις:

$$n\, R_hSO_3^-H^+ + M^{n+} \rightleftharpoons (R_hSO_3^-)_n M^{n+} + n\, H^+ \quad \text{(κατιονανταλλαγή)}$$

$$n\, R_hNR_3^+X^- + A^{n-} \rightleftharpoons (R_hNR_3^+)_n A^- + n\, X^- \quad \text{(ανιονανταλλαγή)}$$

Με βάση αυτά τα δυο είδη ρητινών μπορούν να γίνουν διάφοροι διαχωρισμοί. Στην περίπτωση της κατιοανταλλαγής τα μέταλλα διαχωρίζονται απ'ευθείας ως κατιόντα ενώ στην ανιονανταλλαγή διαχωρίζονται ως τα ανιονικά σύμπλοκα τους. Για παράδειγμα σε πυκνά διαλύματα HCl πολλά μέταλλα σχηματίζουν ανιονικά χλωριοσύμπλοκα, τα οποία μπορούν να διαχωριστούν με τη βοήθεια μιας στήλης ως εξής: το HCl αραιώνεται προοδευτικά και έτσι τα μέταλλα με τους μικρότερους συντελεστές κατανομής εκλούονται πρώτα (2,7,14).

Το πρόβλημα των μη-χηλικών αυτών ρητινών είναι ότι έχουν μέτρια εκλεκτικότητα για ιόντα ίδιου φορτίου ενώ βρίσκουν και μικρή εφαρμογή σε περιπτώσεις που υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση αλκαλίων (7,14). Για τους λόγους αυτούς έχουν αναπτυχθεί οι χηλιωτικές ρητίνες. Οι ρητίνες αυτές περιέχουν χηλικές δραστικές ομάδες, όπως το ιμινοδιοξικό οξύ, το οποίο έχει παρόμοια δράση με το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ και σχηματίζει χηλικά σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα (7). Οι συντελεστές κατανομής σε τέτοιου είδους ρητίνες είναι πολύ μεγάλοι και τα συμπλοκοποιημένα μέταλλα μπορούν να ανακτηθούν από τη ρητίνη με μια σταδιακή διαδικασία συνήθως σε χαμηλά pH (14).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

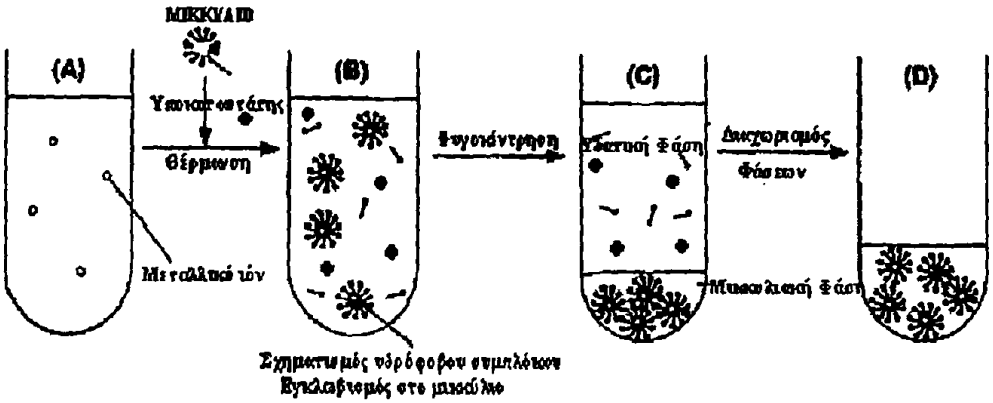
Για την προσυγκέντρωση μεταλλικών στοιχείων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες στατικές φάσεις. Στήλες από πυρίτια έχουν χρησιμοποιηθεί αυτούσιες ή μετά από κατεργασία με κατάλληλο συμπλεκτικό αντιδραστήριο (31). Σε όλες τις περιπτώσεις το σύμπλοκο του μετάλλου, το οποίο μπορεί να σχηματίζεται στο διάλυμα ή πάνω στη στήλη, συγκρατείται με χημική προσρόφηση πάνω σε αυτή (31,32). Έτσι συσσωρεύεται και διαχωρίζεται από το μητρικό διάλυμα. Στη συνέχεια το συσσωρευμένο σύμπλοκο εκπλύνεται με μικρό όγκο κατάλληλου διαλύτη και έτσι επιτυγχάνεται μεγάλη προσυγκέντρωση (32).

(στ) Εκχύλιση σημείου νεφέλωσης (Cloud Point Extraction – CPE)

Η εφαρμογή της εκχύλισης με χρήση του σημείου μικκυλιακής νεφέλωσης (Cloud Point Extraction –CPE) στην προσυγκέντρωση μεταλλικών κατιόντων βασίζεται κατά κύριο λόγο στην ίδια αρχή με αυτή της υγρής-υγρής εκχύλισης. Με άλλα λόγια, η εκχύλιση βασίζεται στην συμπλοκοποίηση των μετάλλων με αφόρτιστους ή ελάχιστα ιοντιζόμενους οργανικούς υποκαταστάτες (όπως PAN, PAR, 8-κινολινόλη, APDC, κ.α.) και διαλυτοποίηση των χηλικών αυτών συμπλόκων στις οργανομένες μοριακές δομές (μικύλλια) των μη-ιονικών, κυρίως, τασιενεργών (33,34). Στην πραγματικότητα τα τασιενεργά δρούν σαν μια ψεύδο-οργανική φάση στην οποία εκχυλίζονται τα μη-πολικά μεταλλικά σύμπλοκα. Έτσι η εκχύλιση σημείου νεφέλωσης προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την συμβατική υγρή-υγρή εκχύλιση όπως μεγάλες ανακτήσεις και συντελεστές προσυγκέντρωσης, μικρή τοξικότητα και επικινδυνότητα του εκχυλιστικού μέσου, συμβατότητα της μικυλλιακής φάσης με τους φορείς των υδροδυναμικών αναλυτικών διατάξεων (π.χ. ανάλυση με έγχυση δείγματος σε ροή), απλότητα και συντομία αναλύσεων κ.α. (35,36)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η πρώτη εφαρμογή της μικυλλιακής εκχύλισης αναφέρεται το 1978 από τον Watanabe (37), ο οποίος απομόνωσε στη μικυλλιακή φάση τον ψευδάργυρο μετά από το σχηματισμό του υδρόφοβου συμπλόκου του με 1-(2-πυριδυλάζο)ναφθόλη (PAN). Έκτοτε έχουν παρουσιαστεί πληθώρα μελετών που αναφέρονται στην απομόνωση και προσδιορισμό διαφόρων μεταλλικών στοιχείων καθώς και στην ειδοταυτοποίηση τους (38-40). Η γενική πορεία μιας εκχύλισης μέσω σχηματισμού μικυλλιακών νεφελωμάτων φαίνεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7 : *Σχηματική αναπαράσταση της εφαρμογής εκχύλισης μικκυλιακής νεφέλωσης σε μέταλλα μετά από συμπλοκοποίηση.*

(ζ) Προσυγκέντρωση σε Μεμβράνες

Πρόσφατα προτάθηκε η τεχνική τροποποίησης πολυμερικών μεμβρανών με εγκλωβισμό κατάλληλων χηλιωτικών παραγόντων με σκοπό την εκλεκτική παγίδευση και προσυγκέντρωση μετάλλων (41,42). Η τεχνική αυτή δίνει τη δυνατότητα προσυγκέντρωσης στο σημείο της δειγματοληψίας, χωρίς μεταβολή της ειδοκατανομής, σε ένα μικρό και φθηνό κομμάτι πολυμερούς, το οποίο μετά φυλάσσεται και μεταφέρεται άνετα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.3.2 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές διαχωρισμού, που συνδέονται με ειδοεκλεκτικούς ανιχνευτές, φαίνονται στον Πίνακα 3.5.

Αν εξαιρέσουμε την τεχνική δημιουργίας υδριδίων, όλες οι υπόλοιπες βασίζονται σε χρωματογραφικούς διαχωρισμούς. Από αυτές οι πλέον δημοφιλείς είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης και η χρωματογραφία ιονανταλλαγής (2,14).

(α) Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης.

Η Υγρή Χρωματογραφία υψηλής πίεσης είναι μια από τις πλέον εύχρηστες τεχνικές, που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό μη πτητικών ενώσεων. Έχει χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα κινητών και στατικών φάσεων για τον διαχωρισμό και την εκλεκτική ανίχνευση μεγάλου αριθμού στοιχείων και ενώσεων. Οι χηλικές φάσεις δεν συνηθίζονται, υπάρχει όμως πληθώρα εφαρμογών, οι οποίες χρησιμοποιούν χρωματογραφία αντίστροφης φάσης με C_{18} σε συνδυασμό με αντιδραστήρια, που ενισχύουν το σχηματισμό ιοντικών ζευγών, όπως το φωσφορικό τετραβουτυλοαμμώνιο, τα διαιθυλοδιθειοκαρβαμικά άλατα και η 8-Υδροξυκινολίνη. Με την τεχνική αυτή μπορούν να διαχωριστούν διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του ίδιου στοιχείου. Η μεγάλη ποικιλία των κινητών φάσεων, που χρησιμοποιούνται με σκοπό την επίτευξη ικανοποιητικού διαχωρισμού, περιορίζεται από την εμφάνιση προβλημάτων στη μέθοδο ανίχνευσης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 3.5 : *Συνολική συγκριτική αντιπαραβολή των χρωματογραφικών τεχνικών διαχωρισμού.*

Μέθοδος Διαχωρισμού	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)	Αρκετά οικονομική. Μεγάλη ποικιλία στατικών φάσεων με ευρύτατες εφαρμογές και παραλλαγές. Εύκολη προσαρμογή σε πολλούς ανιχνευτές.	Οι κινητές φάσεις δεν είναι πάντα συμβατές με τον ανιχνευτή.
Χρωματογραφία Ιονανταλλαγής.	Αρκετά οικονομική. Εύχρηστη και προσιτή σε μεγάλο αριθμό αναλυτών. Εύκολη προσαρμογή σε πολλούς ανιχνευτές.	Η παρουσία αλάτων στα διαλύματα μπορεί να προκαλέσει έμφραξη του ανιχνευτή.
Αέρια Χρωματογραφία (GC)	Εξίσου οικονομική με την HPLC. Προσφέρεται για πτητικές ενώσεις.	Υπάρχει δυσκολία στην σύνδεση με τον ανιχνευτή.
Δημιουργία Υδριδίων.	Εύκολη και οικονομική.	Περιορισμένες εφαρμογές

(β) Χρωματογραφία ιονανταλλαγής.

Οι πιο πολλές από τις λειτουργίες της χρωματογραφίας αυτής είναι ίδιες με την HPLC. Όμως πολλοί από τους διαχωρισμούς είναι προτιμότερο να πραγματοποιούνται σε μικρές ροές-πιέσεις, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν περισταλτικές αντλίες και μικροστήλες ροής με έγχυση του δείγματος, οι οποίες έχουν μικρό κόστος κατασκευής και λειτουργίας και μεγάλη ευκολία σύνδεσης με το σύστημα ανίχνευσης. Στην τεχνική αυτήν η ροή του δείγματος είναι συνήθως 1-2 ml min^{-1}, πράγμα που την καθιστά ιδανική για σύζευξη με ανιχνευτές πλάσματος, μπορεί όμως να αυξηθεί όταν προσαρμοστεί σε ανιχνευτές ατομικής απορρόφησης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κουιμτζης Θ., Σαμαρα-Κωνσταντίνου Κ., Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Εκδ. Ζητή, Θεσσαλονίκη, 1994
2. Vandecasteele, C; Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, John Wiley, Chichester, UK, 1993.
3. Jackson, K.W.; Qiao, H., Anal. Chem., 64, 50R-66R, 1992
4. Jackson, K.W.; Lu, S., Anal. Chem., 70, 363-384, 1998
5. Komaromy-Hiller, G., Anal.Chem., , 71, 338-342, 1999
6. Zsindely, S., Braun, T., Trends Anal. Chem., (TRAC), 11(9), 307-309, 1992
7. Sandell, E.B., Onishi, H., Photometric determination of traces of metals, 4th Ed. Part I, Wiley, New York, 1978
8. (α) Perkin-Elmer Corporation, The Guide to techniques and applications of atomic absorption spectroscopy,.5.August, 1985, p.5, (β) Perkin-Elmer Corporation, Analytical methods for of atomic absorption spectroscopy, Handbook 0303-0152, Überlingen, 1994, (γ) Perkin-Elmer Corporation, Analytical methods using Mercury / Hydride systems, Handbook, Überlingen, 1979, (δ) Bodenseewerk Perkin-Elmer, Analytical techniques for GFAAS, Binder B332, 1984.
9. (a) Welz, B., Atomic Absorption Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1976. (b) Skoog, D.A., Holler J.F., Nieman, T.A., Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Έκδοση 5η, Μεταφρ. Μ.Ι.Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, Αθήνα, 2002.
10. Dean, J.A., Rains, T.C., (Eds.), Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry-Elemements and Matrices, Vol. 3, Marcel Dekker, Inc. New York, 1975
11. Cresser, M.S., Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis, Butterwoths, London, 1978

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

12. Sturgeon, R.E., Spectrochim. Acta B, 52, 1451, 1997.

13. Tahan, J.E.; Granadillo, V.A.; Romero, R.A., Anal. Chim. Acta, 295, 187,1994.

14. Prichard, E.; MacKay, G.M.; Points, J., Trace Analysis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996.

15. Slavin, M., Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, USA, 1978

16. Welz, B., Sperling M., Atomic Absorption Spectroscopy, 3rd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

17. Winge, R.K.; Fassel, V.A.; Peterson, V.J., Floyd, M.A., Inductivey Coupled Plasma –Atomic Emission Spectroscopy: an Atlas of Spectral Information, Elsevier, Amsterdam, 1985.

18. Moore, G.L., Introduction to Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Elsevier, Amsterdam, 1989.

19. Zsindely, S., Braun, T., Trends Anal. Chem., (TRAC), 11(9), 307-309, 1992

20. Durrant, S.F., Trends Anal. Chem., 11(2), 68-73, 1992.

21. Kanicky, V.; Otruba, V.; Mermet, J.M., Talanta, 48(4), 859-866, 1999.

22. Tomlinson, A.J.; Benson, L.M.; Guzman, N.A.; Naylor, S., J. Chromatogr. A, 744(1-2), 3-15, 1996.

23. Tolg, G.; Mizuike, A.; Zolotov, Y.A.; Hiraide, M.; Kuzmin, N.M., Pure Appl. Chem., 60, 1417, 1988.

24. Zolotov, T.A., Pure Appl. Chem., 50, 129, 1978.

25. Minczewski, J.; Chwastowska, J.; Dybczynski, R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysi., Ellis Horwood, Chichester, UK, 1982.

26. Tölg, G. Talanta, 19(12), 1489-1521, 1972

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

27. Jin, G.; Kan, J.; Zhu, Y.; Lei, N.; Chen, B., Microchem. Journal, 64, 111-118, 2000.

28. Khorassani, M.H.; Combs, M.T.; Teylor, L.T., J. Chromatogr. A, 774(1-2), 37-49, 1997.

29. Townshend, A.; Jackwerth, E., Pure Appl. Chem., 61,1643,1989.

30. Sarzanini, C., J. Chromatogr. A, 850(1-2), 213-228,1999.

31. Shamsipur,M., Raoufi, F., Sharghi, H., Talanta, 52, 637-643, 2000

32. Abou-El-Sherbini, K.S., Kenawy, I.M.M., Hamed, M.A., Issa, R.M., Elmorsi, R., Talanta, 58, 289-300, 2002

33. Pelizzetti, E., Pramauro, E., Anal. Chim. Acta., 169, 1-29, 1985

34. Quina, F.H., Hinze, W.L., Ind. Eng. Chem. Res., 38, 4150-4168, 1999

35. Moreno Cordero, B.; Perez Pavon, J.L.; Garcia Pinto, C.; Fernandez Laespada, E., Talanta, 40, 1703, 1993,

36. Watanabe, H., and Tanaka,H., Talanta, , 25, 585-589,1978

37. Γκιώκας Δ.Λ., Ανάπτυξη μεθόδων προσυγκέντρωσης και προσδιορισμού μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2001

38. Παλαιολογός Ε., Ανάπτυξη μεθόδων για την ειδοταυτοποίηση μεταλλικών ειδών με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και ανάλυσης με έγχυση σε ροή, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2002.

39. M.A.Mesquita da Silva, V.L.A. Frescura, F.J.Nome Aguilera, A.J.Curius, J.Anal.Atom.Spectrom., 13, 1369-1373, 1998

40. Oliveros Cerrato, M.C., Jimenez de Blas, O., Pérez Pavón, J.L., and Moreno Cordero, B., J. Anal. At. Spectrom., 13, 547, 1998.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

41. Kantipuly, C.; Katragadda, S; Chow, A.; Gesser, H.D., Talanta, 37(5), 491-517,1990.

42. Chen, Y.; Ding, C.M.; Zhou, T.Z.; Qi, D.Y., Fresenius J. Anal. Chem., 363(1), 119-120, 1999.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΡΟΟΙΜΙΟ

Στο πειραματικό μέρος του πονήματος αυτού έμφαση δίνεται στα στοιχεία μεταπτώσεως, κυρίως Cu και Zn, τα οποία είναι γνωστό ότι έχουν σημαντική βιολογική δράση. Τα στοιχεία αυτά υπάρχουν ως φυσικά συστατικά πολλών περιβαλλοντικών και βιολογικών υποστρωμάτων και θεωρούνται ως απαραίτητα ιχνοστοιχεία αλλά και ως τοξικά μέταλλα για τους οργανισμούς ανάλογα με τα επίπεδα των συγκεντρώσεων τους (1). Καθώς το όριο διάκρισης μεταξύ τοξικής και απαραίτητης συγκέντρωσης είναι ισχνό και εύκολο να παραβιαστεί, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στα στοιχεία αυτά και τις πιθανές τοξικολογικές τους επιδράσεις τα τελευταία κυρίως χρόνια (2).

Υπό την έννοια αυτή η βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση τους στα φυσικά νερά είναι και αυτή που επικεντρώνει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Όπως προαναφέρθηκε και στο 1° κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους η βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση σχετίζεται άμεσα με την διαλυτή και όχι με την ολική συγκέντρωση. Υπό την έννοια αυτή παρουσιάζονται δυο νέες αναλυτικές μεθοδολογίες για τον προσδιορισμό του διαλυτού κλάσματος του Zn και του Cu σε φυσικά νερά. Η εφαρμογή των μεθόδων επικεντρώνεται στα δυο αυτά στοιχεία ξεχωριστά χωρίς όμως, από αναλυτικής άποψης, να μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα χρήσης και για άλλα ιχνοστοιχεία.

Η προσπάθεια έλεγχου των επιπέδων των συγκεντρώσεων των μετάλλων αυτών σε φυσικές υδάτινες μάζες κατέστησε σαφή την ανάγκη για πολυστοιχειακή ανάλυση καθώς πληθώρα μετάλλων εισρέουν σε αυτές από φυσικές και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ανθρωπογενείς πηγές. Για τον λόγο αυτό αναπτύχθηκε μια πολυστοιχειακή μεθοδολογία ανάλυσης βασισμένη στο σημείο νεφέλωσης για την ταυτόχρονη εκχύλιση και προσυγκέντρωση 6 μεταλλικών ιχνοστοιχείων. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε λόγω κυρίως της ανάγκης για ταχύτητα στην ανάλυση αλλά και λόγο της απαίτησης για ταυτόχρονη ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων, σε αντίθεση με τις δυο αρχικές που αποσκοπούν καθαρά στον προσδιορισμό των δυο σημαντικότερων στοιχείων μεταπτώσεως. Λόγω της πολυδιάστατης εφαρμογής της, η μέθοδος αξιολογήθηκε σε σύγκριση με άλλη μέθοδο προσυγκέντρωσης αλλά και προσδιορισμού πριν την εφαρμογή της σε φυσικά νερά.

Στο τελευταίο κομμάτι του πειραματικού μέρους δίνεται μια άλλη διάσταση στην τύχη των στοιχείων μεταπτώσεως (αλλά και άλλων μεταλλικών ιόντων). Είναι γνωστό πως η σημαντικότερη πηγή μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον είναι τα απόβλητα και ιδιαίτερα τα αστικά λόγο της σημαντικής αστικοποίησης κυρίως κατά μήκος των υδάτινων μαζών. Παρόλα αυτά σήμερα είναι απαραίτητη η επεξεργασία των αποβλήτων πριν την διάθεση τους στο περιβάλλον και ως εκ τούτου τα στοιχεία αυτά συσσωρεύονται σε μεγάλο βαθμό στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων. Το πιο ενδιαφέρον είναι ίσως το γεγονός ότι ο Cu και ο Zn παρουσιάζουν τα υψηλότερα επίπεδα τοξικότητας κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με βιολογικά μέσα (3). Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δυο αυτά μέταλλα παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα άλλα μέταλλα γίνεται σαφές πως η μελέτη τους στην επεξεργασία των αποβλήτων είναι ιδιαίτερης σημασίας. Ιδιαίτερα μάλιστα όταν οι μονάδες επεξεργασίας κάνουν χρήση μεθόδων απομάκρυνσης των θρεπτικών αλάτων καθώς είναι πια αναγνωρισμένο πως η τοξικότητα των μετάλλων είναι πιο μεγάλη στα αναερόβια και ανοξικά βακτήρια που χρησιμοποιούνται για τον λόγο αυτό (4).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Κατά την επεξεργασία των αποβλήτων το μοναδικό στάδιο που δεν συμπεριλαμβάνει την χρήση βιολογικών μέσων είναι αυτό της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Καθότι και το στάδιο αυτό προηγείται της βιολογικής επεξεργασίας παίζει καθοριστικό ρόλο στην κατανομή των μετάλλων ανάμεσα στην διαλυτή και σωματιδιακή τους μορφή (5). Παράλληλα, παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα για την περαιτέρω επεξεργασία (6,7) ενώ πολλές μελέτες έχουν αναφερθεί στην συσχέτιση της απόδοσης λειτουργίας της πρωτοβάθμιας καθίζησης και της μονάδας στο σύνολο της (7,8). Παρομοίως και για τα μέταλλα, η πρωτοβάθμια καθίζηση θεωρείται ως η σημαντικότερη διεργασία απομάκρυνσης (9), επηρεάζοντας την απόδοση όλης της μονάδας, αλλά και ο μοναδικός τρόπος προστασίας των βιολογικών σταδίων από υψηλά φορτία μετάλλων μέσω λήψης κατάλληλων προστατευτικών μέτρων. Για να γίνει όμως αυτό είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την συγκέντρωση των μετάλλων στην εκροή πολύ πριν αυτή εμφανιστεί ώστε να μπορούν να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα αν αυτό κριθεί αναγκαίο ώστε να προστατευτεί τόσο η περαιτέρω λειτουργία της μονάδας όσο και η ποιότητα της τελικής εκροής. Ο μόνος τρόπος να γίνει αυτό είναι μέσο της μαθηματικής προσομοίωσης της τύχης των μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση δίνοντας έτσι ένα χρονικό πλεονέκτημα τουλάχιστον 2-3 ωρών στους χειριστές των εγκαταστάσεων.

Υπό την έννοια αυτή στο τελευταίο κομμάτι του πειραματικού μέρους περιγράφεται μια μέθοδος προσομοίωσης της συμπεριφοράς των μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση, με έμφαση στον Cu και Zn. Η μέθοδος (μοντέλο) που προτείνεται εφαρμόζεται και αξιολογείται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Ιωαννίνων και πιστοποιείται μέσω της εφαρμογής της και σε άλλες μονάδες του εξωτερικού καταδεικνύοντας με τον τρόπο αυτό την ευρύτερη εφαρμοσιμότητα της αλλά και την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων της.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παράλληλα πραγματοποιείται συγκριτική εφαρμογή με προϋπάρχοντα μαθηματικά μοντέλα ώστε να δειχθούν τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα έναντι των παλιότερων μεθόδων προσομοίωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Reilly, C., Metal Contamination of food, Applied Science Publishers LTD, London, 1980.
2. Clearwater, S., Metals in the aquatic food web: Bioavailability and toxicity to fish. Fact sheet on environmental risk assessment. ICMM, 2002
3. Madoni, P., Davoli, D., Gugliemi, L., Wat. Res., 33(10), 2459-2464, 1999
4. Blum, D.J., Speece, R.E., Wat. Sci. Technol., 25(3), 23-31, 1992
5. Stantarsiero, A., Veschetti, E., Donati, G., Ottaviani, M., Microchem. J., 59, 219-227, 1998.
6. Paraskevas, P.A., Kolokithas, G., Lekkas, T.D., Environ. Technol., 14, 1037-1046, 1993.
7. Lessard, P., Beck, M.B., J. Environ. Eng. (ASCE), 114, 753-769, 1988.
8. Gernaey, K., Vanrolleghem, P.A., Lessard, P., Water. Sci. Technol., 43, 73-81, 2001.
9. Rossin, A.C., Sterritt, R.M, Lester, J.N., Wat. Air Soil Poll., 19, 105-120, 1983.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Κατασκευή Χημικά Τροποποιημένων Πολυμερικών Μεμβρανών με 1-(2-Πυριδυλάζο)-2-Ναφθόλη για την Προσυγκέντρωση και Προσδιορισμό Ιχνών Ψευδαργύρου Με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.

1.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός μεταλλικών ιχνοστοιχείων λαμβάνει σήμερα ιδιαίτερη σημασία λόγω των σημαντικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων τους. Ο άμεσος προσδιορισμός ιχνών μετάλλων σε διάφορα δείγματα συνήθως απαιτεί την προσυγκέντρωση τους έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση τους να μεταπέσει εντός του δυναμικού εύρους απόκρισης του ανιχνευτή και παράλληλα να αρθούν προβλήματα που δημιουργούνται από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος, τα οποία δεν μπορούν να παρακαμφθούν από την μετρητική διάταξη. Για τον λόγο αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί συμβατικές τεχνικές διαχωρισμού και προσυγκέντρωσης όπως υγρή-υγρή εκχύλιση, συγκαταβύθιση, απόσταξη, ιονανταλλαγή, προσροφητικές στήλες κλπ. για την εκλεκτική ή πολυ-στοιχειακή εκχύλιση σχεδόν όλων των μετάλλων από τα αρχικά τους υποστρώματα (δείγματα) (1-4).

Για πολλά χρόνια, η εκχύλιση σε οργανικό διαλύτη (Υγρή-Υγρή Εκχύλιση, ΥΥΕ) ήταν η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος και μεγάλος αριθμός μελετών

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

έχουν παρουσιασθεί για τον προσδιορισμό και την ειδοταυτοποίηση διαφόρων μεταλλικών στοιχείων σε διάφορα δείγματα (5-7). Το τυπικό πρόβλημα των μεθόδων εκχύλισης σε οργανικό διαλύτη ήταν ο μεγάλος όγκος δείγματος και οργανικού διαλύτη που απαιτούνταν για την επίτευξη ικανοποιητικής προσυγκέντρωσης. Για το λόγω αυτό η μελέτη των Delves et. al. (8) χαρακτηρίζεται ως πρωτοποριακή καθότι κατάφεραν να εκχυλίσουν και να προσδιορίσουν 11 μεταλλικά στοιχεία με διαδοχική εκλεκτική εκχύλιση από 1 ml όγκου δείγματος.

Η ανάγκη για απλούστερες και ασφαλέστερες μεθόδους για τον προσδιορισμό μεταλλικών ιχνοστοιχείων έδωσε το έναυσμα για την ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων οι οποίες θα ελαχιστοποιούσαν την χρήση οργανικών διαλυτών. Τεχνικές όπως η συγκαταβύθιση, ιονανταλλαγή (1-4) και πιο πρόσφατα η εκχύλιση σημείου νεφέλωσης (cloud point) (9-11) έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε μεγάλη πληθώρα μεταλλικών ειδών. Το βασικό πρόβλημα των τεχνικών αυτών είναι η έλλειψη αυτοματισμών, με αποτέλεσμα το αυξημένο χρόνο ανάλυσης και τον μεγάλο αριθμό σταδίων εκχύλισης που συμπεριλαμβάνει. Η εκχύλιση σημείου νεφέλωσης αν και πολύ απλή στην εφαρμογή και επιτρέπει την μαζική ανάλυση πολλών δειγμάτων εξαρτάται γενικά από την ικανότητα του αναλυτή (11).

Για να διασφαλιστεί η απόδοση της ανάλυσης ειδικά για την ανάλυση πολλών δειγμάτων σε εφαρμογές ρουτίνας, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές διαχωρισμού και προσυγκέντρωσης σε ροή (on-line) (12-14). Οι τεχνικές αυτές αντιμετωπίζουν τα περισσότερα από τα προβλήματα των συμβατικών μεθόδων και δίνουν την δυνατότητα για τον προσδιορισμό μεγάλης ποικιλίας μεταλλικών στοιχείων (και των ειδών τους) μέσω πλήρως αυτοματοποιημένων διατάξεων (13-16). Εντούτοις, πάσχουν από χαμηλή επαναληπτικότητα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εναλλακτικά, απλές, γρήγορες και ακριβής μέθοδοι προσυγκέντρωσης οι οποίες παρακάμπτουν τα ανωτέρω προβλήματα λαμβάνουν σήμερα ιδιαίτερη προσοχή με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται αρκετή ερευνητική δραστηριότατα προς την κατεύθυνση αυτή (17-18). Πρόσφατα, προτάθηκαν μεμβράνες διαλυτές σε διαλύτες για την προσυγκέντρωση μετάλλων μετά από συμπλοκοποίηση με κατάλληλα συμπλεκτικά αντιδραστήρια ικανά να δεσμεύσουν είδη με αντίθετο φορτίο και στη συνέχεια να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες αυτές με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (17). Έχουν επίσης περιγραφεί πολυμερή εμβολιασμένα με κυτταρίνη τα οποία μπορούν να προσροφούν ιόντα από υδατικά και μη-υδατικά διαλύματα μέσω συντονισμένης συμπλοκοποίησης των μεταλλικών ιόντων με καρβονυλικό οξυγόνο και ιοντικών δεσμών (18).

Στην μελέτη αυτή, παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος για την εκχύλιση και προσυγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, η προτεινόμενη μέθοδος βασίζεται στην άμεση συμπλοκοποίηση του ψευδαργύρου με 1-(2-Πυριδυλαζο)-2-Ναφθολιο (PAN) το οποίο έχει προηγουμένως έχει ακινητοποιηθεί σε μεμβράνη οξικής κυτταρίνης. Η αντίδραση ανάμεσα στον ψευδάργυρο και το PAN είναι καλά μελετημένη (19) και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό του ψευδαργύρου σε πραγματικά δείγματα (9). Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες μελετήθηκαν σε σύγκριση με πρότυπο διάλυμα με την ίδια σύσταση υποστρώματος με σκοπό να διερευνηθεί η δυνατότητα μεγιστοποίησης της ικανότητας εκχύλισης με την μικρότερη δυνατή κατεργασία του δείγματος και με λιγότερα στάδια ανάλυσης. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες επιτεύχθηκε 100 φορές προσυγκέντρωση. Τα εκχυλίσματα που λαμβάνονταν στο τελευταίο στάδιο της μεθόδου αναλύονταν με ΦΑΑ επιτυγχάνοντας όρια ανίχνευσης παρόμοια με αυτόν του ηλεκτροθερμικού φούρνου γραφίτη χωρίς προσυγκέντρωση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1.2 Πειραματικό Μέρος

1.2.1 Υλικά

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας. Τα διαλύματα εργασίας του ψευδαργύρου παρασκευάστηκαν απο αραίωση προτύπων διαλυμάτων (BDH, UK) 1000 mg/l. Διαλύματα των κατιόντων και ανιόντων, που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των παρεμποδίσεων, παρασκευάστηκαν με διάλυση κατάλληλων ποσοτήτων των αντίστοιχων αλάτων σε διπλά απεσταγμένο νερό. Οξική κυτταρίνη (περίπου 40% acetyl) και οξικό πολυβινύλιο (PVA, MW, 167000 Da) αποκτήθηκαν από την Sigma (St. Louis MO. USA) και Aldrich (Gollingham, Germany), αντίστοιχα. Το πολυβυνιλοχλωρίδιο (PVC, υψηλού μοριακού βάρους) και dioctylphalate (DOP) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της εταιρίας Aldrich.

1.2.2 Παρασκευή των χημικά τροποποιημένων μεμβρανών με PAN

Οι χημικά τροποποιημένες μεμβράνες οξικής κυτταρίνης με PAN (αναφερόμενες ως CA-PAN καθεξής) παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο σύμφωνα με προηγούμενο πρωτόκολλο (20) διαλυτοποιώντας 3,996 γρ οξικής κυτταρίνης και 4 mg PVA σε μίγμα 60 ml ακετόνης και 40 ml κυκλοεξανόνης. Ακολούθως, 10 ml από το πολυμερικό διάλυμα αναμίχθηκαν με ίσο όγκο ακετονικού διαλύματος PAN (2-16 mM). Το μίγμα ομογενοποιήθηκε καλά σε Vortex. Οι τελικές συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 1-8 mM PAN σε 2% διάλυμα οξικής κυτταρίνης. Τα φιλμς CA-PAN παρασκευάστηκαν μετά από εξάτμιση 12 ml του μίγματος σε τριβλίο Πετρί (διαμέτρου 110 mm). Το πάχος των μεμβρανών ήταν περίπου 20 μm (20). Η εξαγωγή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

του φιλμ (διαμέτρου 110 mm) έγινε με εμβάπτιση του σε απεσταγμένο νερό και ο τεμαχισμός του σε κομμάτια διαμέτρου 6mm έγινε με τη χρήση διακορευτήρα. Πριν τη χρήση τους οι μεμβράνες αφέθηκαν για μια νύχτα σε απεσταγμένο νερό ώστε να αφαιρεθεί η μη δεσμευμένη ένωση (PAN) και αφέθηκε να στεγνώσει στον αέρα. Όταν δεν χρησιμοποιούνταν οι μεμβράνες αποθηκεύονταν σφραγισμένες στους 4°C. Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης οι μεμβράνες ήταν σταθερές για περισσότερο από 6 μήνες.

1.2.3 Οργανολογία – Αναλυτικές Διατάξεις

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη ΦΑΑ GBC 902 (GBC, Victoria, Αυστραλία) με λάμπες κοίλης καθόδου Photron που λειτουργούσαν στα 5μΑ και σε μήκος κύματος 213,9 nm. Για την ατομοποίηση με καύσιμο μίγμα ακετυλένιου-αέρα χρησιμοποιήθηκε ένας ρυθμιζόμενος τριχοειδής εκνεφωτής. Διόρθωση υποβάθρου (με χρήση δευτερίου) και λειτουργία με ακτίνα αναφοράς ήταν απαραίτητη λόγω της πολυπλοκότητας του δείγματος, το οποίο εκτός από το προς ανάλυση στοιχείο περιείχε και υπολείμματα κυτταρίνης και συμπλεκτικού αντιδραστηρίου με αποτέλεσμα την μείωση του σήματος λόγω ατελούς ατομοποίησης. Για το λόγο εξάλλου αυτό η βελτιστοποίηση των συνθηκών της φλόγας έγινε με πρότυπο διάλυμα Zn (II) περίπου της ίδιας σύστασης με τα υπό ανάλυση εκχυλίσματα. Τα παραγόμενα αναλυτικά σήματα (ύψος κορυφής) καταγράφονταν ανά χρονικά διαστήματα του 1 δευτερολέπτου ως απορρόφηση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1.2.4 Πειραματική Πορεία

Σε φιαλίδιο που περιέχει δείγμα 50 mL γίνεται ρύθμιση του pH στην τιμή 3-4 με προσθήκη αραιού HCl (ή NaOH). Ένα κομμάτι της μεμβράνης CA-PAN προστίθεται στο δείγμα το οποίο τοποθετείται σε ανακινούμενο υδατόλουτρο και ανακινείται σχετικά ισχυρά για περίπου 30 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια η μεμβράνη αφαιρείται από το φιαλίδιο και το υπολειμματικό νερό στην επιφάνεια της αφαιρείται με λεπτό απορροφητικό χαρτί (Whatman No. 105). Το σύμπλοκο του μετάλλου με το PAN απομακρύνθηκε με έκπλυση από την επιφάνεια της μεμβράνης με την εφαρμογή 500 μl μεθανολικού διαλύματος HNO_3 1 mole/L για περίπου 5 λεπτά μέχρι αποχρωματισμού της μεμβράνης. Το μεθανολικό αυτό εκχύλισμα είναι το δείγμα που μετρείται ακολούθως στην ΦΑΑ.

1.2.5 Πραγματικά δείγματα

Δείγματα αποβλήτων και φυσικών νερών ελήφθήσαν από την περιοχή της Ηπείρου (Μονάδα Επεξεργασίας Αποβλήτων πόλης Ιωαννίνων, Ποταμός Λούρος, Λιμάνι Πρέβεζας και Λίμνη Παμβώτιδα). Η συλλογή τους έγινε σε υάλινα μπουκάλια (καθαρισμένα με αραιό HNO_3) και οξινίστηκαν με HNO_3. Τα πειράματα ανάκτησης πραγματοποιήθηκαν στα ίδια δείγματα με προσθήκη γνωστής ποσότητας Zn (II) ώστε να προσομοιωθούν οι πραγματικές συνθήκες.

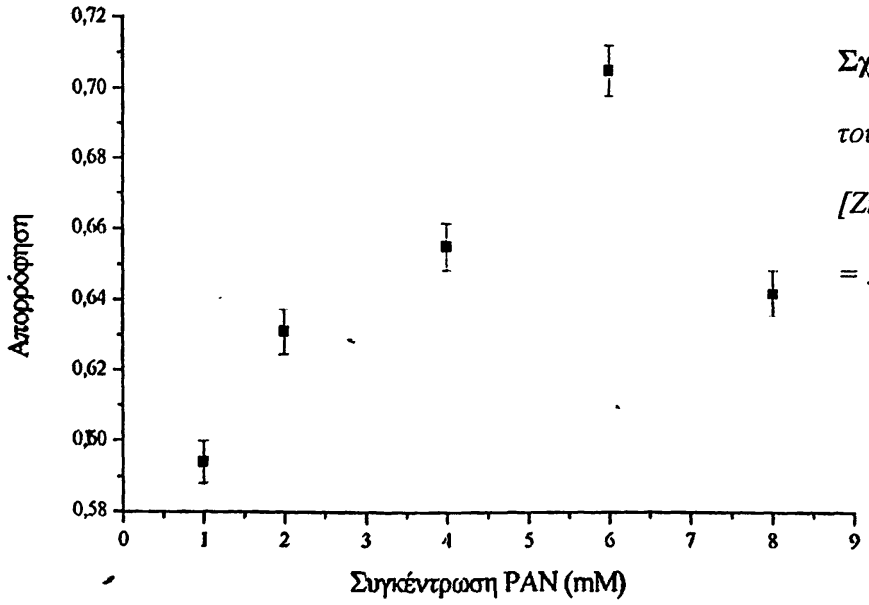
Το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς IMEP-9 (οξινισμένο ποτάμιο νερό) το οποίο αποκτήθηκε από το Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Belgium) αναλύθηκε για την περιεκτικότητα του σε Zn (II) για την διαπίστευση της ακρίβειας της μεθόδου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Πρωτίστως, μελετήθηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν την προτεινόμενη πορεία προσυγκέντρωσης για την βελτιστοποίηση της εκχύλισης και τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται ακολούθως. Οι τιμές της απορρόφησης εκφράζονται σαν ποσοστό σε σχέση με πρότυπο διάλυμα Zn (II) 2 mg/L του ίδιου υποστρώματος. Το πρότυπο αυτό διάλυμα παρασκευάστηκε διαλύοντας μια μεμβράνη CA-PAN σε 500 μl του διαλύματος του μετάλλου παρασκευασμένο σε μεθανόλη-HNO_3. «Τυφλά» δείγματα παρασκευάστηκαν σε μεθανόλη HNO_3 απουσία μετάλλου. Η καμπύλη αναφοράς έγινε χρησιμοποιώντας πρότυπα υδατικά διαλύματα Zn (II) συγκεντρώσεως 2-30 μg/L.

Όλα τα πειράματα βελτιστοποίησης έγιναν με πρότυπα διαλύματα Zn (II) συγκεντρώσεως 20 μg/l. Η επίδραση της συγκέντρωσης του ακινητοποιημένου συμπλεκτικού αντιδραστηρίου στο αναλυτικό σήμα ήταν η πρώτη παράμετρος που αξιολογήθηκε για τον προσδιορισμό του Zn (II) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1. Όπως είναι φανερό ο μέγιστος συντελεστής εμπλουτισμού ελήφθησε σε συγκέντρωση 6 mM PAN.

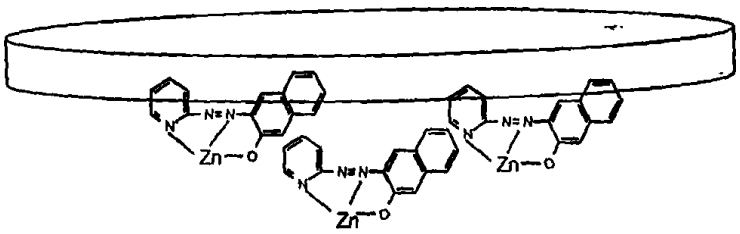


Σχήμα 1.1. *Επίδραση της συγκέντρωσης του ΠΑΝ στην εκχύλιση του Zn (II). [Zn]=20 μg/L, pH=4, Χρόνος ανάμιξης = 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε χαμηλότερη απόδοση εκχύλισης κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην δημιουργία ετερογένειας στην επιφάνεια της μεμβράνης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις συμπλεκτικού αντιδραστηρίου. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 6mM παρατηρήθηκε μεταφορά του ακινητοποιημένου αντιδραστηρίου στο διάλυμα, καταδεικνύοντας με τον τρόπο αυτό και την μέγιστη φέρουσα ικανότητα της μεμβράνης για τον εγκλωβισμό του PAN. Ως αποτέλεσμα της ισχυρης ανάδευσης που εφαρμόζονταν, με σκοπό την ομοιόμορφη έκθεση της μεμβράνης στο διάλυμα, ένα ποσοστό του αντιδραστηρίου, που δεν είχε ακινητοποιηθεί χημικά, αλλά είχε προσροφηθεί μέσω φυσικής προσρόφησης στην επιφάνεια της μεμβράνης, εκπλένονταν στο διάλυμα. Ένα μέρος του μετάλλου συμπλέκονταν στη συνέχεια με το PAN χαμηλώνοντας έτσι την ικανότητα εκχύλισης και μειώνοντας σημαντικά την επαναληπτικότητα της μεθόδου.

Ο πιθανός μηχανισμός συμπλοκοποίησης του μετάλλου στην τροποποιημένη μεμβράνη παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 1.2. Ενδεχομένως, το PAN εγκλωβίζεται στη μεμβράνη με τους φαινολικούς του δακτυλίους αφήνοντας τις υδρόφιλες ομάδες του (οξυγόνο και άζωτα) διαθέσιμες για συμπλοκοποίηση μέσω σχηματισμού ενός ή και δυο σφαιρών συντονισμού προς τον σχηματισμό των αντίστοιχων σταθερών πενταμελών δακτυλίων (21).

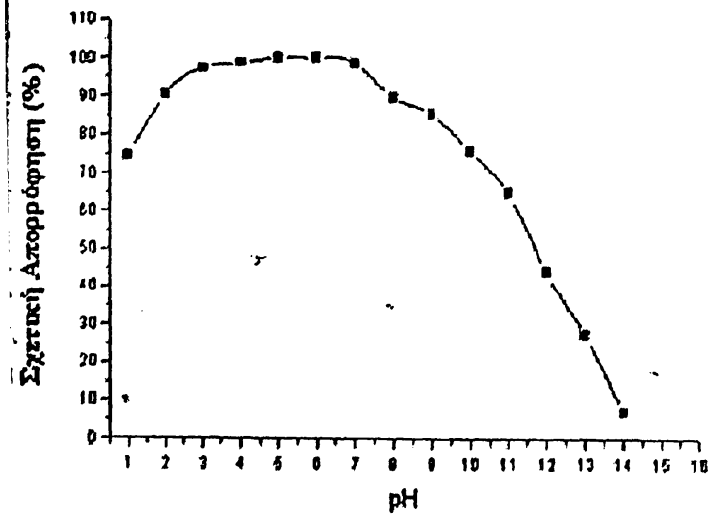


Σχήμα 1.2. *Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού αντίδρασης.*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μετά την σύμπλεξη του με το PAN, το μέταλλο διατηρείται στην επιφάνεια της μεμβράνης λόγω των υδρόφοβων ιδιοτήτων του και δεν μεταφέρεται στο διάλυμα παρά μόνο αν χρησιμοποιηθεί κάποιος οργανικός διαλύτης, στον οποίο είναι διαλυτά τόσο το PAN όσο και το μεταλλοσύμπλοκο του. Για τον λόγο αυτό είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν αδιάλυτα στο νερό συμπλεκτικά αντιδραστήρια, τα οποία δίνουν και αδιάλυτα στο νερό σύμπλοκα με μέταλλα. Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι και η μεμβράνη θα πρέπει να είναι αυστηρά αδιάλυτη στο νερό καθώς και στο μέσο εκχύλισης, σε αντίθεση με το σύμπλοκο του μετάλλου το οποίο και θα πρέπει να είναι ευρέως διαλυτό σ'αυτό. Διαφορετικά, η μεμβράνη θα διαλυθεί στην υδατική φάση κατά τον εμβαπτισμό της σε αυτή ενώ και η αυξημένη διαλυτότητα στο μέσο εκχύλισης είναι δυνατό να δημιουργήσει προβλήματα κατά την μέτρηση, όπως θα συζητηθεί και παρακάτω λεπτομερώς.

Ακολούθως μελετήθηκε η επίδραση του pH του διαλύματος-δείγματος. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.3 δείχνουν ότι ο ψευδάργυρος εκχειλίζεται ικανοποιητικά σε μια ευρεία περιοχή pH από 2-8. Σε χαμηλότερες τιμές η ποιότητα των αποτελεσμάτων ήταν αλλοιωμένη λόγω καταστροφής της μεμβράνης αλλά και του συμπλόκου PAN-Zn.

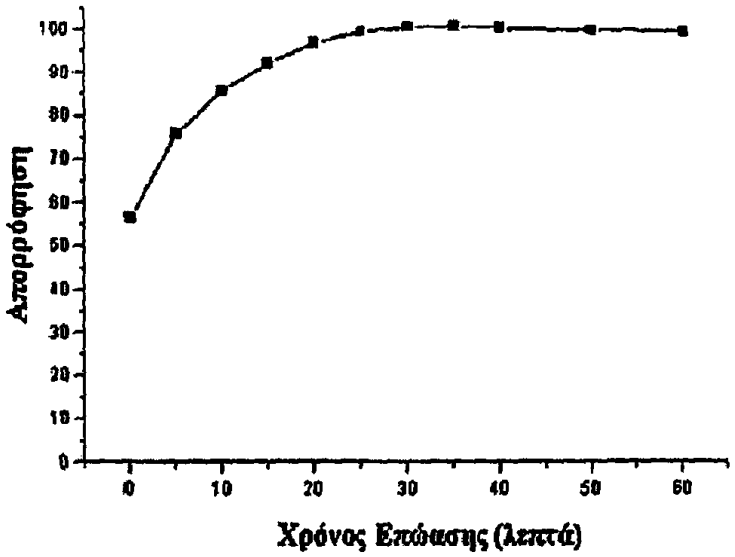


Σχήμα 1.3. *Επίδραση του pH στην εκχύλιση του Zn (II) σε σχέση με πρότυπο διάλυμα που δίνει την ίδια τιμή απορρόφησης με αυτή μετά την προσυγκέντρωση. [Zn]=20 μg/L, Χρόνος ανάμιξης = 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και σε αλκαλικό περιβάλλον εργασίας (pH > 9,5) λόγω υδρόλυσης της επιφάνειας της μεμβράνης (20). Και στις δυο αυτές ακραίες περιπτώσεις, απόδειξη για την αποτυχία της μεθόδου ήταν και η μεταφορά του PAN στο διάλυμα που σηματοδοτούνταν από ελαφρύ χρωματισμό του διαλύματος.

Στη συνέχεια μελετήθηκε ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη συμπλοκοποίηση του Zn (II). Στο Σχήμα 1.4 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου ανάδευσης στο αναλυτικό σήμα (εκφρασμένο ως ποσοστό). Όπως φαίνεται, χρόνος επώασης (ανάδευσης) ίσος με 30 λεπτά είναι επαρκής για την ολοκλήρωση της συμπλοκοποίησης και της εκχύλισης του Zn (II). Μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής δεν βελτιώνουν την απόδοση της προσυγκέντρωσης ενώ χαμηλότεροι χρόνοι είναι ανεπαρκείς λόγω μερικής συμπλοκοποίησης.



Σχήμα 1.4. *Επίδραση του χρόνου επώασης (ανάδευσης) στην εκχύλιση του Zn (II) σε σχέση με πρότυπο διάλυμα που δίνει την ίδια τιμή απορρόφησης με αυτή μετά την προσυγκέντρωση. [Zn]=20 μg/L, Χρόνος ανάμιξης = 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.*

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η ποσοτική έκπλυση του συμπλόκου του μετάλλου με όξινο μεθανολικό διάλυμα (500 μl από διάλυμα το οποίο περιέχει 3 ml πυκνό HNO_3 σε 50 ml μεθανόλης), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την διαλυτοποίηση του συμπλόκου από την επιφάνεια της μεμβράνης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη υπολειμματικών ποσοτήτων νερού στην επιφάνεια. της μεμβράνης προκαλεί σημαντική μείωση του μετρούμενου σήματος. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων εντός του πειραματικού σφάλματος είναι εφικτή μόνο με την αφαίρεση του εναπομείναντος νερού από την επιφάνεια της μεμβράνης με λεπτό απορροφητικό χαρτί ή με ξήρανση στον αέρα, ώστε να εξασφαλιστεί η ποσοτική εκχύλιση του συμπλόκου.

Επιπλέον, η πλήρης διαλυτοποίηση της μεμβράνης είναι ανεπιθύμητη καθότι βρέθηκε ότι προκαλεί σημαντικές παρεμποδίσεις κατά την μέτρηση με ΦΑΑ, λόγω του υψηλού μοριακού βάρους και της οργανικής σύστασης του υλικού της μεμβράνης. Είναι πιθανό ότι η θερμοκρασία της φλόγας δεν ήταν αρκετή για να διασφαλίσει την πλήρη ατομοποίηση του υλικού της μεμβράνης με αποτέλεσμα την εμφάνιση σημαντικών παρεμποδίσεων (22). Για τον λόγο αυτό θέρμανση ή παραμονή σε λουτρό υπερήχων μείωνε σημαντικά το μετρούμενο σήμα λόγω παρατεταμένης διάλυσης της μεμβράνης. Αντίθετα, απλή έκθεση της για περίπου 5 λεπτά εντός του διαλύτη εκχύλισης ήταν αρκετή για τον πλήρη αποχρωματισμό του πολυμερικού υλικού. Παρόλα αυτά όμως, η ακτινοβολίας μήκους κύματος αναφοράς και διόρθωση υποβάθρου κατά την ανάλυση ήταν απαραίτητη για την άρση των όποιων χημικών παρεμποδίσεων προκαλούσαν υπολείμματα του πολυμερικού υλικού τα οποία αναπόφευκτα εκχειλίζονταν μαζί με το σύμπλοκο του μετάλλου από την επιφάνεια της μεμβράνης.

Πέραν του υποστρώματος της οξικής κυτταρίνης εξετάστηκε η δυνατότητα χρήσης ενός διαφορετικού πολυμερικού υλικού στην προτεινόμενη μέθοδο εκχύλισης. Για τον λόγο αυτό παρασκευάστηκε μια μεμβράνη από PVC σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφηκε προηγουμένως. Υπό τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες 6 όμοια υδατικά διαλύματα εκχυλίστηκαν και με τις δυο μεμβράνες (τρία

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δείγματα με κάθε μεμβράνη) και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν και πάλι σε σχέση με πρότυπο διάλυμα της ίδιας σύστασης. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έδειξαν ότι η μεμβράνη PVC εκχύλισε την μισή ποσότητα του Zn (II) σε σχέση με την μεμβράνη οξικής κυτταρίνης που παρουσίασε εκχύλιση μεγαλύτερη του 98% και στα τρία διαλύματα που εξετάστηκαν.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η συμπεριφορά του κάθε πολυμερικού υλικού εξαρτάται σημαντικά από τον τρόπο παρασκευής του (εξάτμιση διαλύτη, ηλεκτροπολυμερισμός, επικάλυψη) καθώς και από διάφορες παραμέτρους που αφορούν την φύση και τη συγκέντρωση του πλαστικοποιητή και των διαλυτών. Οι παράμετροι αυτοί παίζουν σημαντικό ρόλο στο πάχος και το πορώδες των μεμβρανών, τα οποία είναι και τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των πολυμερικών φιλμ, καθότι καθορίζουν την ικανότητα εγκλωβισμού μιας ένωσης, τη διάχυση των διαφόρων ειδών από το διάλυμα προς τις «οπές» (Pin-holes) της μεμβράνης κλπ. Για τους λόγους αυτούς οι παρατηρήσεις που αναφέρονται εδώ αφορούν τις συγκεκριμένες μεμβράνες και δεν μπορούν να γενικευτούν για άλλα είδη μεμβρανών. Το γεγονός αυτό όμως δίνει τη δυνατότητα για περαιτέρω έρευνα και μελέτη πάνω στην συμπεριφορά των μεμβρανών οξικής κυτταρίνης και PVC οι οποίες παρασκευάζονται με διαφορετικά πρωτόκολλα.

I. 5 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Οι καμπύλες αναφοράς κατασκευάστηκαν προσυγκεντρώνοντας 50 ml προτύπων διαλυμάτων με μεμβράνες οξικής κυτταρίνης που έφεραν 6 mM PAN. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου. Υπό τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες οι καμπύλες αναφοράς ήταν ευθύγραμμές μέχρι τα 30μg/l με συντελεστή προσυγκέντρωσης 100. Σε σύγκριση με άλλες μελέτες, όπου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

γίνεται χρήση μεθόδων προσυγκέντρωσης (10,15,17), ο συντελεστής προσυγκέντρωσης (αναλογία τελικής προς αρχική συγκέντρωση) που επιτεύχθηκε μπορεί να χαρακτηριστεί ως ικανοποιητικός. Τέλος τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης ήταν αρκετά χαμηλά. Περαιτέρω βελτίωση τους είναι εφικτή χρησιμοποιώντας μικρότερο όγκο εκλουστικού διαλύματος.

Πίνακας 1.1. *Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου.*

Παράμετρος	
Αναλογία Όγκου Φάσης	0,01
Συντελεστής Προσυγκέντρωσης	100
Συντελεστής Εκχύλισης	~1
Όριο ανίχνευσης (μg l^{-1})	0,7
Σχετική Τυπική Απόκλιση (%) (n=5, 20 μg l^{-1})	1,8
Εξίσωση Συμμεταβολής	$A= 0,042 + 0,021\ C_{Zn(II)}$
Συντελεστής Συσχέτισης (r)	0,997

Για την επιβεβαίωση της ποσοτικής εκχύλισης του Zn (II) από το διάλυμα, πέραν της σύγκρισης των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και στο εναπομείναν διάλυμα μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας εκχύλισης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτροθερμικό φούρνο γραφίτη λόγω των πολύ χαμηλών ορίων ανίχνευσης. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν πως, υπό τις βέλτιστες συνθήκες και εντός του εύρους της καμπύλης αναφοράς, τα υπολείμματα Zn (II) στο διάλυμα μετά την εκχύλιση είναι αμελητέα.

Οι συνθήκες λειτουργίας της διάταξης του ηλεκτροθερμικού φούρνου γραφίτη που εφαρμόστηκαν κατά την μέτρηση του υπολειμματικού Zn (II) παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (23).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 1.2. *Συνθήκες λειτουργίας ηλεκτροθερμικού φούρνου γραφίτη για τον προσδιορισμό του υπολειμματικού Zn (II) μετά την προτεινόμενη πορεία εκχύλισης.*

Βήμα	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (sec)	Ροή N_2 (ml/λεπτό)
Έγχυση	20	-	300
Τεφροποίηση / Εξάτμιση	130	60	300
Καύση	600	40	300
Ατομοποίηση	1800	4	0
Καθαρισμός	2650	3	300

1.6 Παρεμποδίσεις

Όπως είναι γνωστό το PAN είναι ένα μη εκλεκτικό αντιδραστήριο και αντιδρά με πληθώρα μεταλλικών ιόντων. Στα φυσικά νερά και απόβλητα η συνύπαρξη πολλών μεταλλικών στοιχείων έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ανταγωνιστικού περιβάλλοντος μεταξύ των διαφόρων μετάλλων για το συμπλεκτικό αντιδραστήριο. Υπό την έννοια αυτή εξετάστηκε η επίδραση της συνύπαρξης διαφόρων μεταλλικών ιόντων στον προσδιορισμό του Zn (II). Διαφορετικές συγκεντρώσεις από τα πιθανώς παρεμποδίζοντα είδη προστέθηκαν σε πρότυπο διάλυμα Zn (II) 20 μg/l και τα σήματα συγκρίθηκαν με αυτό που μετρήθηκε από πρότυπο διάλυμα Zn (II) 20 μg/l. Τα μέταλλα που εξετάστηκαν επιλέχθηκαν με βάση την ικανότητα τους να αντιδρούν με το PAN αλλά και την συχνότητα εμφάνισης τους στα πραγματικά δείγματα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3. Το ασβέστιο παρόλο που δεν αντιδρά με το PAN συμπεριλήφθηκε στην μελέτη λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του στα φυσικά νερά. Ως παρεμποδίζον χαρακτηριζόταν ένα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στοιχείο το οποίο προκαλούσε απόκλιση μεγαλύτερη από 5% από αυτή των αντίστοιχων προτύπων διαλυμάτων χωρίς το παρεμποδίζον στοιχείο.

Πίνακας 1.3. *Επίδραση διαφόρων μεταλλικών στοιχείων στον προσδιορισμό του Zn (II).*

Ποσότητα μετάλλου που προστέθηκε (μg l^{-1})	Απορρόφηση [Μετάλλου + Zn(II)] / απορόφηση Zn(II) Συγκέντρωση Zn(II) = 20 μg l^{-1}								
	Cr(III)	Hg(II)	Co(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cu(II)	Fe(III)	Ca(II)	Cd(II)
20	1,01	0,99	1,00	1,00	1,01	0,98	1,02	0,99	0,99
100	0,98	0,98	0,91	0,90	0,99	0,93	0,97	0,99	0,97

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τα κατιόντα που μελετήθηκαν και σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τις συνήθεις στα φυσικά νερά δεν προκαλούν σημαντικές μεταβολές στην απόδοση της μεθόδου. Σε υψηλές γενικά συγκεντρώσεις όμως, βρέθηκε ότι μειώνουν το ποσοστό εκχύλισης του Zn (II) λόγω ανταγωνισμού για στο συμπλεκτικό αντιδραστήριο. Στις περιπτώσεις αυτές η προσθήκη μιας επιπλέον τροποποιημένης μεμβράνης παρείχε την απαραίτητη περίσσεια συμπλεκτικού αντιδραστηρίου για την ποσοτική εκχύλιση του Zn (II).

Εκτός από τα κατιόντα, μελετήθηκαν και διάφορα ανιόντα που συναντώνται στα φυσικά νερά για την επίδραση τους στο αναλυτικό σήμα. Τα φωσφορικά και η οργανική ύλη, ως χουμικά οξέα (5 mg/l), τα κιτρικά, τρυγικά, θειικά, οξαλικά, φθοριούχα (8 mg/l) και τα νιτρικά (20 mg/l) δεν είχαν καμία επίδραση στον προσδιορισμό του Zn (II). Σε γενικές γραμμές πάντως τα ανιόντα δεν αναμένεται να έχουν σημαντική επίδραση στην προτεινόμενη μέθοδο λόγω της περίσσειας του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου πάνω στην μεμβράνη. Σε επίπεδο μικρόκοσμου μάλιστα η τοπική περίσσεια του PAN μπορεί να είναι και τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη με αποτέλεσμα η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου με το μέταλλο να αυξάνεται δραματικά (20).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1.7 Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων

Δείγματα υγρών αποβλήτων, θαλασσινού νερού καθώς και ποτάμιου και λιμναίου νερού αναλύθηκαν για την περιεκτικότητα τους σε Zn (II). Πιθανές παρεμποδίσεις λόγω σύστασης υποστρώματος μελετήθηκαν με πειράματα προσθήκης γνωστής συγκέντρωσης σε Zn (II). Οι ανακτήσεις που ελήφθησαν κυμαίνονταν μεταξύ 97-102% καταδεικνύοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Πειράματα ανάκτησης από το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς IMEP-9 έδειξαν ότι η προτεινόμενη μέθοδος είναι ακριβής για τον προσδιορισμό του Zn (II) δίνοντας ανάκτηση ίση με 99%.

Πίνακας 1.4. *Προσδιορισμός Zn (II) σε πραγματικά δείγματα και αποτελέσματα ανακτήσεων. Η τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων κυμαίνεται από 0.1-0.3 μg l^{-1}*

Δείγμα[a]	Μετρήθηκε (μg/l Zn^{2+})	Προστέθηκε (μg/l Zn^{2+})	Βρέθηκε (μg/l Zn^{2+})	Ανάκτηση[b] (%)
Ποτάμιο νερό	8,0	5,0	13,0	100
		10,0	17,7	97
Λιμναίο νερό	10,0	5,0	14,9	98
		10,0	19,9	99
Θαλασσινό νερό	13,0	5,0	18,1	102
		10,0	22,8	98
Υγρά απόβλητα (1:10)	35,0	5,0	39,9	98
		10,0	45,1	101
IMEP-9	9,5		9,4	99

[a] Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν

[b] Υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις προδιαγραφές της IUPAC.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1.8 Συμπεράσματα

Υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες η προτεινόμενη μεθοδολογία δίνει την δυνατότητα προσυγκέντρωσης του Zn (II) μέχρι και 100 φορές σε ελάχιστα πειραματικά στάδια. Η μέθοδος προσφέρει την δυνατότητα προσδιορισμού ιχνών Zn (II) με ικανοποιητική ακρίβεια χωρίς πολύπλοκη και χρονοβόρα πειραματική πορεία. Σαν αναλυτική εφαρμογή προσδιορίστηκαν με επιτυχία ίχνη Zn (II) σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα. Παράλληλα δίνεται η δυνατότητα και για την ανάπτυξη άλλων μεθόδων που θα στοχεύουν είτε στην πολύ-στοιχειακή ανάλυση είτε στην ειδοταυτοποίηση μεταλλικών στοιχείων όχι μόνο με τεχνικές φασματοσκοπίας αλλά και με άλλες συμβατικές αναλυτικές τεχνικές (ποτενσιομετρία, κουλομετρία, χρωματογραφία κλπ).

1.9 Βιβλιογραφία

1. Q.Zhang, H. Minami, S. Inoue, I. Atuya, Anal. Chim Acta, 407 (2000) 147.

2. X. Fang, Z.Zhu, S. Zhang, S. Xu, L. Guo and L. Sun, Anal. Chim Acta, 217 (1988) 41.

3. S. Grennfield, T.M. Durnany, S. Kaya and J.F. Tyson, Analyst, 115 (1990) 531.

4. M. Soylak and L. Elci, Int. J. Environ. Anal. Chem, 66 (1997) 51.

5. M.S.Cresser, Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis, Butterwoths, London, 1978

6. J.A Dean, T.C. Rains (Eds.), Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Vol. 3, Marcel Dekker, Inc. New York, 1975

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

7. Second Annual Report on Carcinogens, U.S. Environmental Protection Agency, NTP 43-81, December 1981.

8. H.T. Delves, G. Shepherd and P. Vinter, Analyst, 96 (1971) 260.

9. Oliveros Cerrato, M.C., Jimenez de Blas, O., Pérez Pavón, J.L., and Moreno Cordero, B., J. Anal. At. Spectrom., 13 (1998) 547.

10. E.K. Paleologos, C.D. Stalikas, S.M. Tzouwara-Karayanni, G.A. Pilidis M.I. Karayannis, J.Anal.At.Spectrom., 15 (2000) 287.

11. D.L.Giokas, E.K. Paleologos, S.M. Tzouwara-Karayanni, M.I. Karayannis, J. Anal. At. Spectrom. 16 (2001) 521.

12. KW. Warnken, G.A. Gill, L-S. Wen, L.L.Griffin and P.H. Santschi, J. Anal. At. Spectrom., 14 (1999) 247.

13. Y-H. Sung, Z-S. Liu, S-D. Huang, J. Anal. At. Spectrom., 12 (1997) 841.

14. P. Ana Paula, G. Maria Fernada, M. Carlos E.S. and D.R. Boaventura F., J. Anal. At. Spectrom., 12 (1997) 563.

15. X-P Yan, M.J. Hendry and R. Kerrich, Anal. Chem., 72 (2000) 1879.

16. S.C. Nielsen and E.H. Hansen, Anal. Chim. Acta, 422 (2000) 47.

17. Y. Chen, C-M. Ding, T-Z Zhou and D-Y Qi, Fresenious J. Anal. Chem. 363 (1999) 119.

18. I.C. Eromosele and S.S. Bayero, Biores. Technol., 71 (2000) 279.

19. M. Meus and A. Rokosz, Pol. J. Chem. 54 (1980) 1841

20. A.B. Florou, M.I. Prodromidis, S.M. Tzouwara-Karayanni and M.I. Karayannis, Electroanalysis, 12 (2000) 361.

21. E.K.Paleologos, M.I.Prodromidis, D.L.Giokas, A.Ch. Pappas and M.I.Karyannis, Anal. Chim. Acta, 467 (2002) 205.

22. B. Welz, Atomic Absorption Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

23. C. Terrés-Martos, M. Navarro-Alarcón, F. Martin-Lagos, R. Giménez-Mārtinez, H. López-Garcia De La Serrana, M.C. López-Martinez, Water Res., 36 (2002) 1912

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Προσδιορισμός Χαλκού με Χρήση Μικτών Μικυλλιακών Συστημάτων και Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης μέσω Ειδοταυτοποίησης των Ιοντικών και Συμπλεγμένων μορφών του με Οργανική Ύλη σε Φυσικά Νερά και Απόβλητα

2.1 Εισαγωγή

Τα χουμικά και φουλβικά οξέα είναι τα κύρια συστατικά της διαλυτής οργανικής ύλης στο υδάτινο περιβάλλον και αποτελούν το 30-80% του διαλυτού οργανικού άνθρακα των φυσικών νερών (1). Είναι αναγνωρισμένο ότι οι ενώσεις αυτές λαμβάνουν μέρος σε ποικίλες αντιδράσεις με οργανικά και ανόργανα συστατικά των φυσικών υδάτων με αποτέλεσμα να επηρεάζουν την τύχη και την συμπεριφορά τους στο υδάτινο περιβάλλον (2). Μελέτες έδειξαν ότι η δέσμευση μεταλλικών ιόντων με χουμικά και φουλβικά οξέα καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την τοξικότητα τους, της βιοδιαθεσιμότητα τους αλλά και την μεταφορά τους στα νερά (3,4). Η τύχη των μεταλλικών ιόντων στα φυσικά νερά τυγχάνει ιδιαίτερου ενδιαφέροντος λόγω ακριβώς των ποικίλων και σημαντικών επιπτώσεων τους στα υδατικά οικοσυστήματα. Τα ελεύθερα μεταλλικά ιόντα, τα οποία θεωρούνται ότι αντιπροσωπεύουν το βιοδιαθέσιμο κλάσμα του μετάλλου αποτελούνται από τα ενυδατωμένα μεταλλικά κατιόντα του στοιχείου καθώς και από τα διαλυτά οργανικά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή ανόργανα σύμπλοκα του. Αντίθετα, τα σωματιδιακά δεσμευμένα μέταλλα έχουν πολύ περιορισμένη βιοδιαθεσιμότητα και συνεπώς και τοξικότητα στα φυσικά νερά λόγω της περιορισμένης δραστικότητας και κινητικότητας τους. Για το λόγο αυτό, η ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων σωματιδιακής οργανικής ύλης συμβάλλει στην ελάττωση της μεταφοράς και βιοσυσσώρευσης των μετάλλων, ενώ αντίθετα η ύπαρξη διαλυτής οργανικής ύλης (ως χουμικά ή φουλβικά οξέα) μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της διαλυτότητας και κινητικότητας τους (5).

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες πειραματικές μέθοδοι για τον διαχωρισμό μεταξύ των ελεύθερων και των οργανικά συμπλεγμένων μετάλλων. Τεχνικές όπως η βολταμετρία και τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων περιορίζονται στην ανάλυση συγκεκριμένων μετάλλων χωρίς να είναι δυνατή η χρήση τους σε σημαντικά στοιχεία όπως Fe^{3+} και Al^{3+} (6,7). Μειονέκτημα επίσης είναι και η μεταβολή της ισορροπίας μεταξύ των ελεύθερων και δεσμευμένων ιόντων λόγω της αρχικής προκατεργασίας που απαιτείται (6). Εναλλακτικές τεχνικές που αντιμετωπίζουν τα προβλήματα αυτά, όπως η διαπίδυση ισορροπίας (equilibrium dialysis) και οι διαχυτικές βαθμιδώσεις σε λεπτά φιλμ (diffusive gradients in thin films-DGT) έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς για τον κλασματικό προσδιορισμό μετάλλων (8,9). Εντούτοις, η χρήση των τεχνικών αυτών, συναντά μέχρι στιγμής προβλήματα που χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής. Στην τεχνική της διαπίδυσης ισορροπίας η επιλογή του κατάλληλου πορώδους των μεμβρανών είναι κρίσιμη παράμετρος καθώς μεγάλο πορώδες έχει μεν ως αποτέλεσμα τους μικρούς χρόνους για την επίτευξη ισορροπίας, αλλά και τον ατελή διαχωρισμό μεταξύ των ελεύθερων και δεσμευμένων ιόντων, ενώ το αντίθετο παρατηρείται κατά την χρήση μεμβρανών μικρού πορώδους. Οι τεχνικές διαχωρισμού DGT από την άλλη δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε χαμηλές περιοχές pH (pH < 4) και η αποτελεσματικότητα τους για την πολύ-στοιχειακή ανάλυση σε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διάφορα υποστρώματα έχει μόλις αρχίσει να επικεντρώνει το ενδιαφέρων των ερευνητών (11).

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν επίσης αποδειχθεί χρήσιμες για τον διαχωρισμό μεταξύ ελεύθερων και δεσμευμένων μεταλλικών ιόντων με την προϋπόθεση ότι ο απαραίτητος διαχωρισμός προηγείται της μέτρησης. Αναλυτικές μέθοδοι βασισμένες στην ιονανταλαγή, προσρόφηση, μικρο-διήθηση ή στον χρωματογραφικό διαχωρισμό (14,15) συζευγμένες με φασματοσκοπικές μεθόδους, έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικές στην προσδιορισμό συγκεκριμένων κλασμάτων των μεταλλικών ιόντων σε φυσικά νερά (16,17).

Την τελευταία δεκαετία, αυξανόμενο είναι το ενδιαφέρον προς την εφαρμογή μιας σχετικά νέας τεχνικής διαχωρισμού, η οποία βασίζεται στην χρήση υδατικών μικκυλιακών διαλυμάτων διαφόρων επιφανειοδραστικών ενώσεων για την εκχύλιση και προσυγκέντρωση οργανικών και ανόργανων αναλυτών (18-21). Όπως προαναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, τα διαλύματα αυτά υφίστανται διαχωρισμό φάσεων μέσω αλλαγής των συνθηκών του διαλύματος, όπως θερμοκρασία, πίεση, προσθετικά κ.λ.π (22), δίνοντας την δυνατότητα για τον εγκλωβισμό υδρόφοβων μορίων εντός των μικκυλιακών δομών των επιφανειοδραστικών ενώσεων. Με τον τρόπο αυτό, υδρόφοβες ενώσεις μπορούν να διαχωριστούν από τα αρχικά υδατικά διαλύματα και να προσδιοριστούν με κλασσικές τεχνικές ανάλύσης (23). Οι Revia και Makharadze (24) κάνοντας χρήση της τεχνικής αυτής προσυγκέντρωσαν χουμικά και φουλβικά οξέα με το μη-ιονικό επιφανειοδραστικό Triton X-100 μετά από οξίνιση του διαλύματος μετατρέποντας έτσι τις χουμικές ενώσεις από την αρχική ιονική τους μορφή στην αντίστοιχη μοριακή. Πάνω στην ίδια αρχή, οι Paleologos *et. al.* (25) διαχώρισαν ελεύθερο και δεσμευμένο με τανίνες σίδηρο σε κρασιά μετά από

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διαχωρισμό των συμπλοκοποιημένων ειδών με χρήση μη-ιονικών επιφανειοδραστικών.

Στο κεφάλαιο αυτό, εκμεταλλευόμενοι τα αναλυτικά πλεονεκτήματα της εκχύλισης σημείου νεφέλωσης, παρουσιάζεται μια μέθοδος προσυγκέντρωσης και ειδοταυτοποίησης ελεύθερων και δεσμευμένων με χουμικές ενώσεις μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, τα μεταλλοχουμικά σύμπλοκα προσδιορίζονται με φλογοφασματομετρία ατομικής απορρόφησης μετά από εξουδετέρωση του ηλεκτροστατικού τους φορτίου με ένα κατιονικό επιφανειοδραστικό (βρωμιούχο κετύλ τριμεθύλ-αμμώνιο) σε συνθήκες υψηλής ιονικής ισχύος και εγκλωβισμό του παραγόμενου συμπλόκου στις μικκυλιακές δομές ενός μη ιονικού επιφανειοδραστικού υπό ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, τα εναπομείναντα ελεύθερα ιόντα του μετάλλου εκχυλίζονται και προσυγκεντρώνονται με την ίδια μέθοδο μετά από συμπλοκοποίηση με περίσσεια πυρρολιδινο-θειοκαρβαμιδικού αμμώνιου (ammonium pyrrolidinethiocarbamate, APDC). Ως πρότυπο σύστημα υπό μελέτη επιλέχθηκε αυτό του Cu^{2+} και των συμπλοκών του με τα φουλβικά οξέα σε υδατικά διαλύματα για δυο κυρίως λόγους. Ο πρώτος είναι η γνωστή αντίδραση του Cu^{2+} με τα φουλβικά οξέα και ο δεύτερος η υψηλή συγκέντρωση του Cu^{2+} στα φυσικά νερά και υγρά απόβλητα που τον καθιστούν ως ένα από τα πιο συχνά μετρούμενα μέταλλα σε δείγματα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Η μέθοδος εφαρμόστηκε επιτυχώς σε πραγματικά και τεχνητά (πρότυπα) δείγματα και τα αποτελέσματα της πιστοποιήθηκαν με μεθόδους αναφοράς.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.2 Πειραματικό Μέρος

2.2.1 Απομόνωση Φουλβικού οξέος (ΦΟ)

Το φουλβικό οξύ, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, απομονώθηκε από φύλλα ευκαλύπτου στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Φυσικής-Χημείας του Πανεπιστημίου του Santiago de Compostela στην Ισπανία, με το οποίο συνεργαστήκαμε για τις ανάγκες τις παρούσας μελέτης, σύμφωνα με την μεθοδολογία του Διεθνούς Οργανισμού Χουμικών Ενώσεων (International Humic Substance Society, IHHS) (26). Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 2.1. *Χημικά και αναλυτικά χαρακτηριστικά και μοριακό βάρος του απομονωμένου φουλβικού οξέος.*

Φουλβικό Οξύ	% C	% H	% N	% O	ε_{280} (l (mol C)$^{-1}$ cm^{-1})	MW (kD)	Καρβοξυλικό περιεχόμενο (meq/g)
Φύλλα Ευκαλύπτου	57,32	5,75	0,50	36,33	466	2,3	5,6

Πρότυπα διαλύματα 1000 mg/L παρασκευάζονταν με ζύγιση και μικρή ποσότητα NaN_3 προσθέτονταν στο διάλυμα ώστε να αποφευχθεί πιθανή μικροβιακή δραστηριότητα που θα μπορούσε να αλλοιώσει τα χαρακτηριστικά του φουλβικού οξέος. Νέα διαλύματα παρασκευάζονταν ανά 3 ημέρες και αποθηκεύονταν στο σκοτάδι στους 4°C.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.2.2 Υλικά

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της μεγαλύτερης δυνατής καθαρότητας και τουλάχιστον αναλυτικού βαθμού. Το $NaNO_3$ αποκτήθηκε από την Fluka Chemie AG (Switzerland) και διαλύματα εργασίας 0,1M παρασκευάζονταν σε διπλά απεσταγμένο νερό. Ρυθμιστικό διάλυμα Pipes (pK = 6,5) αποκτήθηκε από την Sigma-Aldrich (Spain), και διαλύματα εργασίας συγκέντρωσης 2,5 x 10^{-3} M παρασκευάζονταν καθημερινά σε 0,1M $NaNO_3$ και το pH ρυθμιζόταν στην τιμή 6,5 με αραιό NaOH. Το διάλυμα του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου (10% w/v) πυρρολιδίνο-θειοκαρβαμιδικού αμμώνιου (APDC) (Sigma-Aldrich, Greece) παρασκευάστηκε σε διπλά απεσταγμένο νερό χωρίς περαιτέρω καθαρισμό του καθώς χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ουσία υψηλής καθαρότητας (99%). Διαλύματα (10%, w/v) των μη-ιονικών επιφανειοδραστικών Triton X-100 (TX-100) και Triton X-45 (TX-45), τα οποία αποτέλεσαν και το μίγμα εκχύλισης με αναλογία 6: 4 αντίστοιχα, 1% (w/v) του κατιονικού επιφανειοδραστικού (βρωμιούχο κετυλτριμεθύλαμμώνιο, cetylatrimethyl ammonium bromide, CTAB) και 4% (w/v) του ανιονικού επιφανειοδραστικού θειϊκό δωδεκυλο-νάτριο (sodium dodecyl sulfate, SDS) (Signa-Aldrich, Greece), ετοιμάστηκαν σε διπλά απεσταγμένο νερό. Διαλύματα εργασίας Cu^{2+} παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις με διπλά απεσταγμένο από πρότυπο διάλυμα Cu^{2+} 1000 mg/L φασματοσκοπικής καθαρότητας της εταιρίας (BDH, UK) νερό. Διαλύματα ανιόντων και κατιόντων, που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη των παρεμποδίσεων, παρασκευάστηκαν με διαλυτοποίηση κατάλληλων ποσοτήτων των αντίστοιχων αλάτων τους (ACS-reagent grade) σε διπλά απεσταγμένο νερό παρουσία αραιού HNO_3 ή HCl. Σε κάθε πειραματική πορεία χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη φασματοσκοπικής καθαρότητας (Carlo Erba, Milan).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.2.4 Οργανολογία – Αναλυτικές Διατάξεις

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑ) GBC 902 (GBC, Victoria, Αυστραλία) με λάμπες κοίλης καθόδου Photron που λειτουργούσαν στα 4 mA και σε μήκος κύματος 324,8 nm. Χρησιμοποιήθηκε ρυθμιζόμενος τριχοειδής εκνεφωτής για την ατομοποίηση με καύσιμο μίγμα ακετυλένιου-αέρα σε αναλογία 8:2,5. Διόρθωση υποβάθρου (Background Correction) δεν πραγματοποιήθηκε, παρόλο που η διάταξη ήταν εξοπλισμένη με την δυνατότητα αυτή. Τα παραγόμενα σήματα καταγράφονταν ανά χρονικά διαστήματα του 1 δευτερολέπτου ως απορρόφηση.

Για την μέτρηση του ελεύθερου και συμπλεγμένου με οργανική ύλη χαλκού χρησιμοποιήθηκε εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού Orion σύμφωνα με προηγούμενη μεθοδολογία (3) που εφαρμόστηκε και πιστοποιήθηκε από το συνεργαζόμενο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας του Πανεπιστημίου του Santiago de Compostela.

Τα διαλύματα φουλβικού οξέος-Χαλκού ανακινήθηκαν σε μηχανικό ανακινούμενο υδατόλουτρο (Memmert, France). Ο διαχωρισμός των φάσεων (μικκυλιακή-υδατική) πραγματοποιήθηκε σε φυγόκεντρο Hettich Universal. Τέλος, η ρύθμιση του pH των διαλυμάτων έγινε με pH-μετρο τύπου PHM83 της εταιρίας Radiometer Copenhagen.

2.2.5 Δείγματα

2.2.5.α. Παρασκευή και προετοιμασία τεχνητών περιβαλλοντικών υδατικών δειγμάτων

Ρυθμιστικό διάλυμα Pipes 50 ml τοποθετούνταν σε ογκομετρικές φιάλες των 200 ml και κατάλληλος όγκος προτύπων διαλυμάτων φουλβικού οξέος και χαλκού

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αναμιγνύονταν διαδοχικά. Το δείγμα αναμιγνύονταν έντονα για 20 περίπου λεπτά και θερμοστατούνταν στους 25°C.

2.2.5.β Κατεργασία πραγματικών δειγμάτων

Ποτάμιο νερό και δείγματα ανεπεξέργαστων υγρών αστικών αποβλήτων καθώς και δείγμα υγρών αποβλήτων μετά την πρωτοβάθμια καθίζηση ελήφθησαν από τον ποταμό Λούρο (Περιφέρεια Ηπείρου) και από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Ιωαννίνων, αντίστοιχα. Τα δείγματα διηθήθηκαν με ηθμούς τύπου Whatman No 40 για την αφαίρεση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης και αποθηκεύτηκαν στο σκοτάδι σε θερμοκρασία 4°C. Πρίν την εκχύλιση τα δείγματα παρέμειναν στο σκοτάδι μέχρι εγκλιματισμού τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

2.2.6 Πειραματικές Πορείες

2.2.6.α Προτεινόμενη πειραματική πορεία

Στα πραγματικά δείγματα προσθέτονταν κατάλληλη ποσότητα $NaNO_3$ πριν οποιαδήποτε κατεργασία ώστε να επιτευχθεί ιονική ισχύς ίση προς 0.1 M. Στη συνέχεια, λαμβάνονταν όγκος 10-100 ml (ανάλογα με την αναμενόμενη περιεκτικότητα σε χαλκό) και προσθέτονταν 0,1 g/L CTAB υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του μίγματος ρυθμίζονταν στην τιμή 5 με αραίο HCl και 0,2 g/L του μίγματος TX100/TX45 (προηγουμένως ρυθμισμένο στην τιμή 5) προσθέτονταν υπό ανάδευση. Το μίγμα αναδεύονταν και αφήνονταν σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 5 λεπτά με σκοπό την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Ο διαχωρισμός των φάσεων γινόταν με

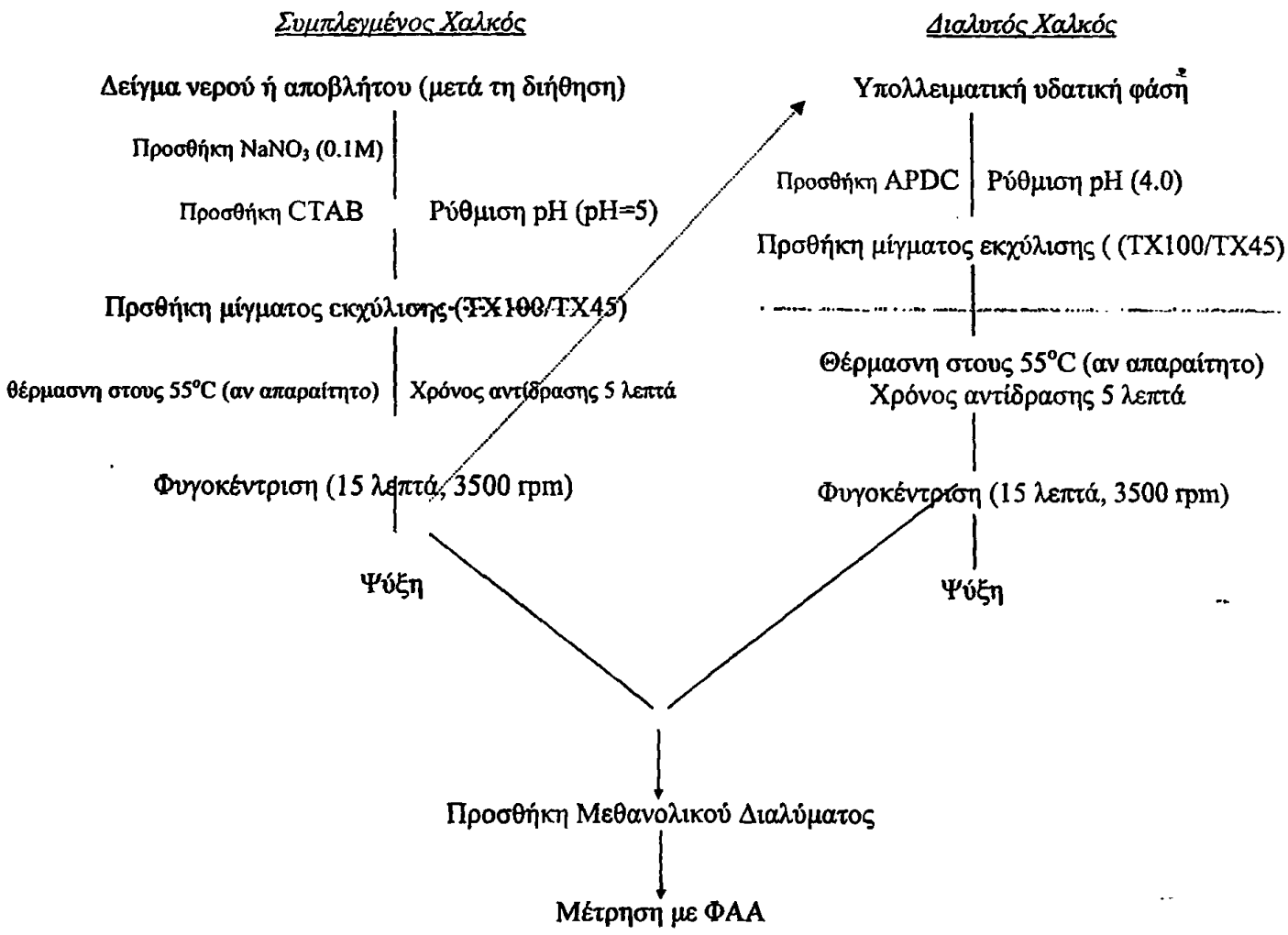
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

φυγοκέντριση για 15 λεπτά στις 3500 στροφές ανά λεπτό. Ακολούθως, το φιαλίδιο εργασίας με την μικκυλιακή φάση που είχε εναποτεθεί στον πυθμένα τοποθετούνταν σε παγόλουτρο με σκοπό να αυξηθεί το ιξώδες της. Έτσι ήταν δυνατός ο διαχωρισμός της υδατικής φάσης, η οποία περιείχε τον ελεύθερο χαλκό, σε άλλο φιαλίδιο χωρίς την πιθανότητα επαναδιαλυτοποίησης της μικκυλιακής φάσης και την απώλεια δείγματος. Ο ελεύθερος χαλκός εκχυλίζονταν ακολούθως με την ίδια μεθοδολογία μετά από συμπλοκοποίηση του με 0,4 g/L APDC και 0,2 g/L μίγματος TX100/TX45. Για την διασφάλιση της επαναληπτικότητας των μετρήσεων οι τελικές μικκυλιακές φάσεις αποξηραίνονταν σε πυριαντήριο στους 100-120°C με σκοπό την ποσοτική απομάκρυνση του υπολείμματος νερού που είχε εγκλωβιστεί στην τελική μικκυλιακή φάση. Μετά και την ξήρανση η μικκυλιακή φάση, που περιείχε τον ελεύθερο ή των δεσμευμένο χαλκό, επαναδιαλυτοποιούνταν σε μεθανολικό διάλυμα HNO_3 1M μέσα σε λουτρό υπερήχων ώστε να διασφαλιστεί η πλήρης διαλυτοποίηση των συμπλόκων. Το τελικό εκχύλισμα μετρούνταν απευθείας με ΦΑΑ. Η όλη πειραματική πορεία παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.

2.2.6.β Μέθοδοι Αναφοράς

Η συνολική συγκέντρωση του Cu^{2+} προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μεθοδολογία που προτείνουν οι Dean και Rains (1985) (28). Η σύσταση των τεχνικών περιβαλλοντικών δειγμάτων αναλύθηκε με τη βοήθεια εκλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (3,27).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 2.1. *Διάγραμμα ροής της προτεινόμενης πειραματικής πορείας για την διαδοχική εκχύλιση και προσυγκέντρωση του ελεύθερου και δεσμευμένου* Cu^{2+}.

2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Για την βελτιστοποίηση της μεθόδου εκχύλισης συμπεριλήφθηκε στον πειραματικό σχεδιασμό κάθε παράμετρος που επηρεάζει τις προτεινόμενες αντιδράσεις αλλά και στον σχηματισμό των μικκυλίων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω αναλυτικά. Όλα τα πειράματα βελτιστοποίησης

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πραγματοποιήθηκαν με ένα τεχνητό δείγμα το οποίο περιείχε 40 mg/L ΦΟ και 0,7722 mg/L ολικού Cu^{2+}. Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του δείγματος αυτού έγινε αρχικά με την πρότυπη μέθοδο του εκλεκτικού ηλεκτροδίου (27) η οποία και έδειξε πως μετά την ολοκλήρωση παρασκευής του τεχνητού διαλύματος (βλ. παράγραφο 2.3.5.α) ο χαλκός στο διάλυμα βρισκόταν ως συμπλεγμένος χαλκός σε συγκέντρωση 768,2 μg/L και ως ελεύθερος σε συγκέντρωση 4 μg/L.

Το pH ήταν η πρώτη από τις παραμέτρους που αξιολογήθηκε για την επίδραση της στην απόδοση της προτεινόμενης μεθόδου. Τα ελεύθερα ιόντα του Cu^{2+} εκχυλίστηκαν ποσοτικά σε pH=4 (Πίνακας 2.2) τιμή που είναι κοντά με τις βέλτιστες τιμές εκχύλισης του χαλκού με APDC (28).

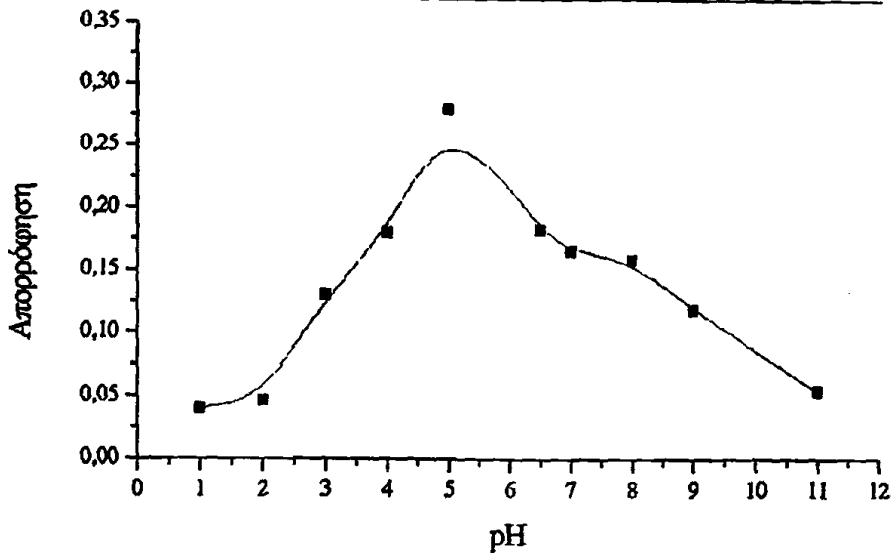
Πίνακας 2.2. *Βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για την εκχύλιση του ελεύθερου χαλκού*

Παράμετρος	Μελετούμενο Εύρος	Επιλεγμένη τιμή για την προτεινόμενη μεθοδολογία	Επιλεγμένη τιμή για την εκχύλιση από υδατικά διαλύματα [a]
pH	1-12	4	4
APDC (g/L)	0,1-1,0	0,4	0,35
TX100/TX45 (g/L)	0,05-0,5	0,15	0,08-0,1
Χρόνος αντίδρασης (λεπτά)	5-40	5	5

[a] Περιέχει 5 mg/L φουλβικό οξύ για την προσομοίωση της σύστασης των πραγματικών δειγμάτων

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 2) δείχνουν ότι η μέγιστη εκχύλιση του συμπλεγμένου Cu^{2+} επιτυγχάνεται σε pH=5. Χαμηλότερες τιμές pH όμως αναμένονταν να δώσουν την μέγιστη εκχύλιση (24,29) λόγω του ότι το ηλεκτροστατικό φορτίο των χουμικών και φουλβικών οξέων αντισταθμίζεται σε πολύ χαμηλές τιμές pH (συνήθως κάτω από 3) λόγω πρωτονίωσης των καρβοξυλικών τους ομάδων (29).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 2.2. *Επίδραση του pH στο αναλυτικό σήμα του συμπλεγμένου Cu^{2+}. [TX100/TX45] = 0,15 g l^{-1}, [$NaNO_3$]=0,1 M, Χρόνος επώασης (αντίδρασης) = 10 λεπτά.*

Εντούτοις, η παρουσία κατιόντων έχει αναφερθεί πως εξουδετερώνει το ηλεκτροστατικό φορτίο των χουμικών μειώνοντας έτσι τις απωθητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των (λόγω του όμοιου φορτίου τους) με αποτέλεσμα την μετατροπή τους στην αντίστοιχη μοριακή τους μορφή (29). Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, η τιμή pH=5 είναι δικαιολογημένα επαρκής για την ποσοτική εκχύλιση των συμπλόκων του Cu^{2+} με τις χουμικές ενώσεις. Σε γενικές γραμμές πάντως τιμές pH από 3-5 είναι επαρκής. Σε μεγαλύτερες όμως τιμές του pH η απόδοση της μεθόδου μειώνεται λόγω της μετατροπής των χουμικών στις αντίστοιχες ιονικές τους μορφές αλλά και λόγω υδρόλυσης του μετάλλου (29,30). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και σε πολύ χαμηλές τιμές pH λόγω της αποδέσμευσης του Cu^{2+} από τις χουμικές ενώσεις ως αποτέλεσμα του ανταγωνισμού με τα ιόντα H^+ (30). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η ρύθμιση του pH γίνεται μετά την προσθήκη του CTAB για την αποφυγή επίδρασης λόγω των αντιδράσεων ανταλλαγής πρωτονίων μεταξύ του CTAB-Χουμικών που θα μπορούσε να προκαλέσει ελάττωση του pH. Η προσθήκη

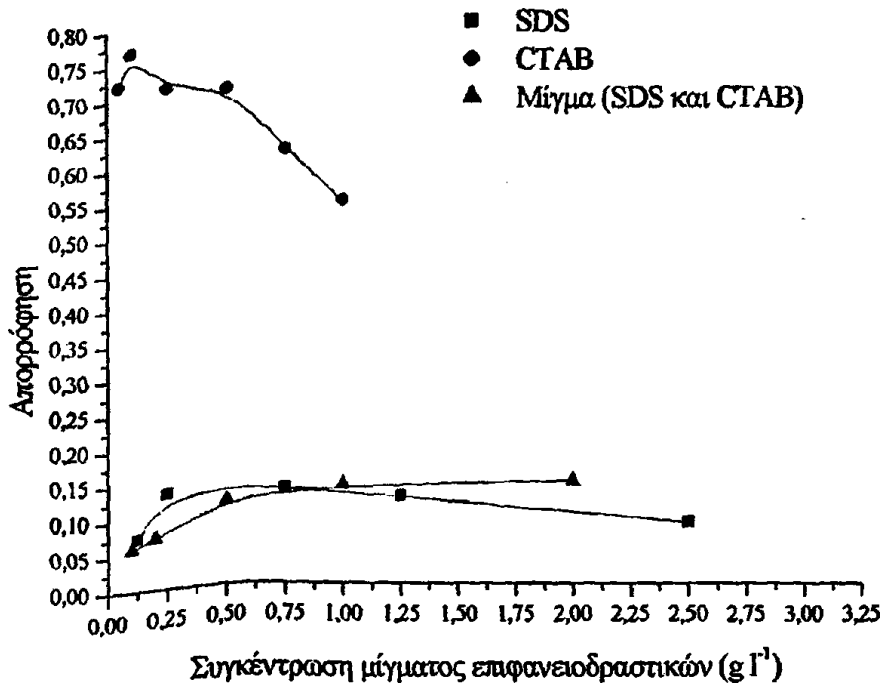
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

του εκχυλιστικού μίγματος των επιφανειοδραστικών, ρυθμισμένο στην βέλτιστη τιμή pH, διασφαλίζει την διατήρηση του στα επιθυμητά επίπεδα καθόλη των πορεία της ανάλυσης.

Η ιονική ισχύς των δειγμάτων (πραγματικών και τεχνητών) διατηρούνταν σε υψηλά επίπεδα. Είναι γνωστό ότι ή αύξηση της ιονικής ισχύος ελαττώνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων ομάδων των ΦΟ λόγω μείωσης των ιοντικών τους ιδιοτήτων (29). Έτσι, αύξηση της ιοντικής ισχύος αυξάνει τον συντελεστή κατανομής των συμπλόκων Cu^{2+}-ΦΟ προς τα μικκύλια λόγω ενίσχυσης του υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Παράλληλα, η αύξηση της ιοντικής ισχύος δεν έχει αναφερθεί να προκαλεί αρνητικά αποτελέσματα στον διαχωρισμό φάσεων των επιφανειοδραστικών (32). Αντιθέτως, υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα ενισχύει της απόδοση της εκχύλισης και τους συντελεστές προσυγκέντρωσης λόγω φαινομένων εξαλάτωσης (32).

Ακολούθως μελετήθηκε η επίδραση ιονικών επιφανειοδραστικών στην απόδοση της εκχύλισης των συμπλόκων των μετάλλων με τα ΦΟ. Λόγω του φορτίου τους αναμένονταν να αλληλεπιδράσουν με τις διαθέσιμες ιονικές ομάδες των συμπλόκων Cu^{2+}-ΦΟ και να μειώσουν την υδροφιλικότητα τους. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Σχήμα 3 δείχνουν ότι συγκέντρωση CTAB 0,05-0,5 g/L ενισχύει σημαντικά την μεταφορά των συμπλόκων Cu^{2+}-ΦΟ προς την μικκυλιακή φάση ενώ το ανιονικό SDS προκαλεί μείωση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

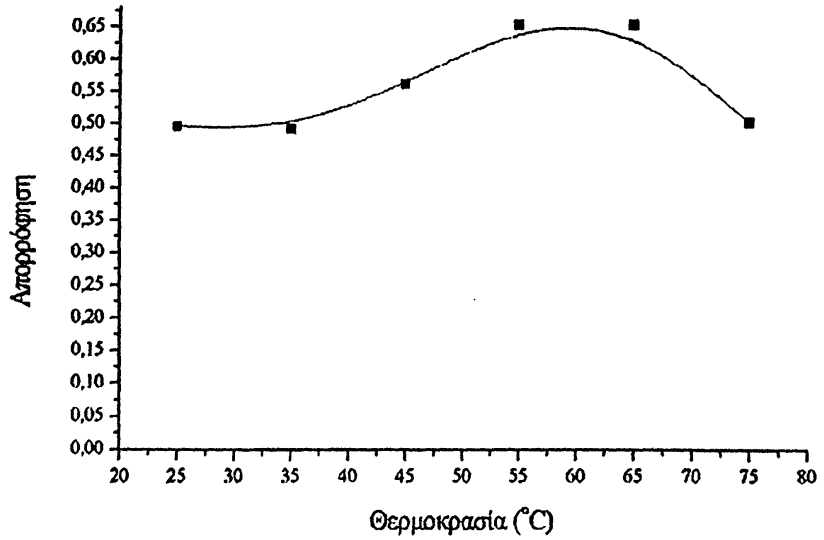


Σχήμα 2.3. *Επίδραση διαφόρων ιονικών τασιενεργών στο αναλυτικό σήμα του συμπλεγμένου Cu^{2+}.[TX100/TX45] = 0,15 g l^{-1}, [$NaNO_3$]=0,1 M Χρόνος επώασης (αντίδρασης) = 10 λεπτά., Θερμοκρασία = 40°C*

Μεγάλη περίσσια CTAB όμως βρέθηκε ότι μειώνει το αναλυτικό σήμα είτε λόγω ανταγωνισμού με τον Cu^{2+} για τις συμπλεκτικές ομάδες των ΦΟ είτε λόγω αύξησης της θερμοκρασίας νεφέλωσης. Αναποτελεσματικό επίσης αποδείχθηκε και μίγμα SDS:CTAB (1:1) πιθανώς λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αντιθέτως φορτισμένων επιφανειοδραστικών (33). Με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 3, χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση CTAB ίση με 0,1 g/L καθόλη την πορεία βελτιστοποίησης των πειραματικών συνθηκών. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η βέλτιστη συγκέντρωση CTAB εξαρτάται από το είδος, την προέλευση αλλά κατά κύριο λόγο από την συγκέντρωση των χουμικών ενώσεων του δείγματος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η σύσταση του μίγματος των επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη αυτή (TX100/TX45 = 6:4) είχε πολύ χαμηλή θερμοκρασία νεφέλωσης (περίπου 7°C) κάτι που δίνει την δυνατότητα για εύκολο σχηματισμό των μικκυλίων χωρίς θέρμανση. Εντούτοις, έχει αναφερθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος ευνοεί την μεταφορά των ΦΟ στην μικκυλιακή φάση (24), λόγω των αλλαγών που προκαλεί στην δομή και στα υδρόφοβα χαρακτηριστικά των χουμικών ενώσεων.



Σχήμα 2.4. *Επίδραση της θερμοκρασίας στο αναλυτικό σήμα του συμπλεγμένου Cu^2. [CTAB] = 0,1 g/L, [$NaNO_3$]=0,1 M, Χρόνος επώασης (αντίδρασης) = 10 λεπτά., [TX100/TX45] = 0.15 g/L.*

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας εντός του εύρους 25-80°C έδειξε ότι θέρμανση στους 55°C ενισχύει την εκχύλιση των συμπλόκων του Cu^{2+} με τα ΦΟ (Σχήμα 4).

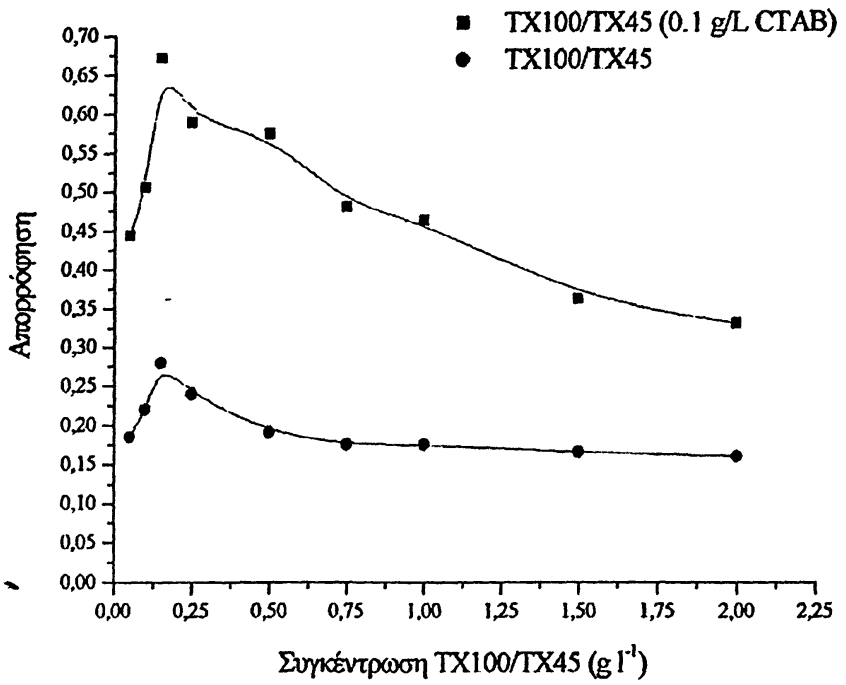
Αν και η επίδραση της θερμοκρασίας ήταν πρακτικά ασήμαντη για τα τεχνητά δείγματα και για τα δείγματα των ανεπεξέργαστων αποβλήτων (λόγω της υψηλής περιεκτικότητας τους σε χουμικά και σε σύμπλοκα χουμικά-Cu^{2+} το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη ελάχιστων ποσοτήτων μη συμπλεγμένου CTAB), ήταν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σημαντική στην ανάλυση πραγματικών δειγμάτων. Στην περίπτωση αυτή η χαμηλή περιεκτικότητα του δείγματος σε χουμικά ή/και σε σύμπλοκα χουμικών – μετάλλων έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη περίσσειας CTAB στο διάλυμα (το οποίο δεν λαμβάνει μέρος στις αντιδράσεις) με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας νεφέλωσης (34). Στις περιπτώσεις αυτές, ο διαχωρισμός των φάσεων επανέρχεται είτε με θέρμανση είτε χρησιμοποιώντας μικρότερη συγκέντρωση CTAB. Σύμφωνα και με προηγούμενες μελέτες, η ύπαρξη $NaNO_3$ στο διάλυμα δεν μπορεί να αντισταθμίσει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις του μικτού μικκυλιακού φορτίου (κατιονικό και μη-ιονικά τασιενεργά που συνυπάρχουν στο τελικό διάλυμα) και το οποίο θα μπορούσε να μειώσει την θερμοκρασίας νεφελώσεως. Κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατό λόγω του ότι τα νιτρικά ιόντα είναι τα πιο ασθενή σε σχέση με άλλους ηλεκτρολύτες (π.χ. NaCl, $K_3Fe(CN)_6$ κ.λ.π.), που έχουν την δυνατότητα εξισορρόπησης των ηλεκτρικών φορτίων των ιονικών τασιενεργών (34).

Μια επιτυχής εκχύλιση με χρήση της μεθοδολογίας σημείου νεφέλωσης θα πρέπει να μεγιστοποιεί την απόδοση της εκχύλισης διατηρώντας στο ελάχιστο τον όγκο της τελικής μικκυλιακής φάσης, βελτιώνοντας έτσι την ικανότητα προσυγκέντρωσης. Το μίγμα των επιφανειοδραστικών, που επιλέχθηκε για τον σχηματισμό της μικκυλιακής φάσης, έχει υψηλή πυκνότητα και επιτρέπει τον πλήρη διαχωρισμό των φάσεων με απλή φυγοκέντριση. Στο Σχήμα 5 καταδεικνύεται η επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού στην απόδοση της εκχύλισης. Όπως φαίνεται και στο σχήμα το μίγμα εκχυλίζει ποσοτικά τα συμπλοκά Cu^{2+}-ΦΟ σε συγκεντρώσεις από 0,15-0,25 g/L χωρίς την ανάγκη θέρμανσης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 2.5. *Επίδραση της συγκέντρωσης του εκχυλιστικού μέσου στην προσυγκέντρωση του συμπλεγμένου Cu^{2+}.[TX100/TX45] = 0,15 g l^{-1}, [$NaNO_3$]=0,1 M Χρόνος επώασης (αντίδρασης) = 10 λεπτά., Θερμοκρασία = 40°C.*

Μεγαλύτερες ποσότητες του μίγματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βάρος όμως των ορίων ανιχνευσιμότητας της μεθόδου, επειδή μεγαλύτεροι όγκοι μειώνουν το αναλυτικό σήμα, λόγω μείωσης της τελικής συγκέντρωσης των αναλυτών (αραίωση σε μεγαλύτερο όγκο του μίγματος). Τελικά επιλέχθηκε συγκέντρωση 0,2 g/L (200 μL από το διάλυμα εργασίας 10% w/v) μιας και η ανάκτηση ήταν ποσοτική με μια μόνο εκχύλιση.

Σε συμφωνία και με προηγούμενες μελέτες (18,19,23) παράμετροι όπως χρόνος φυγοκέντρισης και χρόνος παραμονής στο λουτρό υπερήχων κατά την επαναδιαλυτοποίηση της τελικής μικκυλιακής φάσης δεν βρέθηκαν να έχουν καμία σημαντική επίδραση στην απόδοση της προτεινόμενης μεθόδου. Ο χρόνος φυγοκέντρισης διατηρήθηκε στα 15 λεπτά ενώ παραμονή 5 λεπτών στο λουτρό

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υπερήχων ήταν αρκετή για την ποσοτική εκχύλιση των ειδών υπό ανάλυση. Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων δεν βρέθηκε να ασκεί σημαντική επίδραση μέχρι και τα 20 λεπτά, οπότε επιλέχθηκε χρόνος 5 λεπτών για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων με σκοπό την εξοικονόμηση χρόνου και αύξηση του αριθμού των δειγμάτων που μπορούν να αναλυθούν ανά μονάδα χρόνου.

Για την εκχύλιση του διαλυτού (ελεύθερου) Cu^{2+} πραγματοποιήθηκαν πειράματα βελτιστοποίησης του pH, της συγκέντρωσης του APDC και του μίγματος εκχύλισης (TX100/TX45) αλλά και βελτιστοποίηση του χρόνου αντίδρασης. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 προέρχονται από την βελτιστοποίηση τη εκχύλισης 4 μg/L Cu^{2+}. Όπως είναι φανερό 0,4 g/L APDC και 0,15 g/L TX100/TX45 είναι επαρκή για την πλήρη εκχύλιση και ποσοτικό προσδιορισμό του ελεύθερου Cu^{2+}. Σε σύγκριση με καθαρά υδατικά διαλύματα (χωρίς χουμικά οξέα) οι τιμές που παρατηρήθηκαν ήταν μεγαλύτερες λόγω της ύπαρξης υπολειμματικού CTAB στην υδατική φάση, που πιθανώς εξουδετερώνει μέρος του APDC (35) ενώ προκαλεί και αύξηση της θερμοκρασίας νεφέλωσης.

Για την διασφάλιση της επαναληπτικότητας και ακρίβειας των μετρήσεων υιοθετήθηκε μια απλοποιημένη πορεία διαλυτοποίησης της τελικής μικκυλιακής φάσης. Η τελική μικκυλιακή φάση αναλύονταν μετά την διαλυτοποίηση της με 200 μL μεθανολικού διαλύματος HNO_3 (ή με 100 μL για την ανάλυση του ελεύθερου Cu^{2+}). Η πορεία αυτή εκτός από την καλή επαναληπτικότητα είχε ως αποτέλεσμα και την ενίσχυση του σήματος της φλόγας, λόγω παρουσίας της μεθανόλης και των επιφανειοδραστικών στην τελική φάση. Όπως έχει αναφερθεί, οι οργανικοί διαλύτες στη φλόγα αυξάνουν την θερμοκρασία ατομοποίησης ενώ η παρουσία οργανικών διαλυτών και επιφανειοδραστικών προωθεί την δημιουργία μικρών σταγονιδίων κατά την ατομοποίηση προκαλώντας θετικά (αυξητικά) φαινόμενα στο τελικό σήμα (36).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.4 Αναλυτικά Χαρακτηριστικά της Μεθόδου

Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της προτεινόμενης μεθόδου συνοψίζονται στον Πίνακα 3. Οι καμπύλες αναφοράς κατασκευάστηκαν προσυγκεντρώνοντας 10 mL προτύπων δειγμάτων (παράγραφος 2.3.5.α) ακολουθώντας την πορεία που περιγράφηκε στην παράγραφο 2.3.6.α. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3, τα όρια ανιχνευσιμότητας είναι ικανοποιητικά αν και είναι εφικτή περαιτέρω βελτίωση αν προσυγκεντρωθεί μεγαλύτερος όγκος δείγματος, κάτι που είναι σύνηθες σε πραγματικά δείγματα λόγω της σχετικά χαμηλής περιεκτικότητας τους σε Cu^2. Αυτό είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς επιτρέπει την ανάλυση των αλληλεπιδράσεων διαλυτής οργανικής ύλης- Cu^{2+} σε συγκεντρώσεις που συναντά κανείς στα πραγματικά δείγματα, χωρίς την αναγκαιότητα ξεχωριστών διεργασιών εκχύλισης και προσυγκέντρωσης. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η μεθοδολογία που περιγράφεται εδώ δεν διαχωρίζει τα σύμπλοκα Cu^{2+}-ΦΟ με βάση το μοριακό τους βάρος, όπως συμβαίνει στην μικρο-διήθηση ή στις διεργασίες διαχωρισμού που βασίζονται σε υδατικά διφασικά συστήματα (13,37). Έτσι δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού της ολικής συγκέντρωσης των συμπλεγμένων μεταλλικών ιόντων ελαχιστοποιώντας την περίπτωση απώλειας του δείγματος ή του αναλύτη (μέταλλο).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 2.3. *Αναλυτικά Χαρακτηριστικά της Μεθόδου* [a]

Παράμετρος	Complexed copper	Dissolved copper
Αναλογία Όγκου Φάσης	0,02	0,01
Συντελεστής Προσυγκέντρωσης	50	100
Συντελεστής Εκχύλισης Συγκέντρωσης	~1	~1
Όριο Ανίχνευσης (μg/L)	8,5	0,45
Σχετική Τυπική Απόκλιση (%) (n=4, Τεχνητό δείγμα)	3,53%	2,17%
Εξίσωση Συμμεταβολής	$A= 0,083+6x10^{-3}$ C (σε μg/L)	$A= 2,7x10^{-3} +7x10^{-3}$ C (σε μg/L)
Συντελεστής Συσχέτισης (r)	0,9983 (Επίπεδο Εμπιστοσύνης 95%)	0,9997 (Επίπεδο Εμπιστοσύνης 95%)
Ευθύγραμμη περιοχή καμπύλης αναφοράς (μg/L)[b]	40-150	4-40

[a] *Αναλογία Όγκου Φάσης*: Ο λόγος του όγκου της μικυλλιακής φάσης προς τον αρχικό όγκο. *Συντελεστής Προσυγκέντρωσης*: Ο λόγος της συγκέντρωσης του αναλύτη μετά την προσυγκέντρωση προς την συγκέντρωση του αναλύτη χωρίς προσυγκέντρωση που δίνει το ίδιο σήμα απορρόφησης. *Συντελεστής Εκχύλισης Συγκέντρωσης*: Ο λόγος της συγκέντρωσης στη μικυλλιακή φάση πρός τη συγκέντρωση στην αρχική φάση.

[b] Για συγκέντρωση επιφανειοδραστικού 0,2 g l^{-1}.

2.5 Παρεμποδίσεις

Η επίτευξη εκχύλισης σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95% είναι πρακτικά ο επιθυμητός στόχος για την διασφάλιση του ποσοτικού προσδιορισμού και αφού ο στόχος αυτός επιτεύχθηκε δεν παρατηρήθηκαν παρεμποδίσεις στην προτεινόμενη μέθοδο. Στον προσδιορισμό του Cu^{2+} όμως με φλόγα, μερικές φασματικές και χημικές παρεμποδίσεις από άλλα μεταλλικά ιόντα ή ανιόντα που δρουν σαν συμπλεκτικά αντιδραστήρια (28),μπορούν να προκαλέσουν παρεμποδίσεις. Υπό τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες οι πιθανές παρεμποδίσεις από πληθώρα μεταλλικών

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ιόντων διερευνήθηκαν σε αναλογία Cu^{2+} / παρεμποδίζον στοιχείο ίση με 1:1, 1:10 και 1:20. Τα μέταλλα που εξετάστηκαν (Zn^{2+}, Cr^{3+},Cd^{2+},Pb^{2+},Ca^{2+},Co^{2+},Ni^{2+} και Mn^{2+}) δεν βρέθηκε να χειροτερεύουν το αναλυτικό σήμα του Cu^{2+} με την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση του CTAB ή/και του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου (εδώ APDC) αλλά και του μίγματος εκχύλισης διατηρείται στα βέλτιστα επίπεδα. Λόγω του ότι πολλά από τα στοιχεία που μελετήθηκαν ανταγωνίζονται τον Cu^{2+} στις συμπλεκτικές θέσεις των ΦΟ η προσθήκη τους έγινε μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης του χαλκού με τα φουλβικά, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 2.2.5.α. Επίσης, ανιόντα όπως τα φθοριούχα και τα φωσφορικά (20 mg/L), καθώς και τα κιτρικά και τρυγικά (5 mg/L), δεν βρέθηκε να ασκούν αρνητικές επιδράσεις στην εκχύλιση του συμπλεγμένου ή ελεύθερου Cu^{2+}. Ακολούθως μελετήθηκε η επίδραση των όξινων ανθρακικών ιόντων, καθώς θεωρείται ότι συμπλέκει τον χαλκό δεδομένης μάλιστα και της υψηλής συγκέντρωσης του στα φυσικά νερά (περίπου 40 mg C/L). Με την προτεινόμενη μεθοδολογία η επίδραση τους στον προσδιορισμό τόσο του συμπλεγμένου όσο και του ελεύθερου Cu^{2+} ήταν ασήμαντη μέχρι και την μεγαλύτερη συγκέντρωση που μελετήθηκε (50mg/L).

2.6 Ανάλυση Πραγματικών και Τεχνητών Δειγμάτων

Σειρά τεχνητών δειγμάτων παρασκευάστηκαν, όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 2.3.5.α, σε δυο συγκεντρώσεις ΦΟ (40 και 80 mg/L) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χαλκού. Τα δειγμάτα αυτά αναλύθηκαν για ελέυθερο και συμπλεγμένο χαλκό με την προτεινόμενη μέθοδο και την μέθοδο αναφοράς (εκλεκτικό ηλεκτρόδιο) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4. Είναι φανερό ότι τα αποτελέσματα των δυο μεθόδων συμφωνούν μεταξύ τους καταδεικνύοντας με τον τρόπο αυτό την αξιοπιστία της προτεινόμενης μεθόδου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 2.4. *Ανάλυση τεχνητών δειγμάτων με την προτεινόμενη μεθοδολογία και πιστοποίηση με μέθοδο αναφοράς (εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού).*

Συγκέντρωση Φουλβικού Οξέος =40 mg/L								
Ηλεκτρόδιο Cu^{2+} (mg/L)			Προτεινόμενη Μέθοδος (mg/L)			Σχετικό Σφάλμα (%)		
Ολικός Cu	Συμπλεγμένος Cu	Ελεύθερος Cu	Ολικός Cu	Συμπλεγμένος Cu	Ελεύθερος Cu	Ολικός Cu	Συμπλεγμένος Cu	Ελεύθερος Cu
1,20	1,18	0,02	1,23	1,21	0,02	2,44	2,48	0,00
1,86	1,72	0,14	1,93	1,80	0,13	2,01	4,44	-7,69
2,89	2,31	0,58	2,79	2,24	0,55	-3,58	-3,12	-5,45
4,50	2,80	1,70	4,51	2,85	1,66	0,22	1,75	-2,49
7,00	3,04	3,95	6,94	3,10	3,84	-0,86	1,94	-2,86
10,87	2,87	7,99	10,94	2,75	8,19	0,64	-4,36	2,44
16,85	3,23	13,62	17,32	3,32	14,00	2,71	2,71	2,71
26,07	3,37	22,70	25,75	3,41	22,34	-1,24	1,17	1,59

Συγκέντρωση Φουλβικού Οξέος =80 mg/L								
Ηλεκτρόδιο Cu^{2+} (mg/L)			Προτεινόμενη Μέθοδος (mg/L)			Σχετικό Σφάλμα (%)		
Ολικός Cu	Συμπλεγμένος Cu	Ελεύθερος Cu	Ολικός Cu	Συμπλεγμένος Cu	Ελεύθερος Cu	Ολικός Cu	Συμπλεγμένος Cu	Ελε
1,58	1,56	0,02	1,57	1,55	0,02	-0,69	-0,65	[illegible]
2,78	2,64	0,14	2,72	2,59	0,13	-2,21	-1,93	[illegible]
4,88	4,11	0,77	4,80	4,01	0,79	-1,67	-2,49	[illegible]
8,55	6,11	2,44	8,37	6,00	2,37	-2,15	-1,83	[illegible]
14,97	7,38	7,59	14,97	7,46	7,51	0,00	1,07	[illegible]
26,10	7,79	18,31	26,00	7,95	18,05	-0,38	2,01	[illegible]

Η ανάλυση των πραγματικών δειγμάτων έγινε επίσης με την προτεινόμενη και μια μέθοδο αναφοράς στην οποία όμως προσδιορίζονταν ο ολικός χαλκός. Τα αποτελέσματα του Πίνακα 5 δείχνουν ότι η το άθροισμα των συγκεντρώσεων του ελεύθερου και δεσμευμένου χαλκού συμφωνούν με την ολική συγκέντρωση του, που προσδιορίστηκε με την μέθοδο αναφοράς.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 2.5. *Εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου στην ανάλυση πραγματικών δειγμάτων με την προτεινόμενη μεθοδολογία και πιστοποίηση με μέθοδο αναφοράς (ΦΑΑ).*

Δείγμα	(1) Συμπλεγμένος Cu	(2) Ελεύθερος Cu	(1)+(2) Ολικός Cu	ΦΑΑ-Ολικός Cu [b]
Ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα (αστικά:βιομηχανικά=8:2)	48,2	1,9	50,1	49
Υγρά απόβλητα μετά από πρωτοβάθμια καθίζηση	30,7	1,3	32,0	31,4
Ποτάμιο νερό (μετά από ιχθυοτροφική μονάδα)[1]	14,6	3,6	18,2	18,8

[a] Όλες οι συγκεντρώσεις σε μg/L. [b] Μετά από υγρή-υγρή εκχύλιση σύμφωνα μα την αναφορά (28).
[1] Από προσυγκέντρωση 100 mL όγκου δείγματος

2.7 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκε η δυνατότητα ειδοταυτοποίησης ελεύθερων και συμπλεγμένων με οργανική ύλη μετάλλων, σε φυσικά νερά και απόβλητα σε επίπεδα μερικών μg/L κάνοντας χρήση της μεθοδολογίας σημείου νεφέλωσης και της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης. Η μέθοδος βασίζεται στην μείωση των υδρόφιλων χαρακτηριστικών των χουμικών συμπλόκων των μετάλλων μέσω εξουδετέρωσης του ηλεκτροστατικού τους φορτίου με ένα κατιονικό επιφανειοδραστικό (CTAB) σε συνθήκες υψηλής ιονικής ισχύος και εγκλωβισμό των παραγώμενων υδόφοβων συμπλόκων στα μικκύλια ενός μη ιονικού επιφανειδραστικού υπό ήπιες θερμοκρασιακές συνθήκες. Τα εναπομείναντα ελεύθερα μεταλλικά ιόντα εκχυλίζονταν και προσυγκεντρώνονταν με την ίδια μέθοδο μετά από συμπλοκοποίηση με περίσσεια APDC. Παρόλο που η πειραματική πορεία φαίνεται επίπονη, για την μελέτη των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών, η τελική μέθοδος είναι γενικά απλή και με καλή επαναληπτικότητα ενώ εκμεταλλεύεται και τα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αναλυτικά πλεονεκτήματα της μεθόδου σημείου νεφέλωσης. Ως αναλυτική εφαρμογή, η μέθοδος εφαρμόστηκε επιτυχώς στην ειδοταυτοποίηση του χαλκού σε διάφορα πραγματικά και τεχνητά δείγματα.

2.8 Βιβλιογραφία

1. E.M. Thurman, Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Pub, Dordrecht, 1985
2. F.J. Stevenson, Humus Chemistry, Wiley, New York, 1982, pp. 337-354
3. J.M. Antelo, F. Arce and F.J. Penedo, Water Res., 32 (1998) 2714.
4. M.B. Kogute and B.M. Voelker, Environ. Sci. Technol., 35 (2001) 1149.
5. B. Shi, H.E. Allen, M.T. Grassi and H. Ma, Water Res., 32 (1998) 3756.
6. R.A. Saar and J.H. Weber, Environ. Sci. Technol., , 16 (1982) 510A
7. F.J. Stevenson, Humus chemistry: genesis, composition, reactions, New York, John Wiley and Sons, Inc, 1994, pp.496
8. R.E. Truitt and J.H. Weber, Anal. Chem., 53 (1981) 337.
9. H. Zhang and W. Davison, Anal. Chem., 67 (1995) 3391.
10. K. Kokubo and K. Sakai, AIChE J., 44 (1998) 2607.
11. B. Jansen, M.C.Kotte, A.J. van Wijk, J.M.Verstraten, Sci. Tot. Environ., 277 (2001) 45.
12. M. Hiraide, Y. Arima and A. Mizuike, Anal. Chim. Acta, 200 (1987) 171.
13. B. Aster, P. Burba and J.A.C. Broekaert, Fresenius' J. Anal. Chem., 354 (1996) 722.
14. P. Burba, B. Jakubowski, R. Kuckuk, K. Küllmer and K.G. Heumann, Fresenius' J. Anal. Chem., 368 (2000) 689.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

15. J. van den Bergh, B. Jakubowski, P. Burba, Talanta 55 (2001) 587.

16. J. Buffle, Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach, Ellis Horwood, Chichester, 1998

17. J.H. Ephraim, J.A. Marinsky, Anal. Chim. Acta, 232 (1990) 171.

18. D.L. Giokas, E.K Paleologos, S.M. Tzouwara-Karayanni and M.I. Karayannis, J. Anal. At. Spectrom., , 16 (2001) 521.

19. C.G. Pinto, J.L. Pérez Pavón and B. Moreno Cordero, J. Anal. At. Spectrom., 11 (1996) 37.

20. M.A. Mesquita da Silva, V.L.A. Frescura, A.J. Curtius, Spectrochim. Acta B, 55 (2000) 803.

21. M.J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley Interscience, New York, 1987

22. E.K Paleologos, M.A. Kouparis, M.I.Karayannis and P.G. Veltsistas, Anal. Chem., 73 (2001) 4428.

23. R.L. Revia and G.A. Makharadze, Talanta 48 (1999) 409.

24. E.K. Paleologos, D.L. Giokas, S.M. Tzouwara-Karayanni and M.I. Karayannis, Anal. Chim. Acta, 458 (2002) 241-248

25. R.S. Swift, Organic matter characterization, in D.L.Sparks et al (eds), Methods of soil analysis, Part 3. Chemical Methods, Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5, Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, 1996

26. D. Gondar, S. Fiol, R. Lopez, M.A. Ramos, J.M. Antelo and F. Arce, Chem. Speciation Bioavailability 12 (2000) 89.

27. J.A Dean, T.C. Rains (Eds.), Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Vol. 3, Marcel Dekker, Inc. New York, 1975

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

28. J.W. Birkett, M.N. Jones, N.D. Bryan and F.R. Livens, Anal Chim. Acta, 362 (1998) 299.

29. A. Kunz and W.F. Jardim, Water Res. 34 (2000) 2061.

30. E.M. Lores and J. R. Pennock, Chemosphere, 37 (1998) 861.

31. F.H. Quina and W.L. Hinze, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 4150.

32. J-X Xiao, U. Sivars and F. Tjerneld, J. Chromatogr. A, 743 (2000) 327.

33. T.Gu, P.A and Galera-Gómez, Coll. Surf. A., 104 (1995) 307.

34. L.P. Loginova and O.S. Chernysheva, J. Mol. Liquids, 85 (2000) 351.

35. A. Sanz-Medel, M.R. Fernandez de la Campa, E.B.Gonzalez and M.L. Fernandez-Sanchez, Spectrochim. Acta Part B, 54 (1999) 251.

36. A.G. Zavarina, V.V. Demin, T.I. Nifant'eva, V.M. Shkinev, T.V. Danilova, B.Y. Spivakov, Anal. Chim. Acta, in the press

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ανάπτυξη και Πιστοποίηση Μεθοδολογίας Βασισμένη στο Σημείο Νεφέλωσης για την Πολυστοιχειακή Ανάλυση Μεταλλικών Ιόντων σε Φυσικά Νερά – Εφαρμογή στον Ποταμό Λούρο και την Παράκτια Περιοχής της Πρέβεζας

3.1 Εισαγωγή

Σε σύγκριση με το παρελθόν η πολυστοιχειακή ανάλυση των μεταλλικών ιόντων σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι απαραίτητη καθώς έχει βρεθεί μεγάλος αριθμός μετάλλων που πρέπει να παρακολουθείται σε τακτικά χρονικά διαστήματα. Ως εκ τούτου ο ακριβής προσδιορισμός των μεταλλικών ιόντων σε περιβαλλοντικά δείγματα προϋποθέτει και την ύπαρξη μεθόδων υψηλής εκλεκτικότητας και ακρίβειας ικανών να ανιχνεύσουν μεταλλοιόντα σε ποσότητες μερικών μg/L. Η ανάγκη αυτή είχε οδήγησε στην ανάπτυξη μεθόδων και τεχνικών που αποσκοπούν τόσο στην βελτιστοποίηση των αναλυτικών μετρήσεων όσο και στην ενίσχυση της διακριτικής τους ικανότητας ακόμη και στα πιο πολύπλοκα υποστρώματα (π.χ. απόβλητα).Υπό την έννοια αυτή έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι που βασίζονται αρχικά στον διαχωρισμό και ακολούθως στην προσυγκέντρωση σχεδόν όλων των οργανικών και ανόργανων ρυπαντών (1-3).

Η ανάπτυξη μιας μεθόδου βασίζεται σε μια αρχική κεντρική ιδέα (για παράδειγμα η εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης) (4) η οποία στην συνέχεια τροποποιείται και αναπτύσσεται ανάλογα με τις ιδιότητες του αναλύτη, την εφαρμογή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στην οποία στοχεύει και τον διαθέσιμο ανιχνευτή (5). Η αρχική ανάπτυξη μιας μεθόδου δίνει το έναυσμα για την ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων (βασισμένων πάντα στην ίδια αρχή) οι οποίες όμως προσφέρουν πληθώρα συγκριτικών πλεονεκτημάτων σε σχέση με την προγενέστερη μορφή της μεθόδου. Έτσι πέρα από της κλασσικές πια μεθόδους της υγρής-υγρής και υγρής-στερεάς εκχύλισης μέθοδοι, όπως συστήματα σε ροή με χημικά τροποποιημένες επιφάνειες που αλληλεπιδρούν με τον αναλύτη (6), χημικά τροποποιημένα υποστρώματα υγρής-στερεάς εκχύλισης (7), υγροποιημένες μεμβράνες (8) αλλά και πιο πρόσφατα μέθοδοι όπως η υγρή-στερεά μικροεκχύλιση (9), υγρή-υγρή μικροεκχύλιση (10), εκχύλιση υπερκρίσιμού υγρού (11) κ.λ.π., είναι πια διαθέσιμες σε κάθε εργαστήριο. Οι σημαντικότερες από αυτές που αφορούν την ανάλυση μεταλλικών ιχνοστοιχείων έχουν περιγραφεί στο 3° Κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους της διατριβής.

Μια από τις πιο πρόσφατες, σχετικά, κατηγορίες μεθόδων εκχύλισης και προσυγκέντρωσης μεταλλικών ιχνοστοιχείων είναι και αυτές που βασίζονται στην χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων (12-15) λεπτομερής περιγραφή των οποίων έχει ήδη γίνει στο θεωρητικό μέρος. Κατά βάση οι μέθοδοι αυτές στηρίζονται στον διαχωρισμό υδρόφοβων μορίων από την υδατική φάση (16,17). Υπό την έννοια λοιπόν αυτή, η ανάλυση των μετάλλων προϋποθέτει την συμπλοκοποίηση τους με κατάλληλα συμπλεκτικά αντιδραστήρια προς τον σχηματισμό συμπλόκων περιορισμένης διαλυτότητας τα οποία στην συνέχεια εκχυλίζονται στην μικκυλιακή φάση (18). Η μέθοδοι αυτές, γνωστές και ως μέθοδοι εκχύλισης σημείου νεφέλωσης, έχουν επικεντρώσει σημαντικό ενδιαφέρον και έχουν παρουσιαστεί μελέτες ανασκόπησης που αναφέρουν εκτενώς τις πιο σημαντικές εφαρμογές τους (19,20).

Στο κεφάλαιο αυτό εκμεταλλευόμενοι τα αναλυτικά πλεονεκτήματα της εκχύλισης σημείου νεφέλωσης προτείνεται μια αναλυτική μεθοδολογία για τον

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ταυτόχρονο προσδιορισμό πληθώρας μεταλλικών ιχνοστοιχείων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος με μια μόνο πορεία εκχύλισης και από το ίδιο δείγμα. Η μέθοδος βασίζεται στην συμπλοκοποίηση των μετάλλων με πυρρολιδινο-θειοκαρβαμιδικό αμμώνιο και εκχύλιση-προσυγκέντρωση των παραγόμενων συμπλόκων στα μικκύλια ενός μη-ιονικού επιφανειοδραστικού, του Triton X-114. Παρουσιάζεται η πορεία βελτιστοποίησης των πειραματικών συνθηκών για την μεγιστοποίηση της πολυστοιχειακής εκχύλισης και ακολούθως η πιστοποίηση των αποτελεσμάτων της μεθόδου με χρήση τριών διαφορετικών προσεγγίσεων:

1. Την μέθοδο γνωστής προσθήκης σε πραγματικά δείγματα
2. Την ανάλυση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς και
3. Την σύγκριση των αποτελεσμάτων της με αυτά της μεθόδου της κατευθυνόμενης κλασματικής κρυσταλλοποίησης σε χαμηλές θερμοκρασίες, που αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα του Ινστιτούτο Μονοκρυσταλλικής Έρευνας της Εθνικής Ακαδημίας Επιστημών της Ουκρανίας, με την οποία συνεργαστήκαμε.

Τέλος, παρουσιάζεται μια εκτενής εφαρμογή της μεθόδου σε φυσικά νερά στην περιοχή της Ηπείρου και πιο συγκεκριμένα στον έλεγχο των επιπέδων των μεταλλικών ιόντων στην υδάτινη στήλη δυο ιδιαίτερα σημαντικών υδάτινων οικοσυστημάτων του ποταμού Λούρου και της λίμνης Παμβώτιδας.

3.2 Πειραματικό Μέρος

3.2.1 Υλικά-Αντιδραστήρια-Σκεύη

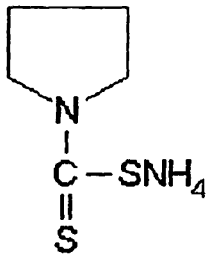
Όλα τα διαλύματα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της μεγαλύτερης δυνατής καθαρότητας για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων κατά την

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ανάλυση. Πρότυπα διαλύματα μετάλλων, για την βαθμονόμηση και ανάλυση των δειγμάτων με ICP-AES, παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις από τα Πρότυπα Διαλύματα της Ουκρανικής Πολιτείας (State Standard Solutions of Ukraine) αρχικής συγκέντρωσης 1 ή 0,1 mg/ml. Για την βαθμονόμηση και την κατασκευή των καμπυλών αναφοράς στην ατομική απορρόφηση χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα φασματοσκοπικής καθαρότητας της εταιρίας BDH (UK). HNO_3 (65%) υψηλής καθαρότητας (suprapur®, Merck, Darmstadt, Germany) χρησιμοποιήθηκε για την σταθεροποίηση των προτύπων και πραγματικών δειγμάτων αλλά και για τον καθαρισμό των σκευών. Αντίστοιχα, NaOH (30%, suprapur®, Merck, Darmstadt, Germany) και HCl (32%, Riedel-de Häen, Sleeze, Germany) χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή αραιών διαλυμάτων για την ρύθμιση του pH κατά τις εκχυλίσεις.

Το μη-ιονικό τασιενεργό Triton X-114 ή TX-114 (Fluka Chemie AG, Switzerald) χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Το διάλυμα του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου (10% w/v) πυρρολιδίνο-θειοκαρβαμιδικού αμμώνιου (APDC) (Sigma-Aldrich, Greece) παρασκευάστηκε σε διπλά απεσταγμένο νερό χωρίς περαιτέρω καθαρισμό του, καθώς χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ουσίας υψηλής καθαρότητας (99%) και διαλυτοποιήθηκε πλήρως με αραιό NaOH (παρασκευασμένο από NaOH 30%, suprapur®, Merck). Το συγκεκριμένο συμπλεκτικό αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε λόγω της σταθερότητας του σε όξινα διαλύματα, της ικανότητας του να συμπλέκει μεγάλο αριθμό μεταλλικών στοιχείων αλλά και της διαλυτότητας του σε ελαφρώς αλκαλικά υδατικά διαλύματα αποφεύγοντας έτσι την χρήση διαλυμάτων διαλυτών, που μειώνουν την απόδοση της εκχύλισης λόγω αύξησης της θερμοκρασίας νεφέλωσης. Ο χημικός τύπος του APDC φαίνεται πιο κάτω.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις μετρήσεις καθαρίστηκαν επισταμένα με απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια εκπλύθηκαν, ξεβγάλθηκαν και παρέμειναν για μια νύχτα σε $HNO_3$5% (v/v) (suprapur®, Merck). Πρίν χρησιμοποιηθούν όλα τα φιαλίδια καθαρίστηκαν με διπλά απεσταγμένο νερό και το εναπομείναν νερό απομακρύνθηκε με ξήρανση.

3.2.2 Οργανολογία – Αναλυτικές Διατάξεις

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑ) GBC 902 (GBC, Victoria, Αυστραλία) υπό τις ίδιες συνθήκες που αναφέρθηκαν και στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Η πιστοποίηση των αποτελεσμάτων έγινε με διάταξη Trace Scan Advantage (Thermo Jarrel Ash company, USA) φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP) (Μονοχρωμάτορας 0,5m με διάταξη Ebert και οπτικό φράγμα χαραγμένο σε ξεχωριστές περιοχές στα 2400 L/min and 1200 L/min). Οι συνθήκες λειτουργίας και οι ρυθμίσεις των διατάξεων κατά τις μετρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 3.1 *Συνθήκες και ρυθμίσεις των αναλυτικών διατάξεων κατά τις μετρήσεις.*

	ΦΑΑ [a]		ICP-AES [b]	
Στοιχείο	*λ (nm)*	*Εύρος σχισμής μονοχρωμάτρα (nm)*	*λ (nm)*	*Εύρος σχισμής μονοχρωμάτρα (nm)*
Cd	228,8	0,2	228,8	0,2
Pb	217,0	0,2	220,3	0,2
Cu	324,8	0,5	324,8	0,2
Cr	357,9	0,2	267,7	0,2
Zn	213,9	1,0	213,9	0,2
Fe	248,3	0,2	259,9	0,2
Ni	232,0	0,2	231,6	0,2

[a] Ρεύμα τροφοδοσίας λειτουργίας λυχνιών κοίλης καθόδου: 3mA (Cd), 6mA (Cr), 4mA (Cu), 6mA (Fe), 4mA (Pb), 5 mA (Zn) and 5mA (Ni).[b] Ισχείς: 1.350 kW (Cd, Ni, Pb), 1.150 kW (Cu, Cr, Zn, Fe), συγκεντρικός εκνεφωτής; ροή ψυκτικού is 14 L / min, πίεση αργού εκνεφωτή is 30 psi, ροή περισταλτικής αντλίας is 2.22 mL / min, βοηθητική ροή αργού is 1 L / min.

3.2.3 Δείγματα

Δείγματα νερού συλλέχθηκαν σε γυάλινα δοχεία του 1L και διηθήθηκαν με ηθμούς Whatman 0,45 μm ώστε να αφαιρεθούν τα αιωρούμενα στερεά. Το νερό, απουσία της σωματιδιακής ύλης, οξυνίζονταν σε pH < 2 με suprapur® HNO_3 (Merck) και φυλάσσονταν στους 4°C. Το πιστοποιημένο υλικό ανάφοράς (Certified Reference Material, CRM) IMEP-9 (οξυνισμένο ποτάμιο νερό) αποκτήθηκε από το Institute of Reference Materials and Measurements και χρησιμοποιήθηκε χωρίς προκατεργασία.

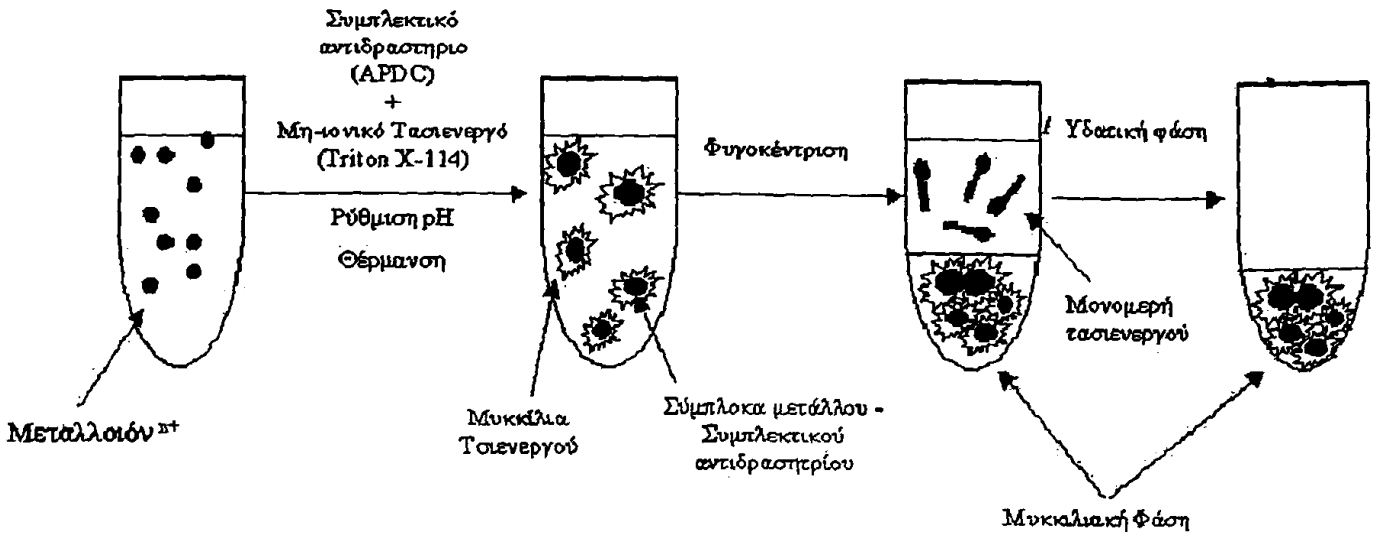
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.2.4 Πειραματικές Πορείες

3.2.4.α Προτεινόμενη πειραματική πορεία (Μέθοδος σημείου νεφέλωσης-Cloud Point extraction - CPE)

Η διαδικασία εκχύλισης πραγματοποιείται ως εξής: Δείγμα 50-100 ml (η περισσότερο ανάλογα με τα επίπεδα συγκεντρώσεων) που περιέχει 0.2-0.4% (w/v) APDC και 0.05-0.1% (w/v) TX-114, αναδεύεται και ρυθμίζεται το pH στην επιθυμητή τιμή pH (pH=4) με προσθήκη αραιού HCl (ή NaOH). Το μίγμα αναδεύεται και πάλι για περίπου 1 λεπτό και τοποθετείται σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο στους 60°C για 15 λεπτά. Ο διαχωρισμός της υδατικής από την μικυλλιακή φάση γίνεται με φυγοκέντριση για 15 λεπτά στις 3500 στροφές ανά λεπτό (σ.α.λ.). Ακολούθως το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό πάγου για να αυξηθεί το ιξώδες της μικυλλιακής φάσης και να μην επαναδιαλυθεί έτσι στην υδατική φάση. Για τον λόγο αυτόν η εναπομείνασα υδατική φάση απορρίπτεται με απλή αναστροφή του φιαλιδίου εργασίας και η όποια υπολειμματική ποσότητα νερού απομακρύνεται με ξήρανση στους 100-150°C. Η τελική, ελεύθερη ύδατος, μικυλλιακή φάση διαλύεται σε μεθανολικό διάλυμα νιτρικού οξέος (1 mol/L HNO_3) και αφήνεται για 5 περίπου λεπτά σε λουτρό υπερήχων για πλήρη διαλυτοποίηση. Το τελικό διάλυμα (μεθανολικό εκχύλισμα) αναρροφάται απευθείας χωρίς άλλη κατεργασία. «Τυφλά» δείγματα και αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των καμπυλών αναφοράς εκχυλίστηκαν με την ίδια διαδικασία. Η όλη πειραματική πορεία παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 3.1.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.1 *Διαγραμματική απεικόνιση της πορείας εκχύλισης με την μέθοδο του σημείου νεφέλωσης (Cloud Point Extraction).*

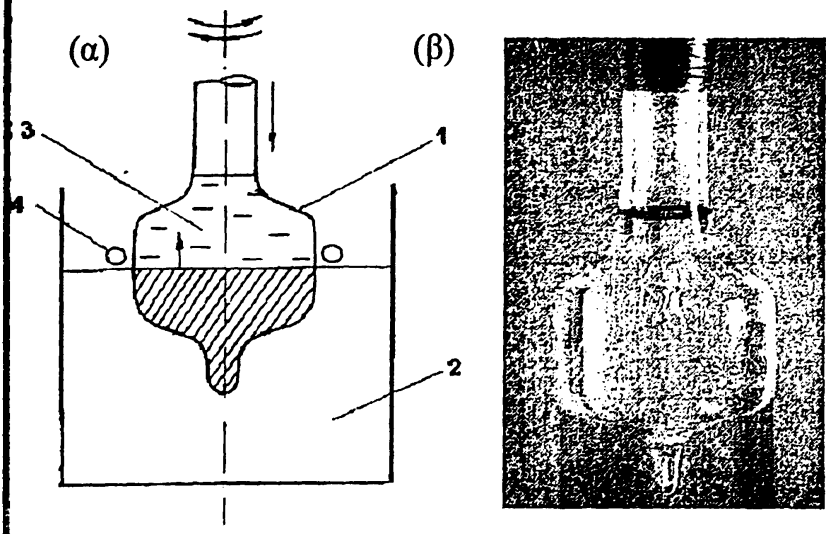
3.2.4.β Κατευθυνόμενη Κλασματική Κρυστάλλωση σε Χαμηλή Θερμοκρασία (Low Temperature Directed Crystallization – LTDC)

Η μέθοδος της κατευθυνόμενης κρυστάλλωσης (21) βασίζεται στην κρυστάλλωση του δείγματος σε χαμηλή θερμοκρασία ενώ αναμιγνύεται συνεχώς έτσι ώστε οι περιεχόμενοι σε αυτό αναλύτες διαφορετικής φύσεως (οργανικοί, ανόργανοι κλπ) να αδρανοποιούνται εντός της κρυσταλλικής φάσης συγκεντρωμένοι στο ανώτερο σημείο της. Με την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης οι αναλύτες εκχυλίζονται και αναλύονται με τις κλασικές τεχνικές (22,23).

Η μέθοδος της κατευθυνόμενης κλασματικής κρυστάλλωσης, η οποία εφαρμόζεται στο Ινστιτούτο Μονοκρυσταλλικής Έρευνας της Εθνικής Ακαδημίας Επιστημών της Ουκρανίας, πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Bridgman-Stockbarger σε αυτοματοποιημένη διάταξη (24). Συνοπτικά, δοχείο που περιέχει το υδατικό δείγμα βυθίζεται σταδιακά από την ζώνη θερμοστάτησης (αποτελούμενη από κυκλική

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αντίσταση που θερμαίνει το δείγμα πριν εισέλθει στο κρύο υγρό) σε θερμοστατούμενο στους –15°C θάλαμο ψύξης (γεμισμένος με αντιπηκτικό υγρό), ο οποίος ψύχεται με καταψύκτη συμπίεσης (compression type refrigerator). Το υδατικό διάλυμα υπό κρυστάλλωση αναμιγνύονταν με περιστροφή του φιαλιδίου προς τον κάθετο άξονα του για 3 δευτερόλεπτα και ακολουθούσε περίοδος ακινησίας για 1 δευτερόλεπτο (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2. *Διάταξη κλασματικής κατευθυνόμενης κρυστάλλωσης σε χαμηλή θερμοκρασία. (α) 1-Δοχείο δείγματος, 2-αντιπηκτικό υγρό, 3-δείγμα, 4-θερμοστάτης (β) Στάδιο εκχύλισης με το θερμό νερό να εκχυλίζει τους προσυγκεντρωμένους αναλύτες.*

Μετά την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης προστίθενται 1,5 ml ζεστού νερού στο ανώτερο σημείο του και αποχύνεται απομακρύνοντας τους ακινητοποιημένους, στο κρυσταλλικό πλέγμα, αναλύτες. Το υγρό αυτό εκχύλισμα, αναλύονταν στη συνέχεια με την διάταξη ICP-AES για την περιεκτικότητα του σε μεταλλικά ιόντα. Η ίδια πορεία ακολουθήθηκε και για την ανάλυση τυφλών δειγμάτων αλλά και για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η διάταξη της κατευθυνόμενης κλασματικής κρυστάλλωσης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

ΜΕΡΟΣ Α- Βελτιστοποίηση αναλυτικών παραμέτρων

Πριν από την εφαρμογή της μεθόδου ήταν αναγκαίο να μελετηθούν οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της εκχύλισης των μεταλλικών αναλυτών. Τα κατιόντα που επιλέχθηκαν ήταν τα εξής: Cd^{2+}, Pb^{2+},Cu^{2+},Zn^{2+}, Ni^{2+},Cr^{3+}, Fe^{3+}.

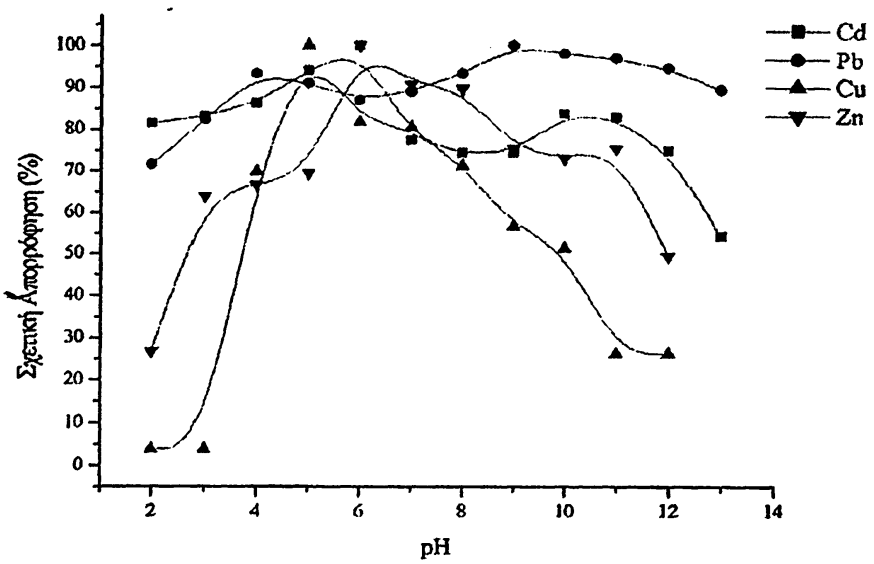
Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για την εκχύλιση των στοιχείων αυτών με APDC και υγρή-υγρή εκχύλιση είναι καλά μελετημένες και είναι διαθέσιμη εκτεταμένη βιβλιογραφία (25-27). Παρόλα αυτά η διαδικασία της προσυγκέντρωσης είναι μια πολύπλοκη διεργασία, η επιτυχία της οποίας εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την εκάστοτε πειραματική πορεία, την κατάλληλη επιλογή των πειραματικών συνθηκών, το είδος του δείγματος και την τεχνική ανάλυσης (2). Έτσι, κρίθηκε απαραίτητη η διασφάλιση των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών για την προσυγκέντρωση σημείου νεφέλωσης. Η βελτιστοποίηση της μεθόδου πραγματοποιήθηκε για κάθε μέταλλο ξεχωριστά.

Επίδραση του pH.

Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για την εκχύλιση του Fe^{3+} και Ni^{2+} με APDC και TX-114 έχουν ήδη περιγραφεί με αρκετή λεπτομέρεια (18a,28). Επίσης, λεπτομερείς είναι και οι αναφορές για το Cr^{3+} (29,30). Από τις μελέτες αυτές είναι ήδη γνωστό ότι το Ni^{2+} εκχυλίζεται ποσοτικά σε περιοχή pH από 3-6 ενώ για τον Fe^{3+} η μέγιστη εκχύλιση λαμβάνεται σε pH=5. Για το Cr^{3+} είναι επίσης γνωστό ότι εκχυλίζεται ποσοτικά σε pH μεγαλύτερο του 5 ενώ σε χαμηλότερες τιμές pH έχει παρατηρηθεί απόκλιση ≥10% από την μέγιστη εκχύλιση (29). Για τα υπόλοιπα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μεταλλικά ιχνοστοιχεία ήταν απαραίτητο να μελετηθεί η επίδραση του pH στην απόδοση της εκχύλισης τους με την προτεινόμενη μεθοδολογία. Στο ακόλουθο σχήμα (σχήμα 3.3) παρουσιάζεται η επίδραση του pH για τα στοιχεία: : Cd^{2+}, Pb^{2+},Cu^{2+},Zn^{2+}. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τα περισσότερα μεταλλικά κατιόντα εκχυλίζονται ποσοτικά σε pH 4-5.



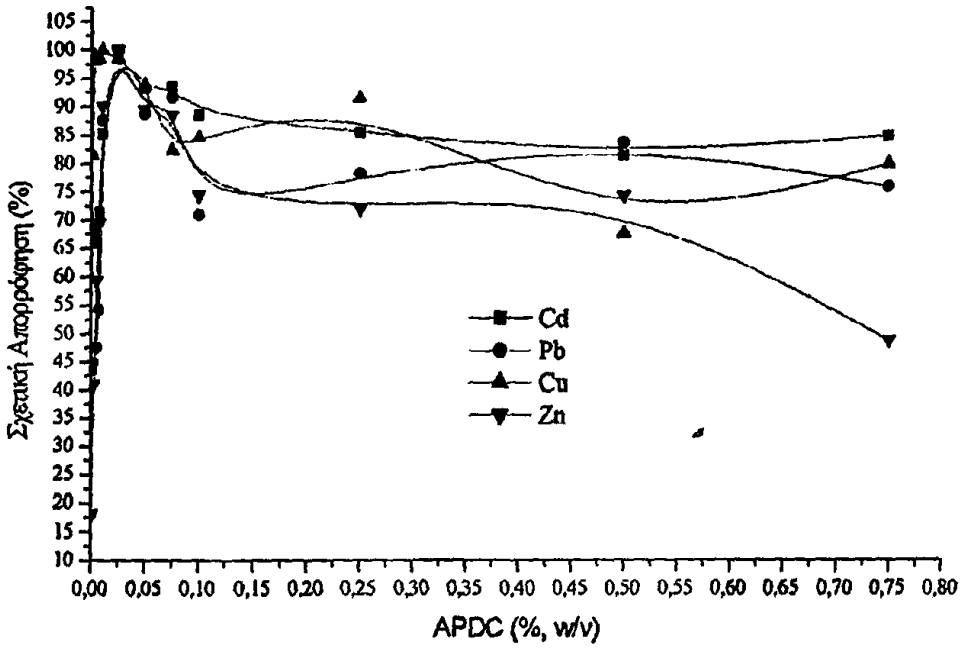
Σχήμα 3.3 *Σχετική (%) απορρόφηση κατά την εκχύλιση των μεταλλικών κατιόντων. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης ελήφθησε σε σύγκριση με πρότυπο διάλυμα ιδίου υποστρώματος και συγκέντρωσης ίση με την αναμενόμενη μετά την προσυγκέντρωση.* $[Cd^{2+}]=[Pb^{2+}]=[Cu^{2+}]=[Zn^{2+}]=50\ \mu g/L$, *[APDC] = 0,1% (w/v), [TX114] = 0.1% (w/v),* $\theta=75^{o}C$, *Χρόνος επώασης = 15 λεπτά.*

Ο Pb^{2+} παρουσιάζει μια δεύτερη κορυφή κάτι που οφείλεται στην διατήρηση της διαλυτότητας του σε υψηλά pH όπου και το APDC είναι πιο ευδιάλυτο. Για τα υπόλοιπα στοιχεία η εμφάνιση της μέγιστης απόδοσης της εκχύλισης σε τιμές pH ανάμεσα στις τιμές 4-6 είναι σύμφωνη και με την βιβλιογραφία (25-27).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επίδραση της συγκέντρωσης του APDC.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου (APDC) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4. Η αύξηση της συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου έως 0,1% (w/v) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ανάκτησης των μετάλλων ενώ η χρήση περίσσειας δεν βρέθηκε να έχει σημαντικά αρνητικά αποτελέσματα στην απόδοση της εκχύλισης. Παρόμοια είναι και η συμπεριφορά που έχει αναφερθεί και για υπόλοιπα στοιχεία υπό μελέτη Cr^{3+}, Fe^{3+} και Ni^{2}.



Σχήμα 3.4 *Επίδραση της συγκέντρωσης του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου (APDC) στην απόδοση της προτεινόμενη μεθόδου.* $[Cd^{2+}]=[Pb^{2+}]=[Cu^{2+}]=[Zn^{2+}]= 50\ \mu g/L$, *pH=4, [TX114] = 0,1% (w/v), θ=75°C, Χρόνος επώασης = 15 λεπτά.*

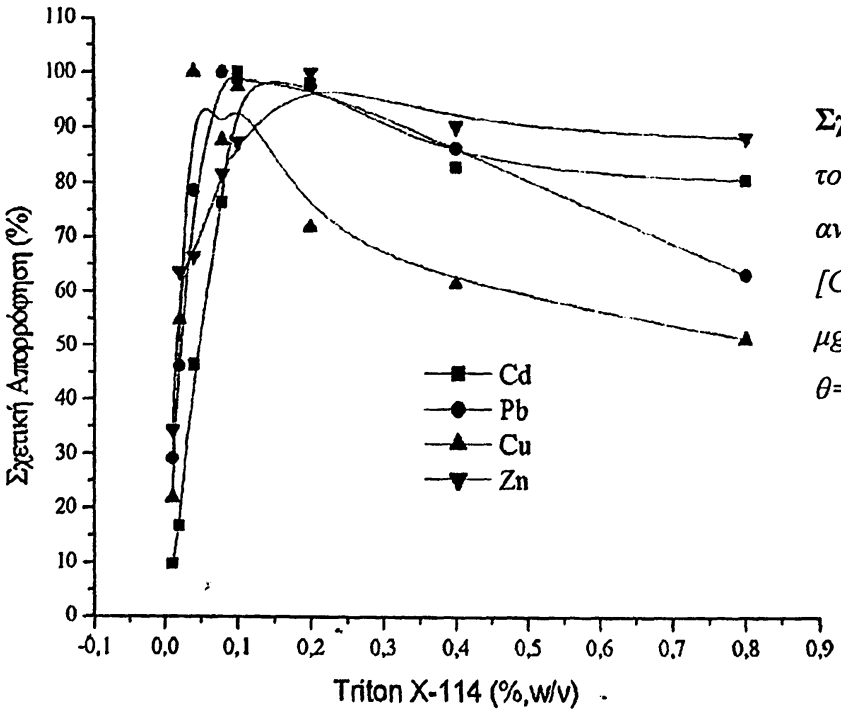
Εξαίρεση φαίνεται να αποτελεί η περίπτωση του Cu^{2+} όπου η αύξηση της συγκέντρωσης του APDC είχε σαν αποτέλεσμα την σταδιακή μείωση του ποσοστού ανάκτησης μέχρι και 40% (στην συγκέντρωση APDC = 8 g/L). Γενικά πάντως η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αύξηση της συγκέντρωσης του APDC προκαλεί μείωση του αναλυτικού σήματος και του ποσοστού ανάκτησης σε όλα τα στοιχεία αν και, όπως προαναφέρθηκε, για τα περισσότερα η μείωση αυτή δεν είναι σημαντική. Η μείωση αυτή πιθανός να οφείλεται στη μεταφορά ουδέτερων ή φορτισμένων ειδών, , συμπεριλαμβανομένου και του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου ανάλογα με το pH του υδατικού διαλύματος, στην μικυλλιακή φάση η οποία να προκαλεί αλλαγές στη θερμοκρασία νεφέλωσης (18 β, 31).

Επίδραση της συγκέντρωσης του TX-114.

Μελετήθηκε ακόμη και η επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού μέσου εκχύλισης (TX-114). Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του στην απόδοση της μεθόδου.



Σχήμα 3.5 *Επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού (TX-114) στο αναλυτικό σήμα των μετάλλων.* $[Cd^{2+}]=[Pb^{2+}]=[Cu^{2+}]=[Zn^{2+}]=$ *50 μg/L, pH=4, [APDC] = 0,1% (w/v), θ=75°C, Χρόνος επώασης = 15 λεπτά.*

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης, λαμβάνεται σε συγκεντρώσεις του επιφανειοδραστικού στην περιοχή 0,08-0,15%

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(w/v). Μεγαλύτερες ποσότητες μειώνουν το σήμα λόγω της αύξησης του όγκου της τελικής μικυλλιακής φάσης. Είναι συνεπώς κατανοητό ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες ποσότητες σε βάρος βεβαίως του παραγόμενου σήματος και του ορίου ανίχνευσης.

Επίδραση της Θερμοκρασίας.

Η βέλτιστη θερμοκρασία για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης και για τον σχηματισμό των μικκυλίων είναι μια σημαντική παράμετρος στην πορεία της προτεινόμενης εκχύλισης. Παρόλα αυτά, μιας και η βελτιστοποίηση της μεθόδου στοχεύει τελικά στην εφαρμογή της στον ταυτόχρονο προσδιορισμό των 7 μεταλλικών ιόντων, είναι επιθυμητή η γνώση της μέγιστης θερμοκρασίας που διασφαλίζει την εκχύλιση όλων των στοιχείων. Βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρουν ότι η αντίδραση του Cr^{3+} με το APDC είναι εφικτή ποσοτικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 85°C (29,30) ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία έχουν αναφερθεί μικρότερες θερμοκρασίες (14,18α, 25-28). Έτσι ως ελάχιστη θερμοκρασία για την εκχύλιση όλων των στοιχείων καθορίστηκε αυτή των 85°C. Η απόδοση της εκχύλισης των υπολοίπων στοιχείων σε θερμοκρασίες 85-90°C έδειξε ότι δεν μεταβάλλεται και ως εκ τούτου η τιμή αυτή επιλέχθηκε ως η θερμοκρασία πραγματοποίησης των εκχυλίσεων.

Επίδραση του Χρόνου Επώασης.

Αντίστοιχα, ο χρόνος πραγματοποίησης των αντιδράσεων καθορίστηκε με βάση ξεχωριστά πειράματα λαμβάνοντας και πάλι υπόψη ότι η ολοκλήρωση της αντίδρασης του Cr^{3+} με το APDC επιτυγχάνεται σε χρόνο όχι λιγότερο από 15-20

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

λεπτά. Χρόνος ίσος προς 20 λεπτά επιλέχθηκε τελικά για την εκχύλιση των πραγματικών δειγμάτων.

Παρεμποδίσεις

Επίσης μελετήθηκε η παρεμποδιστική δράση διαφόρων ανιόντων και κατιόντων στον προσδιορισμό των 7 μεταλλικών ιχνοστοιχείων. Η παρουσία άλλων μεταλλοιόντων στο διάλυμα δεν βρέθηκε να επηρεάζει τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου με την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση του συμπλεκτικού αντιδραστηρίου διατηρείται σε ικανοποιητική περίσσεια. Ιδιαίτερα τα ιόντα του Ca^{2+} και Mg^{2+}, τα οποία βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στα φυσικά νερά, δεν βρέθηκε να επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου αφού δεν αντιδρούν με το APDC. Παράλληλα, η συνύπαρξη ανιόντων όπως φωσφορικών, νιτρικών, χλωριούχων καθώς και χουμικών και φουλβικών οξέων δεν ασκούν αρνητικές επιδράσεις στην μέθοδο. Πρέπει όμως να διατηρείται η συγκέντρωση του APDC σε επίπεδα τέτοια ώστε να διασφαλίζεται η ικανοποίηση των σταθερών αντίδρασης του με τα μέταλλα και συνεπώς να τα συμπλέκει πλήρως. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανακτήσεων των 7 μεταλλικών κατιόντων παρουσία διαφόρων πιθανών παρεμποδιστικών ιόντων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 3.2 *Μελέτη επίδρασης διαφόρων παρεμποδιστικών ιόντων*

Παρεμποδιστικό ιόν	*Στοιχείο*					
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}
Ca^{2+} (100 mg/L)	99,0	99,0	100,1	99,5	99,3	99,7
Mg^{2+} (50 mg/L)	100,0	99,0	100,0	99,5	99,3	99,7
PO_4^{3-} (20 mg/L)	98,2	98,0	99,1	99,0	100,0	97,3
Cl^- (20 mg/L)	98,7	99,0	99,3	99,5	99,0	100,0
NO_3^- (20 mg/L)	101,0	100,0	99,0	99,5	99,5	100,0
Χουμικά (Φουλβικά) οξέα (20 mg/L)	98,0	98,5	97,7	99,2	99,4	98,0

Όπως παρατηρούμε δεν υπάρχουν σημαντικές παρεμποδίσεις για τις συνήθεις συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών στα φυσικά νερά και απόβλητα ενώ τα όρια ανοχής μπορούν να αυξηθούν και περαιτέρω κάνοντας χρήση μεγαλύτερης ποσότητας συμπλεκτικού αντιδραστηρίου.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί, ότι κατά τον προσδιορισμό των διαφόρων μεταλλικών στοιχείων παρατηρούνται διάφορες παρεμποδίσεις από την συνύπαρξη άλλων στοιχείων. Για παράδειγμα ο προσδιορισμός του Cr^{3+} επηρεάζεται από την συνύπαρξη ιόντων Fe^{3+}, Ni^{2+}, και Co^{2+} (29,30) ενώ τα τελευταία αυτά ιόντα προκαλούν αμοιβαίες παρεμπόδισεις κατά τον προσδιορισμό τους με ΦΑΑ (18,28). Παρόλο που κατά τον εκλεκτικό προσδιορισμό τους μπορούν να εφαρμοστούν διάφοροι τρόποι για την άρση των παρεμποδίσεων (π.χ. χρήση EDTA ως καλυπτικό αντιδραστήριο για τα Fe^{3+}, Ni^{2+}, και Co^{2+} κατά τον προσδιορισμό του Cr^{3+}, χρήση τελικής μυκκιλιακής φάσης κατάλληλης σύστασης για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των Fe^{3+}, Ni^{2+}, και Co^{2+} για την άρση των μεταξύ των παρεμποδίσεων κ.λ.π.), ο ταυτόχρονος προσδιορισμός πολλών μεταλλικών ιχνοστοιχείων δεν επιτρέπει τέτοιους χειρισμούς λόγω αύξησης της πολυπλοκότητας και του χρόνου ανάλυσης. Έτσι, για την διασφάλιση της αξιοπιστίας της μεθόδου πραγματοποιήθηκε εξομοίωση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

της σύστασης των πραγματικών δειγμάτων. Με άλλα λόγια οι καμπύλες αναφοράς κατασκευάστηκαν με χρήση προτύπων διαλυμάτων αποτελούμενων από μίγματα των 7 μετάλλων στις διαφορετικές συγκεντρώσεις της καμπύλης αναφοράς. Η μέθοδος αυτή, παρόλο που δεν αντιπροσωπεύει πλήρως την σύσταση των πραγματικών δειγμάτων, επιτρέπει έστω και την προσέγγιση των όποιων παρεμποδίσεων αυτού του είδους που εμφανίζονται κατά τον πολυστοιχειακό προσδιορισμό των μετάλλων.

ΜΕΡΟΣ Β- Πιστοποίηση των αποτελεσμάτων της μεθόδου

Μετά την βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών της μεθόδου για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των μεταλλικών στοιχείων ακολούθησε η πιστοποίηση των αποτελεσμάτων της μεθόδου με χρήση τριών διαφορετικών προσεγγίσεων:

1. Την σύγκριση των αποτελεσμάτων της με αυτά της μεθόδου της κατευθυνόμενης κλασματικής κρυστάλλωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες (LTDC).
2. Την μέθοδο γνωστής προσθήκης σε πραγματικά δείγματα και
3. Την ανάλυση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς (IMEP-9)

Σε ότι αφορά την μέθοδο LTDC είναι ήδη γνωστό (21) ότι κατά την κρυστάλλωση ο διαχωρισμός των αναλυτών περιγράφεται από την τροποποιημένη εξίσωση των Gulliver και Pfann σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{C_L}{C_O} = \left(\frac{G}{m}\right)^{1-K_L} \qquad (1)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου C_L και C_O είναι η συγκέντρωση του αναλύτη στο προσυγκεντρωμένο και στο αρχικό διάλυμα αντίστοιχα, G και m είναι οι μάζες των δειγμάτων του αναλυομένου νερού (αρχικό δείγμα) και του συμπυκνώματος (εκχύλισμα). Το K_L είναι ο συντελεστής κατανομής.

Οι συντελεστές ισορροπίας που περιγράφουν την κατανομή των διαλυτών ενώσεων είναι πρακτικά μηδενικές. Πιο συγκεκριμένα, τα μεταλλικά ιόντα είναι απόντα από το κρυσταλλικό πλέγμα του πάγου και ωθούνται εξ ολοκλήρου από την διεπιφάνεια στερεού-υγρού (πάγος-νερό) και συγκεντρώνονται στην κορυφή του φιαλιδίου από όπου και μπορούν να εκχυλιστούν. Σε υψηλούς ρυθμούς κρυστάλλωσης τα ιχνοστοιχεία συμπεριφέρονται όπως τα κύρια συστατικά του δείγματος (δηλαδή άλατα που βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες) και εγκλωβίζονται στην στερεή φάση. Οι χαρακτηριστικές τιμές του συντελεστή κατανομής πάντως δεν εξαρτώνται από το είδος και την φύση του αναλύτη αλλά κυρίως από την ιονική ισχύ του δείγματος. Η θεωρία της μεθόδου αυτής και οι αναλυτικές της εφαρμογές έχουν ήδη περιγραφεί επισταμένως.

Ακρίβεια.

Η πρώτη παράμετρος ποιοτικού ελέγχου της αξιοπιστίας της προτεινόμενης μεθόδου βασίστηκε στον προσδιορισμό της ακρίβειας της. Για τον λόγο αυτό παρασκευάστηκαν δυο πρότυπα διαλύματα και αναλύθηκαν και με τις δυο μεθόδους (CPE και LTDC). Η μελέτη αυτή στόχευε τόσο στην εξασφάλιση της αξιοπιστίας των μετρήσεων κατά την κατασκευή των καμπυλών αναφοράς (ανακτήσεις μετάλλων) όσο και στην σύγκριση των αποτελεσμάτων των δυο μεθόδων ως προς την ανάλυση προτύπων διαλυμάτων (σύγκριση των αποτελεσμάτων των καμπυλών αναφοράς). Επίσης, δίνεται η δυνατότητα μελέτης της επάρκειας της μεθόδου για τον ταυτόχρονο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προσδιορισμό των μετάλλων υπό ανάλυση, δεδομένου ότι μερικά μέταλλα παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό άλλων όπως προαναφέρθηκε. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 3.3) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης. Η ισοδυναμία των μεθόδων ελέγχθηκε με την χρήση του t-test. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές των t_1 και t_2 υπολογίστηκαν από την ακόλουθη σχέση (32,33):

$$t_{1,2} = \frac{|\Pi\rho o\sigma\tau\acute{\varepsilon}\theta\eta\kappa\alpha\nu - \text{B}\rho\acute{\varepsilon}\theta\eta\kappa\alpha\nu|}{s}\sqrt{n} \qquad (2)$$

όπου s η απόλυτη τιμή της τυπικής απόκλισης και t(P,v) η τιμή του συντελεστή t για αξιοπιστία P=0,95 και αριθμό μετρήσεων v=5, $t_{0,95,5}$= 2,571 το οποίο είναι και η κρίσιμη τιμή του t. Οι τιμές του s υπολογίστηκαν από τα πειράματα (αριθμός μετρήσεων =6).

Κατά τον ίδιο τρόπο οι τιμές του t_3 που αντιπροσωπεύουν την σύγκριση των δυο μεθόδων υπολογίστηκαν σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$t_3 = \frac{|\text{CPE} - \text{LTDC}|}{\sqrt{\left(\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}\right) \times \left[\frac{s_A^2(n_A - 1) + s_B^2(n_B - 1)}{n_A + n_B - 2}\right]}} \qquad (3)$$

όπου για n_A=n_B=n=6 η σχέση (3) απλοποιείται στην (4):

$$t_3 = \frac{|\text{CPE} - \text{LTDC}|}{\sqrt{s_A^2 + s_B^2}}\sqrt{n} \qquad (4)$$

Για n=6 το t κρίσιμο είναι $t_{0.95,v}$ =2.228, όπου v= n_A+n_B-2=10

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε οι δυο μέθοδοι παρέχουν ικανοποιητικές ανακτήσεις και αποτελεσματική καταγραφή της σύστασης των δυο διαλυμάτων στα διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων τα οποία μελετήθηκαν. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι διαφορές μεταξύ των προστιθεμένων συγκεντρώσεων και αυτών που

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προσδιορίστηκαν καθώς και οι συγκριτικές τιμές μεταξύ των δυο μεθόδων, είναι ασήμαντες όπως καθορίζεται από τα αποτελέσματα του t-test σε επίπεδο σημαντικότητας P=0,95. Σε μερικές μεμονωμένες περιπτώσεις το κρίσιμο t είναι μικρότερο από το πειραματικό κάτι που μπορεί να αποδοθεί στον μικρό αριθμό των αναλύσεων του κάθε δείγματος (n=6).

Πίνακας 3.3 *Συγκριτικά αποτελέσματα από την ανάλυση προτύπων διαλυμάτων γνωστής σύστασης.*

1° Πρότυπο διάλυμα

Στοιχείο	Προστέθηκαν	Βρέθηκε με CPE[a]	Βρέθηκε με LTCD[a]	t_1 CPE[b]	t_2 LTDC[b]	t_3 CPE - LTDC[c]
Cd	0,1	0,15 ± 0,02	0,12 ± 0,03	6,12	1,63	2,04
Pb	1,0	1,1 ± 0,4	0,9 ± 0,3	0,61	0,82	0,98
Cu	3,0	3,2 ± 0,4	3,4 ± 0,3	1,22	3,26	0,98
Cr	1,0	0,9 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,81	2,45	0,68
Fe	250,0	248 ± 12	255 ± 14	0,41	0,87	0,93
Zn	20,0	19,2 ± 0,8	19 ± 1	2,45	2,45	0,38
Ni	1,0	0,9 ± 0,3	0,9 ± 0,2	0,82	1,22	0,00

[a] Διάστημα εμπιστοσύνης για πιθανότητα P=0,95; Αριθμός αναλύσεων n=6. Επίπεδο σημαντικότητα 2α.

[b] t κρίσιμο (για P=0,95 και βαθμούς ελευθερίας ν=5) είναι 2,571

t κρίσιμο (για P=0,99 και βαθμούς ελευθερίας ν=5) είναι 4,032

[c] t κρίσιμο (για P=0,95 και βαθμούς ελευθερίας $\nu = n_{CPE} + n_{LTDC} - 2 = 10$) είναι 2,228

t κρίσιμο (για P=0,99 και βαθμούς ελευθερίας $\nu = n_{CPE} + n_{LTDC} - 2 = 10$) είναι 3,169

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2° Πρότυπο διάλυμα

Στοιχείο	Προστέθηκαν	Βρέθηκε με CPE[a]	Βρέθηκε με LTCD[a]	t_1 CPE[b]	t_2 LTDC[b]	t_3 CPE - LTDC[C]
Cd	0,3	0,29 ± 0,06	0,35 ± 0,08	0,41	1,53	1,47
Pb	9,0	8,8 ± 0,8	8,0 ± 1,0	0,61	2,45	1,53
Cu	9,0	9,1 ± 0,4	8,7 ± 0,5	0,61	1,47	1,53
Cr	3,0	2,8 ± 0,7	2,6 ± 0,6	0,70	1,63	0,53
Fe	280,0	277 ± 15	270 ± 16	0,49	1,53	0,78
Zn	40,0	41 ± 1	39 ± 1	2,45	2,45	3,46
Ni	3,0	2,6 ± 0,5	3,0 ± 0,5	1,96	0	1,38

[a] Διάστημα εμπιστοσύνης για πιθανότητα P=0,95; Αριθμός αναλύσεων n=6. Επίπεδο σημαντικότητα 2α.

[b] t κρίσιμο (για P=0,95 και βαθμούς ελευθερίας ν=5) είναι 2,571

t κρίσιμο (για P=0,99 και βαθμούς ελευθερίας ν=5) είναι 4,032

[c] t κρίσιμο (για P=0,95 και βαθμούς ελευθερίας $\nu = n_{CPE} + n_{LTDC} - 2 = 10$) είναι 2,228

t κρίσιμο (για P=0,99 και βαθμούς ελευθερίας $\nu = n_{CPE} + n_{LTDC} - 2 = 10$) είναι 3,169

Έλεγχος Ανακτήσεων.

Έχοντας διασφαλίσει την αποδοτικότητα της μεθόδου για την ποσοτική εκχύλιση των προτύπων διαλυμάτων ακολούθησε έλεγχος των ανακτήσεων της μεθόδου από πραγματικά υδατικά δείγματα. Δείγμα από τον ποταμό Λούρο αναλύθηκε για τον σκοπό αυτό για την περιεκτικότητα του στα 7 μεταλλικά στοιχεία και εφαρμόσθηκε η μέθοδος γνωστής προσθήκης. Για λόγους σύγκρισης με την μέθοδο LTDC δείγμα νερού από την περιοχή Kharkov της Ουκρανίας υποβλήθηκε στην ίδια διαδικασία ώστε να ελεγχθεί η ισοδυναμία των μεθόδων και σε θέματα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ανακτήσεων από πραγματικά δείγματα πριν από την εφαρμογή τους σε αυτά. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4 δείχνουν ότι και οι δύο μέθοδοι προσφέρουν ικανοποιητικές ανακτήσεις ενώ οι τιμές του t-test φανερώνουν την ισοδυναμία των μεθόδων και για τις ανακτήσεις από πραγματικά δείγματα. Επίσης, πραγματοποιήθηκε t-test και για τα αποτελέσματα του πίνακα 3.4 συνολικά (για όλα τα στοιχεία ταυτόχρονα και όχι για κάθε ένα ξεχωριστά όπως περιγράφηκε μέχρι τώρα) το οποίο και έδειξε πως το πειραματικό t και των δυο μεθόδων (t_{CPE} = 0,54 και t_{LTDC} = 1,1) είναι και πάλι μικρότερο από το t κρίσιμο = 2,44 σε επίπεδο σημαντικότητας P=0,95. Η εφαρμογή του t-test και στα ποσοστά ανακτήσεων μεταξύ των δυο μεθόδων έδειξε επίσης ότι οι δυο αυτές μέθοδοι είναι ισοδύναμες και σε ότι αφορά τις ανακτήσεις από πραγματικά δείγματα (t πειραματικό = 0,007, P=0,95).

Εφαρμογή.

Μετά την αξιολόγηση των δυο μεθόδων και έχοντας διαπιστώσει την ισοδυναμία τους εφαρμόσθηκαν σε πραγματικά δείγματα από την λίμνη των Ιωαννίνων Παμβώτιδα, τα οποία υποβλήθηκαν σε ανάλυση και με τις δυο μεθόδους. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 3.4 *Ανακτήσεις από πραγματικά δείγματα. Όλες οι συγκεντρώσεις σε μg/L.*

	CPE					LTDC				
	Ποτάμιο νερό (ποταμός Λούρος)					Δεξαμενή νερού Pecheneg (επιφανειακό δείγμα) (Περιοχή Kharkov, Ουκρανίας)				
Στοιχείο	Βρέθηκαν	Προστέθηκαν	Μετρήθηκαν μετά την προσθήκη	Ανάκτηση (%)	t_4 [a]	Βρέθηκαν	Προστέθηκαν	Μετρήθηκαν μετά την προσθήκη	Ανάκτηση (%)	t_4 [a]
Cd^{2+}	0,20±0,02	1	1,3±0,3	110	0,527	0, 21±0,07	0,3	0,4±0,1	80	0,71
Pb^{2+}	9,2±0,8	3	12,3±0,9	103	0,382	0,6±0,2	1	1,8±0,4	112	0,935
Cu^{2+}	12,3±1,0	10	22,2±1,2	99	0,417	0,42±0,09	3	3,2±0,4	94	1,12
Cr^{3+}	10,5±1,0	2	12,4±1,3	95	0,292	1,3±0,3	1	2,5±0,5	109	0,716
Zn^{2+}	22,4±1,2	15	37,2±1,7	99	0,335	8±1	20	28,1±0,2	100	0,205
Fe^{3+}	188±12	50	239±15	102	0,021	232±13	250	490±22	102	0,207
Ni^{2+}	1,2±0,2	5	6,0±0,6	96	0,267	4,5±0,8	3	8±1	107	0,817

[a] t κρίσιμο "Βρέθηκαν + Προστέθηκαν vs. Μετρήθηκαν" (για P=0,95 και βαθμούς ελευθερίας ν=10) είναι 2,228

t κρίσιμο (για P=0,99 και βαθμούς ελευθερίας ν=10) είναι 3,169

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 3.5 *Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων πραγματικών δειγμάτων. Όλες οι συγκεντρώσεις σε μg/L.*

	Λιμναίο νερό (Βαθός 3 m)			Λιμναίο νερό (Βαθός 2 m)		
Στοιχείο	CPE	LTDC	t_3 (CPE vs. LTDC)[a]	CPE	LTDC	t_3 (CPE vs LTDC)[a]
Cd^{2+}	0,20±0,04	0,10±0,03	4,89	0,40±0,06	0,20±0,07	5,31
Pb^{2+}	1,3±0,2	2,0±0,4	3,83	8,5±1,0	7,0±1,0	2,08
Cu^{2+}	4,0±0,4	4,0±0,4	0	5,0±0,7	4,0±0,4	3,04
Cr^{3+}	2,3±0,4	1,5±0,3	3,92	3,0±0,5	2,0±0,3	4,2
Fe^{3+}	437±24	450±25	0,92	680±33	670±20	0,63
Zn^{2+}	12±1	10±1	3,46	77,5±9,0	80±4	0,62
Ni^{2+}	1,4±0,2	<2	–	δ.π.[b]	δ.π..[b]	–

Διάστημα εμπιστοσύνης για πιθανότητα P=0,95; Αριθμός αναλύσεων n=6. Επίπεδο σημαντικότητας 2α. [a]t κρίσιμο (για P=0,95 και βαθμούς ελευθερίας $\nu = n_{CPE} + n_{LTDC} - 2=10$) είναι 2,228. t κρίσιμο (για P=0,99 και βαθμούς ελευθερίας $\nu = n_{CPE} + n_{LTDC} - 2=10$) είναι 3,169. [b] Δεν προσδιορίστηκε

Από τα δεδομένα του πίνακα 3.5 γίνεται φανερό ότι τα αποτελέσματα των δυο μεθόδων είναι γενικά ικανοποιητικά για τα μεγαλύτερα επίπεδα συγκεντρώσεων. Όμως στα χαμηλότερα επίπεδα στατιστικές διαφορές παρατηρήθηκαν και στα δυο επίπεδα σημαντικότητας που εξετάστηκαν (P=0,95 και P=0,99). Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν εν μέρει στον μικρό αριθμό των αναλύσεων (n=6) αλλά και στην εφαρμογή των μεθόδων σε μορφή batch κάτι που μπορεί να συνεισφέρει σε αναλυτικά σφάλματα και ειδικότερα στα χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η ανάλυση των δειγμάτων από το εργαστήριο της Ουκρανίας έγινε με μεγάλη καθυστέρηση λόγω του παρατεταμένου χρόνου αποθήκευσης και μεταφοράς των δειγμάτων. Αυτό ενώ δεν αποτελεί πρόβλημα για τα πρότυπα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διαλύματα (όπου δεν συνυπάρχουν άλλα στοιχεία), είναι πιθανό να οδηγήσει σε αλλαγή της σύστασης στα πραγματικά δείγματα λόγω αλληλεπιδράσεων των μεταλλικών ιόντων με τα συστατικά του δείγματος και ειδικότερα αυτών που βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μερικών μg/L.

Η διαφορά των αποτελεσμάτων που παρατηρήθηκε κατά την ανάλυση των πραγματικών δειγμάτων μπορεί να οφείλεται και σε μια άλλη παράμετρο. Όπως προαναφέρθηκε η μέθοδος στόχευε στην πολυστοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων από ένα μόνο δείγμα και μια πορεία εκχύλισης. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αποκλίσεις από τις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων εκχύλισης του κάθε μετάλλου στα πλαίσια συμβιβασμού για την επίτευξη ικανοποιητικής εκχύλισης όλων των στοιχείων. Από τους πίνακες 3.3-3.5 μπορούμε να υπολογίσουμε ότι η τυπική απόκλιση των μετρήσεων με την μέθοδο CPE κυμαίνονταν από 4% - 35% ανάλογα με τα επίπεδα των συγκεντρώσεων, κάτι που έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες συγκριτικές μελέτες με άλλες μεθόδους εκχύλισης και προσδιορισμού (34). Σε γενικές γραμμές πάντως η τυπική απόκλιση κυμαίνονταν από 4,5% - 10% με εξαίρεση τα στοιχεία Cr^{3+} και Ni^{2+}. Η μεγάλη τυπική απόκλιση για το Ni^{2+} μπορεί να αποδοθεί στις υψηλές τιμές του σιδήρου στα δείγματα, που όπως είναι γνωστό μειώνει το σήμα του Ni^{2+} (όπως και το Co^{2+}) (18a). Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να χρησιμοποιηθεί διαφορετικό μέσο εκχύλισης από απλό μεθανολικό διάλυμα νιτρικού οξέος (18α). Στην περίπτωση του, Cr^{3+} η μεγάλη τυπική απόκλιση (περίπου 10-20% ανάλογα με την συγκέντρωση) μπορεί να αποδοθεί τόσο στην υψηλή περιεκτικότητα του δείγματος σε Fe^{3+} (που όπως προαναφέραμε δρα παρεμποδιστικά στον προσδιορισμό του Cr^{3+}) όσο κυρίως στο pH το οποίο επιλέχθηκε για την εκχύλιση. Όπως έχει αναφερθεί η αντίδραση μεταξύ του Cr^{3+} και του APDC ευνοείται σε τιμές

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

pH μεγαλύτερες του 5 ενώ σε χαμηλότερες τιμές αναφέρεται απόκλιση της τάξης του 10% από το βέλτιστο και σε άλλες μελέτες (29,30).

Η ακρίβεια της μεθόδου LTDC όμως, ήταν καλύτερη και κυμαίνονταν από 2,5% - 9%. Αυτό μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στην διαφορετική διάταξη μέτρησης η οποία επηρεάζεται λιγότερο από παρεμποδίσεις σε σχέση με την ΦΑΑ. Εντούτοις, και στην περίπτωση αυτή, η προσυγκέντρωση και άλλων ιόντων και συστατικών του δείγματος μαζί με τα 7 μεταλλικά ιόντα μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση των αποτελεσμάτων των ανακτήσεων στις χαμηλότερες κυρίως περιοχές συγκεντρώσεων.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα κρίθηκε απαραίτητο να εφαρμοστεί και μια τρίτη μέθοδος πιστοποίησης των αποτελεσμάτων κάνοντας χρήση ενός πιστοποιημένου υλικού αναφοράς. Το Πιστοποιημένο Υλικό Αναφοράς (Certified Reference Material, CRM) IMEP-9 (οξυνισμένο ποτάμιο νερό), το οποίο διατίθεται από το Institute of Reference Materials and Measurements, αναλύθηκε για την περιεκτικότητα του στα 7 μεταλλικά στοιχεία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6 *Προσδιορισμός και ανακτήσεις μετάλλων από πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (IMEP-9).*

Στοιχείο	Τιμή Αναφοράς	Βρέθηκαν με CPE	Σχετικό σφάλμα (%)
Cd^{2+}	9,35	8,82	-5,7
Pb^{2+}	12,91	13,10	+1,5
Cu^{2+}	11,18	10,80	-3,4
Cr^{3+}	15,65	14,90	-4,8
Zn^{2+}	9,54	9,68	+1,4
Fe^{3+}	105,55	105,00	-0,52
Ni^{2+}	11,21	11,00	-1,8

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΜΕΡΟΣ Γ- Εφαρμογές

- Η μέθοδος που περιγράφηκε παραπάνω εφαρμόστηκε για τον έλεγχο των επιπέδων των συγκεντρώσεων των 6 μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε φυσικά νερά από την περιοχή της Ηπείρου. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες στον ποταμό Λούρο και την ευρύτερη παράκτια περιοχή της Πρέβεζας κατά το χρονικό διάστημα από τον Νοέμβριο του 2000 μέχρι τον Δεκέμβριο του 2001 όπως φαίνεται και στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3.7 *Ημερομηνίες δειγματοληψιών στον ποταμό Λούρο.*

Κωδικός Δειγματοληψίας	Ημερομηνίας Δειγματοληψίας
S1	4 Νοεμβρίου 2000
S2	17 Δεκεμβρίου 2000
S3	13 Ιανουαρίου 2001
S4	25 Μαρτίου 2001
S5	8 Ιουνίου 2001
S6	28 Οκτωβρίου 2001
S7	12 Δεκεμβρίου 2001

Χαρακτηριστικά περιοχών μελέτης

Ποταμός Λούρος.

Ο ποταμός Λούρος, συνολικού μήκους 75 Km έχει συνολική επιφάνεια 986 Km^2 και μέση ετήσια παροχή 19 m^3 / s και εκβάλει στον Αμβρακικό Κόλπο. Πέντε σημεία δειγματοληψίας επιλέχθηκαν κατά μήκος του ποταμού. Το πρώτο (Σ1) βρίσκεται στις πηγές, το δεύτερο (Σ2) βρίσκεται μετά τις ιχθυοτροφικές μονάδες που εδράζουν στο 35 Km περίπου από τα Ιωάννινα, το τρίτο (Σ3) στο 50° Km, το τέταρτο (Σ4) στην Γέφυρα Καλογήρου και τέλος το πέμπτο (Σ5) στις εκβολές του Λούρου. Η ευρύτερη περιοχή των σημείων Σ1 και Σ2 είναι μια ενδιάμεση περιοχή με δασικές και καλλιεργήσιμες εκτάσεις όπου συγκεντρώνεται αυξημένη ιχθυοτροφική δραστηριότητα. Τα σημεία Σ3 και Σ4 βρίσκονται κοντά σε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

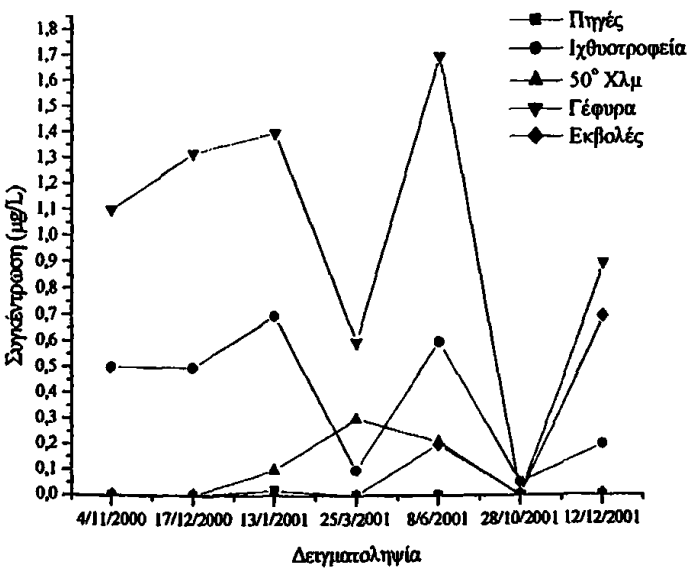
περιοχές με γεωργικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες ενώ το σημείο Σ5 βρίσκεται πολύ κοντά στις εκβολές του Λούρου. Επίσης, επιλέχθηκαν και τρία σημεία δειγματοληψίας στην ευρύτερη παράκτια περιοχή του Αμβρακικού κόλπου, ένα στο λιμάνι της Πρέβεζας (Α1), ένα στην περιοχή Μαργαρώνα (γειτονικά με το λιμάνι της Πρέβεζας) (Α2) και ένα στην περιοχή Μύτικα (από το Λιμάνι της Πρέβεζας και εκτός του Αμβρακικού κόλπου) (Α3). Στον Χάρτη 3.1 παρουσιάζονται τα σημεία δειγματοληψίας.

Αποτελέσματα Ελέγχου Ρύπανσης

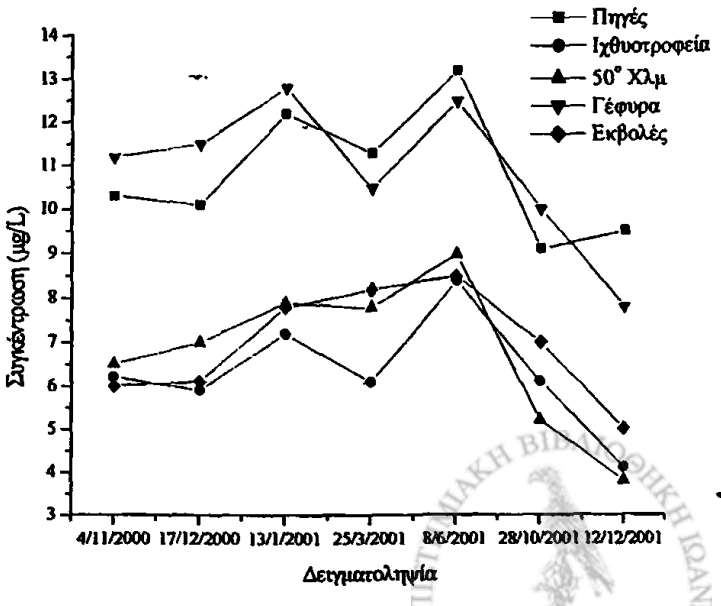
Ποταμός Λούρος.

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται διαγραμματικά οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ανάλογα με την περιοχή δειγματοληψίας και την χρονική περίοδο. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε μέταλλο ξεχωριστά και ανάλογα με τον σταθμό δειγματοληψίας σε σχέση με την χρονική περίοδο.

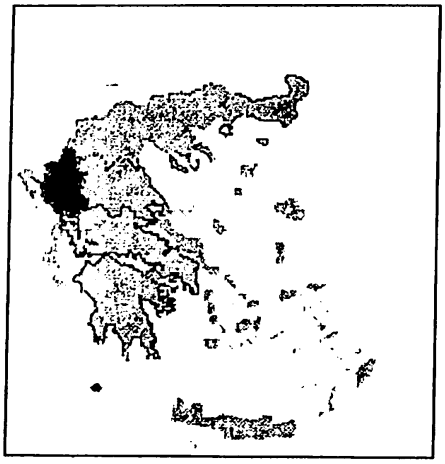
Cd^{2+}



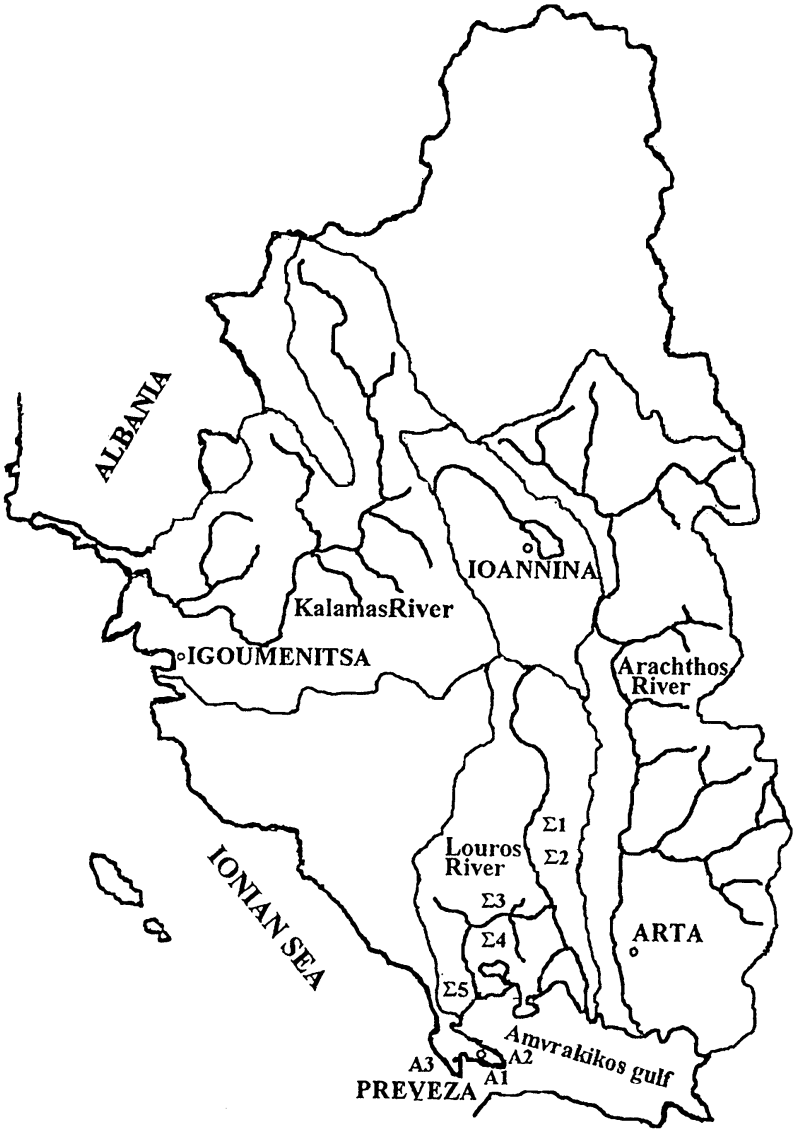
Cr^{3+}



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



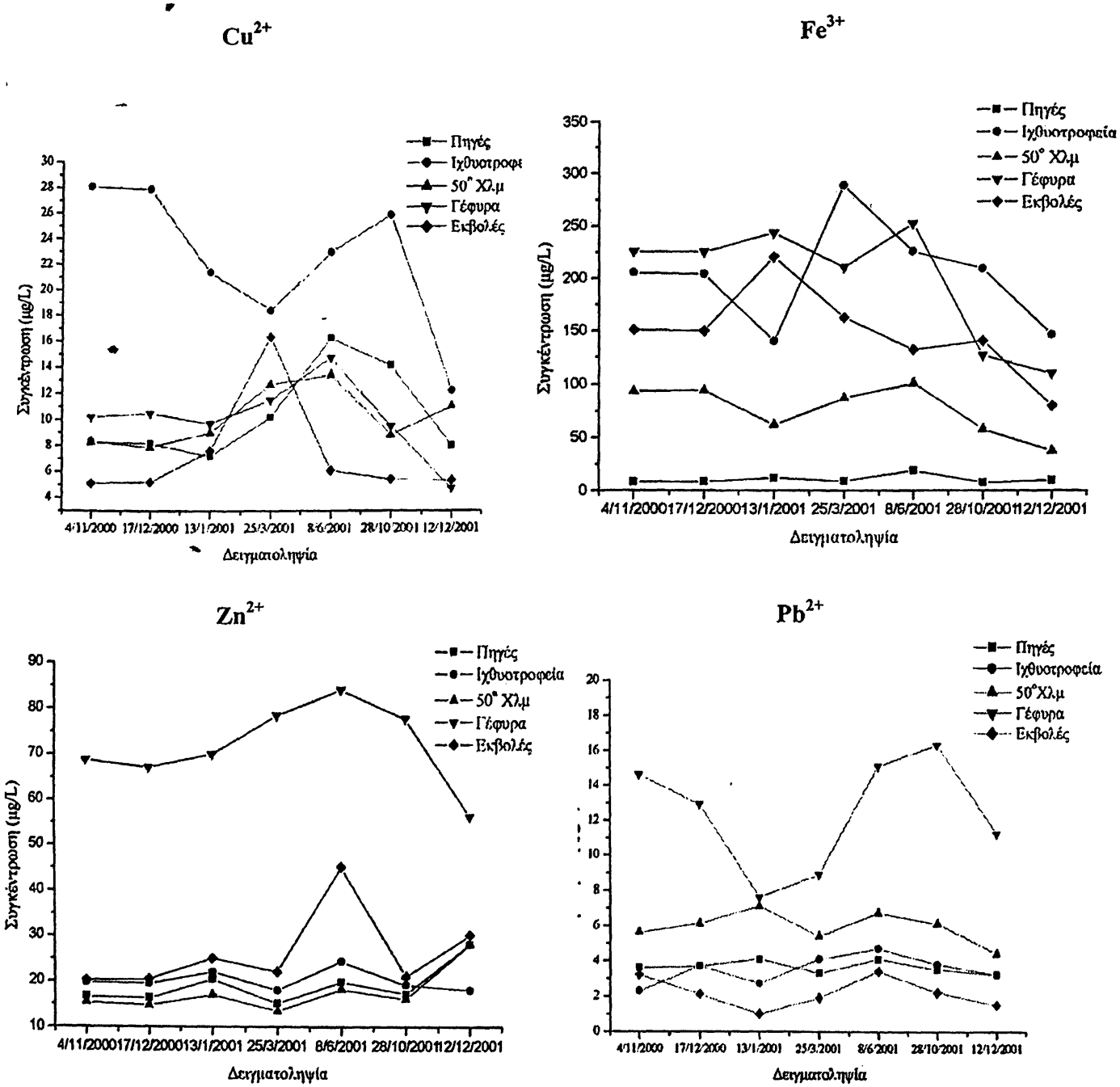
(α)



(β)

Χάρτης 3.1 *(α) Γεωγραφική θέση περιοχής μελέτης, (β) Σημεία δειγματοληψίας*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.6 *Συγκεντρώσεις μετάλλων ανά σταθμό δειγματοληψίας για κάθε χρονική περίοδο.*

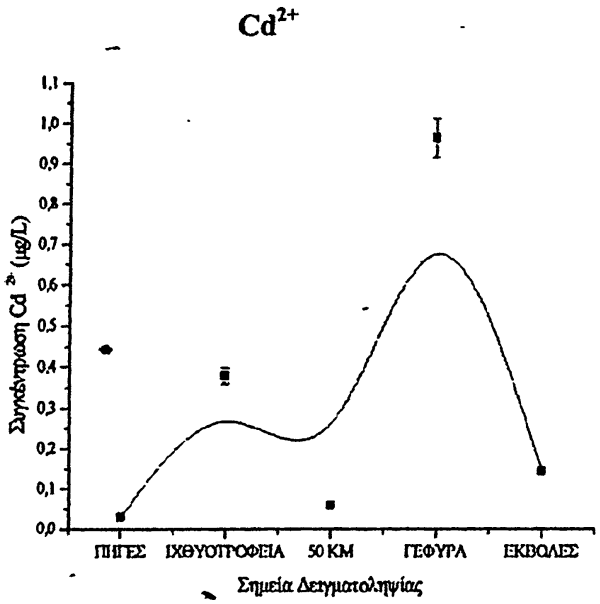
Από τα διαγράμματα του σχήματος 3.6 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η χρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων των περισσοτέρων μετάλλων χαρακτηρίζεται από εποχιακή διακύμανση η οποία φαίνεται να κορυφώνεται στους καλοκαιρινούς

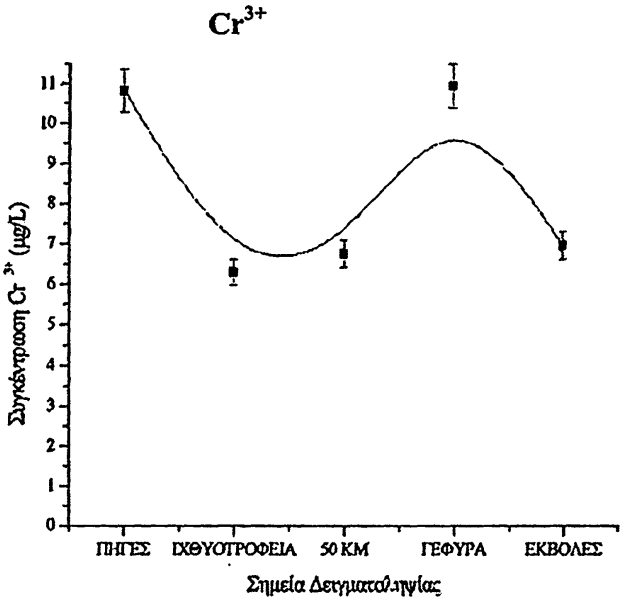
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

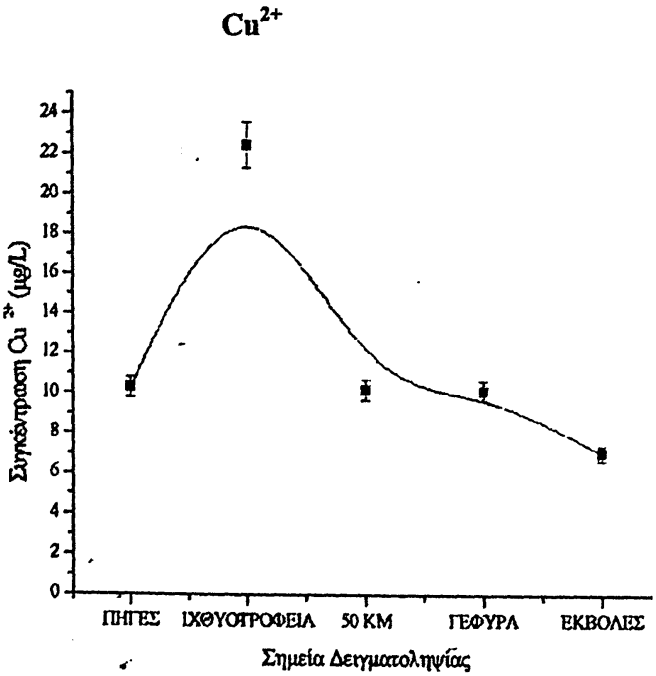
μήνες. Αυτό είναι λογικό δεδομένης της ελάττωσης της παροχής του ποταμού κατά την θερινή περίοδο. Παρόλα αυτά, η διακύμανση των συγκεντρώσεων των μετάλλων φαίνεται να επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες πέραν της παροχής του ποταμού. Στην περίπτωση του Cd^{2+} οι μετρούμενες συγκεντρώσεις είναι χαμηλότερες από 2 μg/L με αποτέλεσμα η όποια διακύμανση να μπορεί να αποδοθεί εξίσου και σε άλλους, λιγότερο προβλεπόμενες, παράγοντες (ημέρα δειγματοληψίας, καιρικές συνθήκες, σημείο δειγματοληψίας κ.α.). Επίσης, για τα στοιχεία Cr^{3+} και Pb^{2}, και ειδικότερα για το Cr^{3+}, είναι φανερό ότι προϋπάρχουν στην περιοχή ως φυσικά συστατικά του εδαφικού υποστρώματος καθώς εμφανίζονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις από τα πρώτα κιόλας σημεία δειγματοληψίας κοντά στις πηγές. Αν και λιγότερο εμφανές στην περίπτωση του Pb^{2+}, η ύπαρξη φυσικών πηγών φαίνεται να επαληθεύεται τόσο από την ύπαρξη συγκεντρώσεων της τάξης των 3-4 μg/L στις πηγές όσο και από το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις στον ποταμό Λούρο ήταν μεγαλύτερες από ότι σε άλλα ποτάμια της Ελλάδας (35). Στην περίπτωση τέλος του Fe^{3+} η ανθρωπογενής αλλά και φυσική προέλευση του στοιχείου αυτού δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων αναφορικά με την ύπαρξη εποχιακών μεταβολών. Γενικά πάντως η διαλυτή συγκέντρωση του στα σημεία «Γέφυρα» και «Ιχθυοτροφεία» ήταν ιδιαίτερα υψηλή. Παρόμοιες τιμές πάντως έχουν αναφερθεί και για άλλα ποτάμια της Ελλάδας και ανάλογα με τον σταθμό δειγματοληψίας (35).

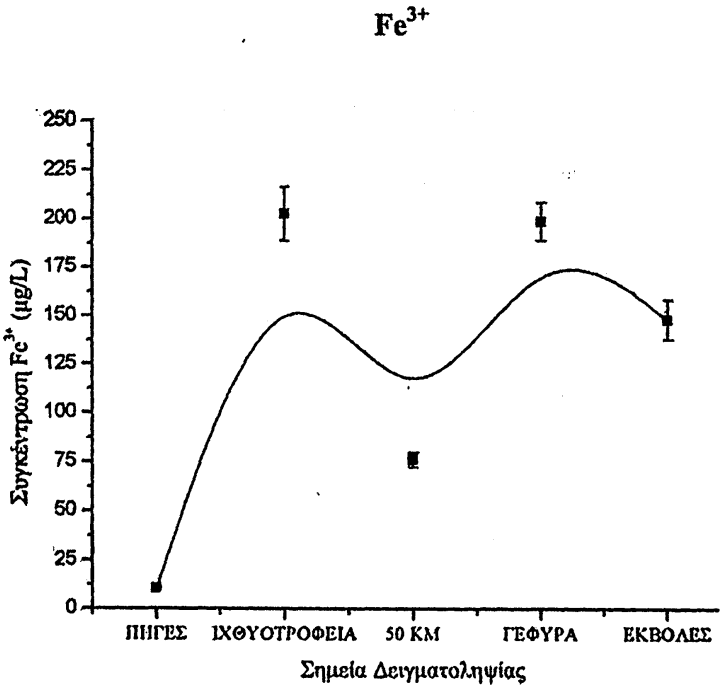
Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ανάλογα με τον σταθμό δειγματοληψίας καθ'όλη την διάρκεια πραγματοποίησης της μελέτης παρουσιάζονται στα διαγράμματα του σχήματος 3.7.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

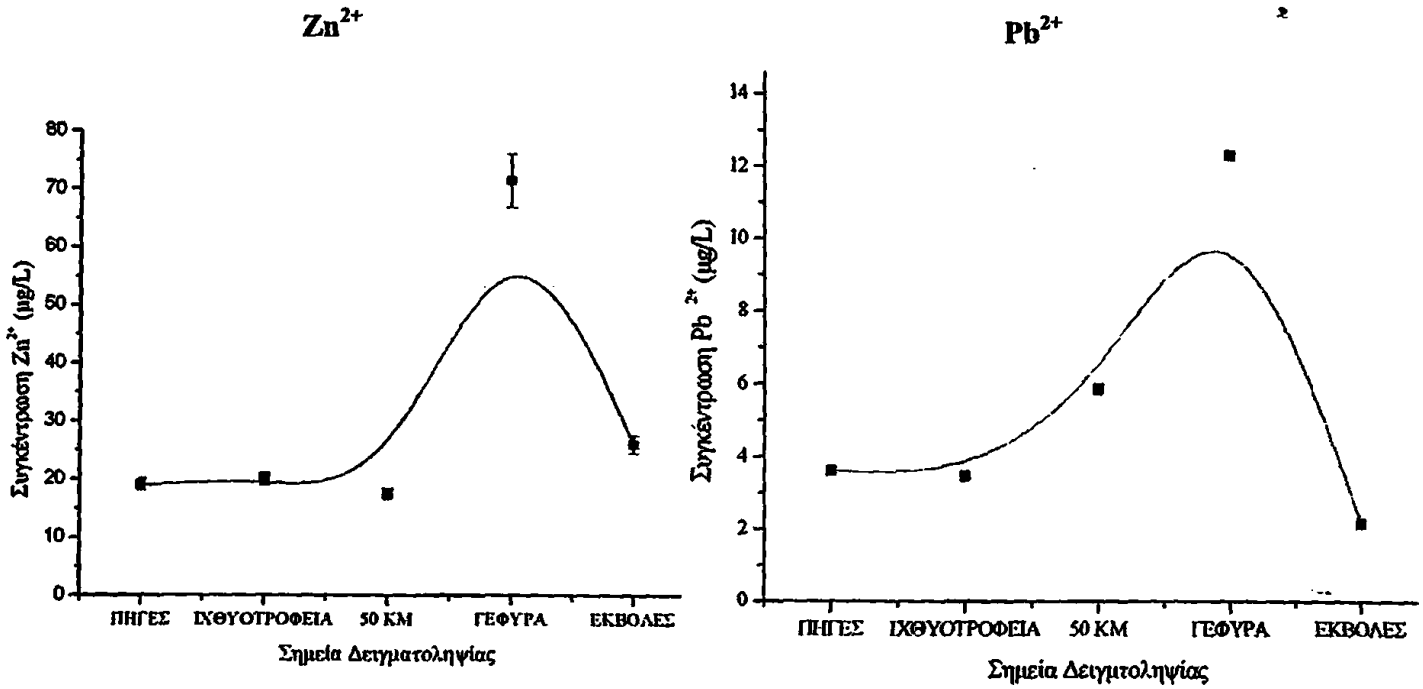








ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

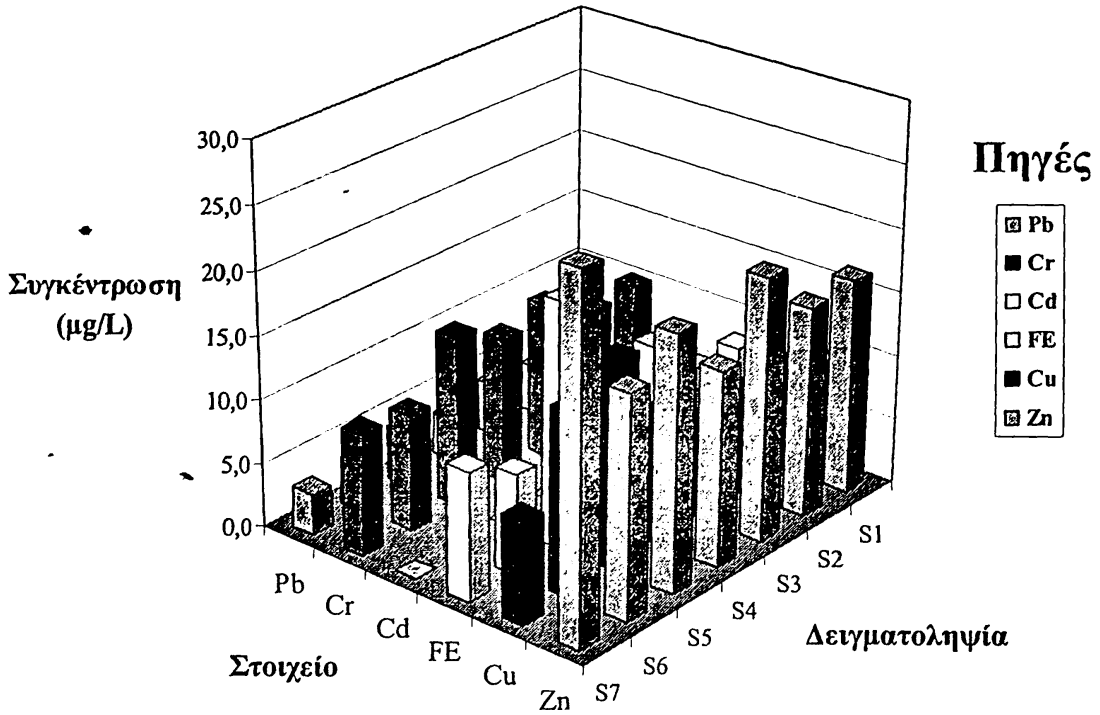


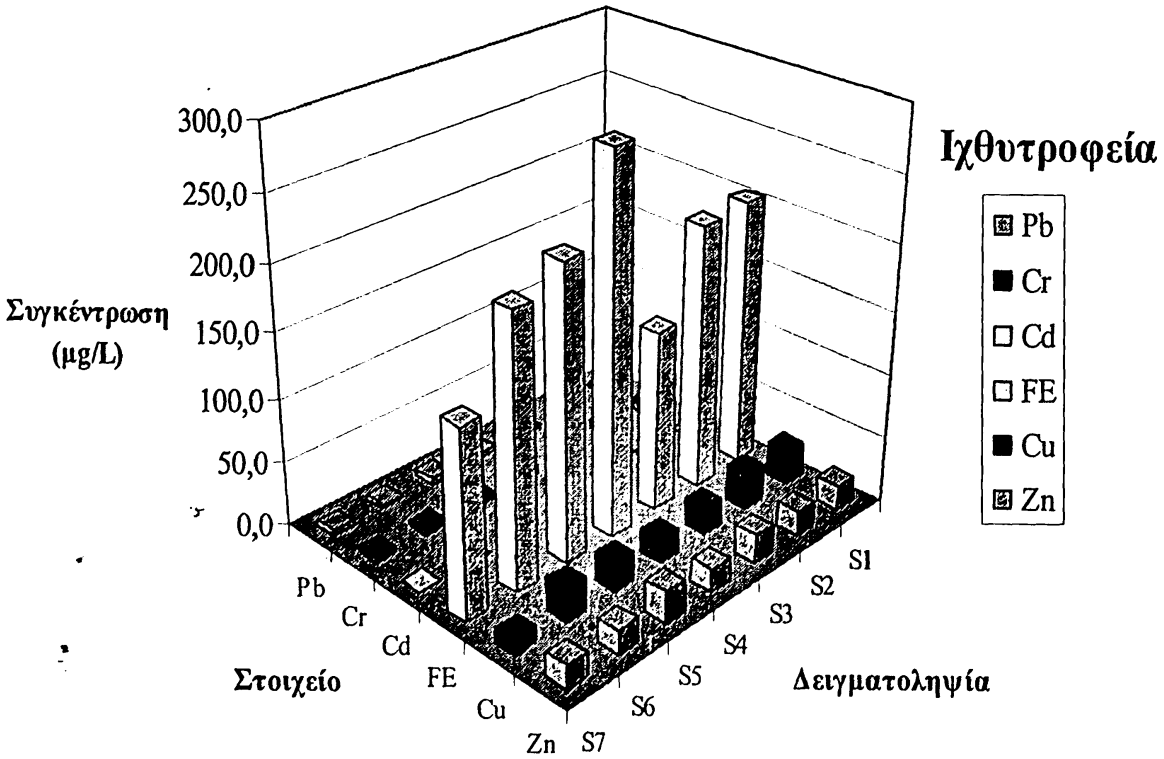
Σχήμα 3.7 *Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας για όλες τις χρονικές περιόδους.*

Από τα διαγράμματα του σχήματος 3.7 γίνεται φανερό πως το σημείο δειγματοληψίας «Γέφυρα» παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλα τα υπό ανάλυση στοιχεία. Δεδομένου μάλιστα και των τιμών των μετάλλων στο σημείο αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στο συγκεκριμένο σημείο υπάρχει σημαντική ρύπανση, γεγονός που έχει επισημανθεί και από προηγούμενες μελέτες οι οποίες έδειξαν υψηλές τιμές φυτοφαρμάκων. Για τον Cu^{2+} και τον Fe^{3+} οι συγκεντρώσεις φαίνεται να παρουσιάζουν αυξημένες τιμές στο σημείο δειγματοληψιών «Ιχθυοτροφεία» ενώ ανοδική τάση παρουσιάζουν και τα στοιχεία Cd^{2+}και Pb^{2+}. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι στην περιοχή συγκεντρώνεται σημαντική ιχθυοτροφική δραστηριότητα η οποία σε συνδυασμό με άλλες δραστηριότητες (κτηνοτροφία) και την μικρή αστική δραστηριότητα, ενδεχομένως συνεισφέρει στην αυξητική συμπεριφορά των στοιχείων αυτών στην εν

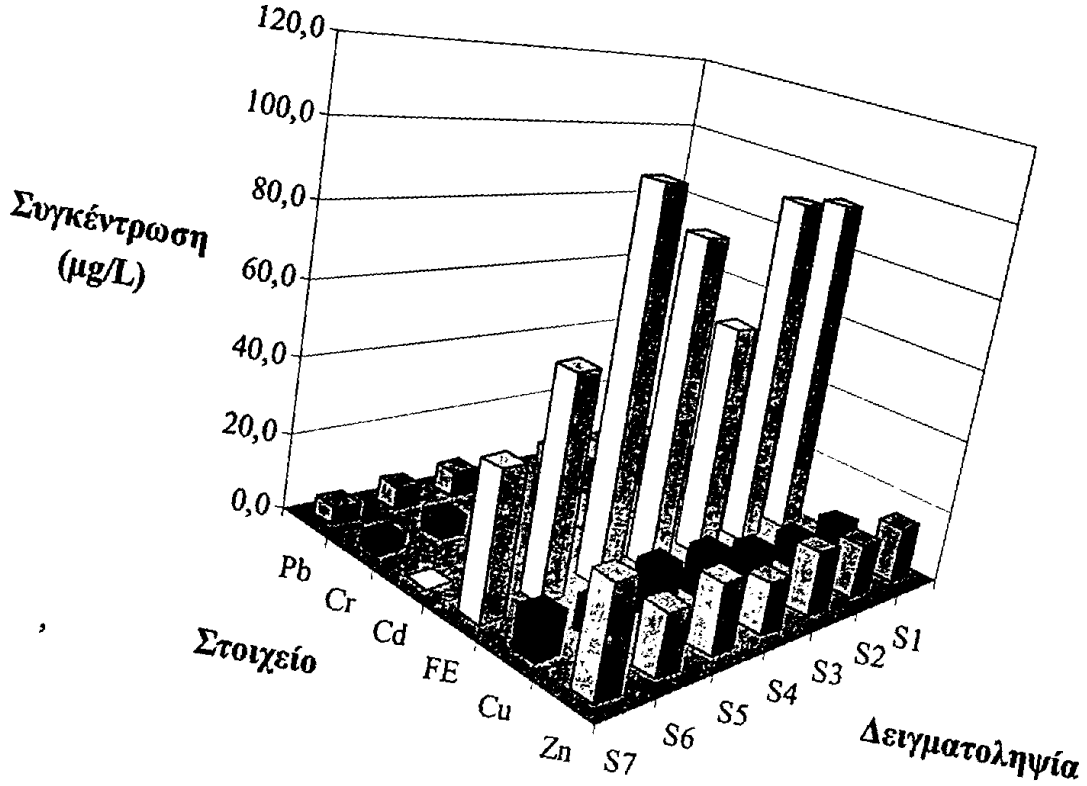
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

λόγω περιοχή. Οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων στον ποταμό και ανάλογα με τον σταθμό δειγματοληψίας παρουσιάζονται συνολικά στο σχήμα 3.8.

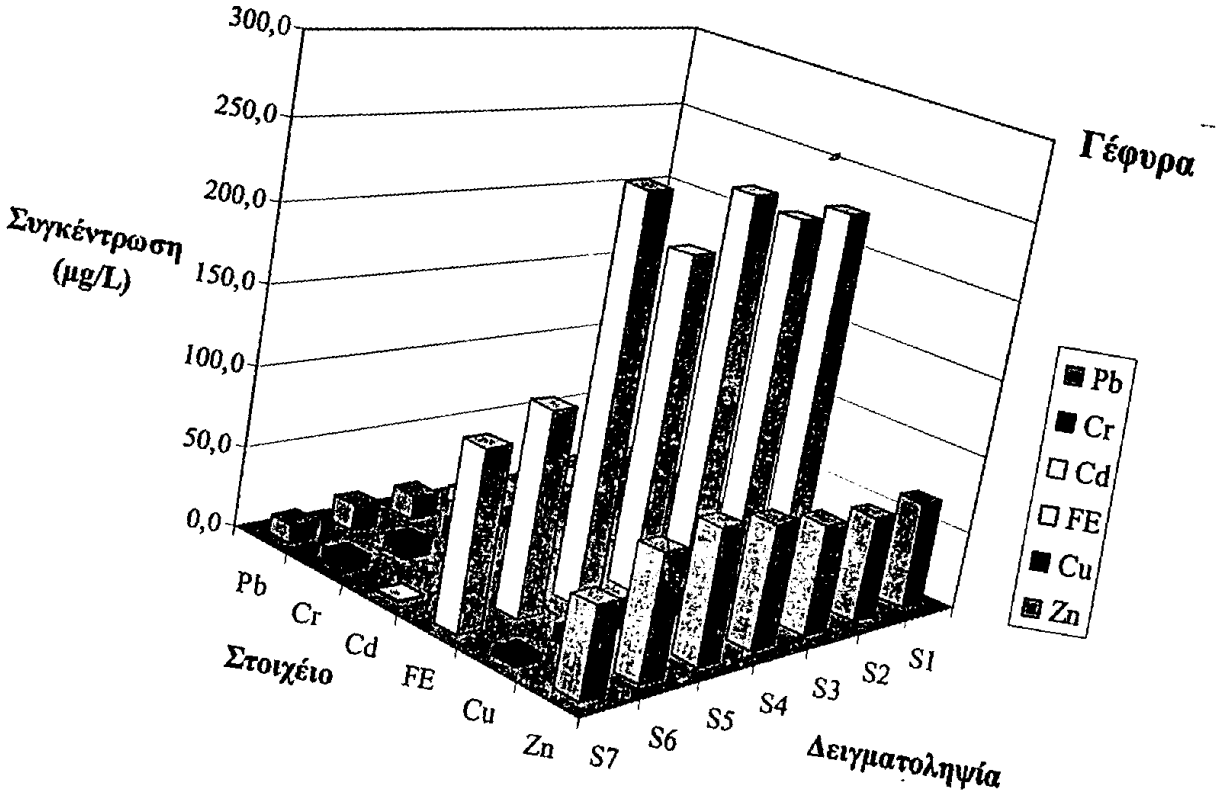




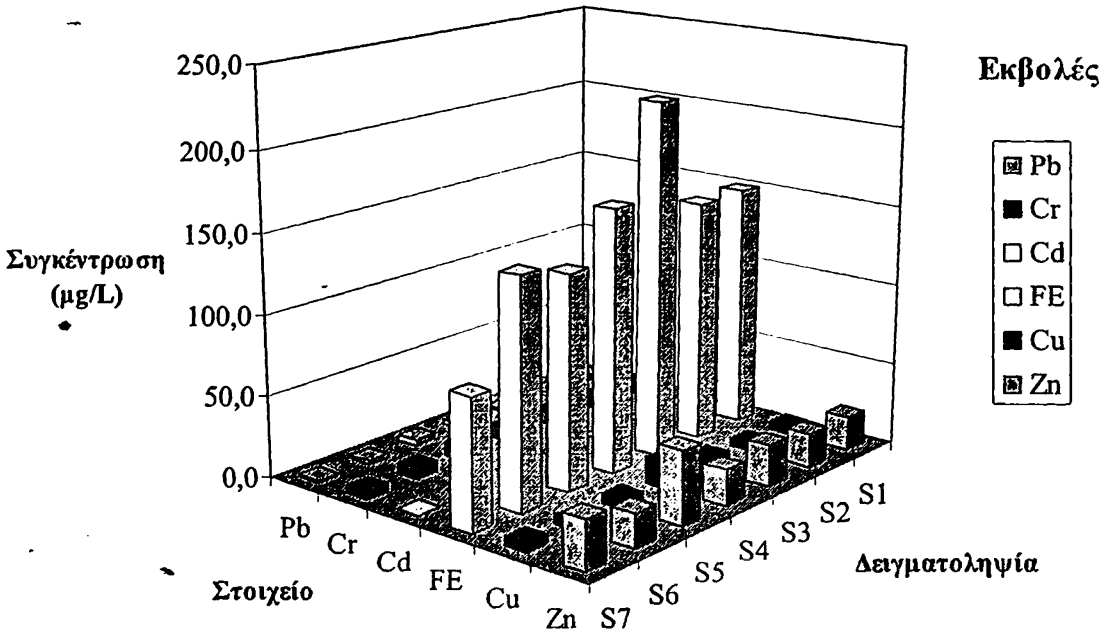
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



50Χλμ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

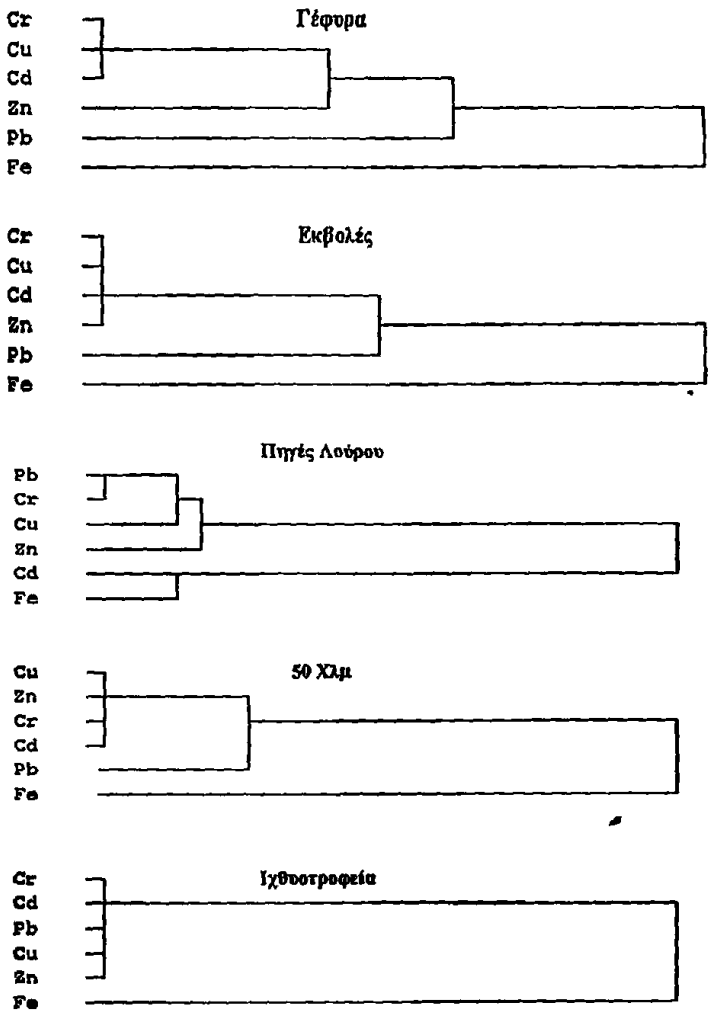


Σχήμα 3.8 *Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τιμών των συγκεντρώσεων των μετάλλων στον ποταμό Λούρο ανά σταθμό δειγματοληψίας και χρονική περίοδο.*

Για την διερεύνηση της ύπαρξης κοινών πηγών για τα υπό ανάλυση στοιχεία πραγματοποιήθηκε ανάλυση συσχέτισης με την μέθοδο Spearman. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ξεκάθαρα ως προς την ύπαρξη κοινών πηγών των στοιχείων με εξαίρεση τα στοιχεία Cu^{2+},Zn^{2+}, Fe^{3+} για το σημείο των ιχθυοτροφείων και το 50 Χλμ (μόνο Cu^{2+}και Zn^{2+}) κάτι που υποδεικνύει την πιθανή πηγή τους από τις δραστηριότητες που συγκεντρώνονται στην περιοχή. Για τα υπόλοιπα στοιχεία και για τους σταθμούς δειγματοληψίας παρατηρήθηκαν διάφορες συσχετίσεις όμως δεν είναι επαρκείς για την διεξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Έτσι για παράδειγμα η στατιστικά σημαντική συσχέτιση του Cr^{3+} με στοιχεία όπως το Cd^{2+} για τον σταθμό δειγματοληψίας «Γέφυρα» δεν υποδηλώνει απαραίτητα και την κοινή προέλευση τους, δεδομένης της σύστασης των πετρωμάτων της περιοχής που περιέχουν χρωμίτες.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για την διερεύνηση της ύπαρξης συσχέτισης μεταξύ των μετάλλων πραγματοποιήθηκε ακολούθως ανάλυση ομαδοποίησης (Cluster analysis). Στο σχήμα 3.9 παραθέτονται τα δενδρογράμματα ανά σταθμό δειγματοληψίας.



Σχήμα 3.9 *Δενδρόγραμμα ιεραρχικής ανάλυσης δεδομένων (Hierarhical Cluster Analysis) ανά σταθμό δειγματοληψίας.*

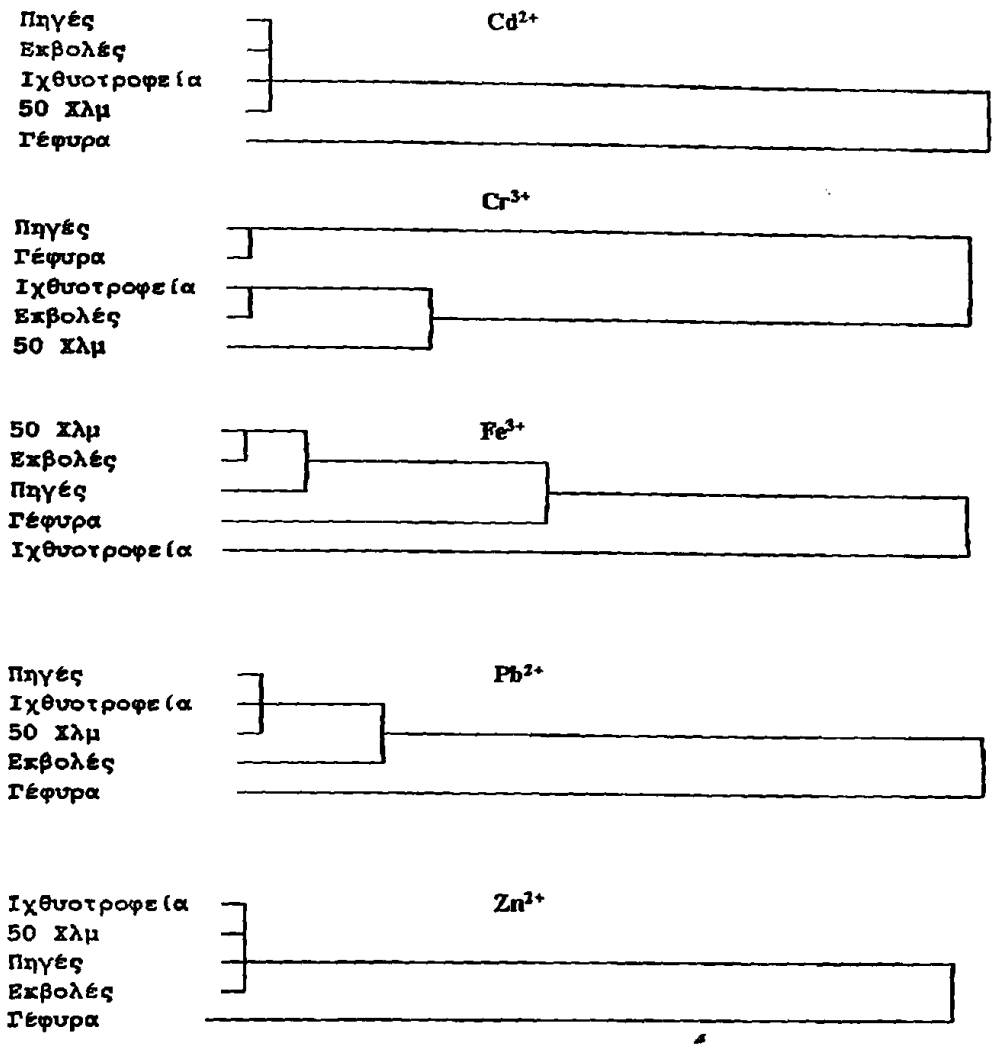
Από τα δενδρογράμματα του σχήματος 3.9 μπορούμε να παρατηρήσουμε μερικά ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά της κατανομής των μετάλλων ανά σταθμό δειγματοληψίας. Στο σημείο των πηγών είναι φανερό πως υπάρχουν πηγές Cr^{3+} και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Pb^{2+} καθώς τα δυο αυτά στοιχεία αποτελούν από μόνα τους μια ομάδα. Κατά μήκος τοῦ ποταμού και στο 50° Χλμ μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ο Pb^{2+} και ο Fe^{3+} αποτελούν δυο ξεχωριστές ομάδες. Δεδομένου ότι τα μέταλλά αυτά σχετίζονται με φυσικές πηγές στην περιοχή αλλά και η ομαδοποίηση του Cd^{2+} με τα υπόλοιπα στοιχεία δείχνουν την πιθανή ανθρωπογενή επίδραση. Παρόμοια εξάλλου είναι και η συμπεριφορά στο σημείο των Εκβολών όπου και εδώ παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις, όπως και στο 50° Χλμ, αλλά παραμένει η ίδια διάταξη ομαδοποίησης. Κοντά στις εκβολές υπάρχουν γεωργικές αλλά και άλλες δραστηριότητες που ενώ φαίνεται να μην δημιουργούν πρόβλημα ρύπανσης από μεταλλικά ιχνοστοιχεία είναι πηγές των 4 στοιχείων (Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) στο υδάτινο περιβάλλον του Λούρου. Για το σημείο των Ιχθυοτροφείων η ομαδοποίηση των περισσοτέρων στοιχείων δείχνει πως η πηγές τους είναι κατά κύριο λόγο ανθρωπογενείς αν και, όπως προαναφέρθηκε, οι συγκεντρώσεις δεν είναι εκτός των ορίων διασφάλισης της ποιότητας των υδάτων του Ποταμού. Στην Γέφυρα τέλος η κατάσταση δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρη δεδομένης της υψηλής συσσώρευσης ρυπαντικών φορτίων. Παρόλα αυτά η εισροή μετάλλων από μη φυσικές πηγές είναι φανερή από τις τιμές των μετρούμενων συγκεντρώσεων.

Για την καλύτερη μελέτη της παρατηρούμενης συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκε και ανάλυση ομαδοποίησης για το κάθε στοιχείο ξεχωριστά και για κάθε σταθμό δειγματοληψίας. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο σχήμα 3.10.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.10 *Δενδρόγραμμα ιεραρχικής ανάλυσης δεδομένων (Hierarhical Cluster Analysis) ανά μεταλλικό ιχνοστοιχείο.*

Από το σχήμα 3.10 παρατηρούμε ότι το Cd^{2+} είναι το μοναδικό στοιχείο που διαφοροποιείται στο σημείο της Γέφυρας κάτι που ήταν αναμενόμενο λόγο της σημαντικής εισροής ρυπαντικών φορτίων, όπως προαναφέρθηκε. Για το Cr^{3+} αντίθετα η συγκεκριμένη ομαδοποίηση προσφέρει σημαντικές πληροφορίες. Έστι για τα σημεία Πηγές και Γέφυρα η ύπαρξη πηγών Cr^{3+} έχει σαν αποτέλεσμα την ομαδοποίηση δυο σημείων με εντελώς διαφορετικά χαρακτηριστικά. Ωστόσο η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μικρή γεωργική και αστική δραστηριότητα κοντά στα σημεία Ιχθυοτροφεία και στις Εκβολές δημιουργεί μια ακόμα ομάδα ενώ το 50° Χλμ, που είναι και το λιγότερο επηρεασμένο από φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές, ξεχωρίζει αποτελώντας μια ξεχωριστή ομάδα. Για τον Fe^{3+} η ομαδοποιήσεις δείχνουν ότι οι Εκβολές και το 50° Χλμ είναι δυο σημεία με παρόμοια τάση ενώ για τα υπόλοιπα σημεία δεν παρατηρείται άλλη ομαδοποίηση. Αυτό είναι λογικό λαμβάνοντας υπόψη ότι και τα τρία αυτά σημεία έχουν διαφορετικές πηγές Fe^{3+}. Για τον Pb^{2+} και τον Zn^{2+} οι ομαδοποιήσεις δεν προσφέρουν κάποια επιπλέον πληροφορία με εξαίρεση το σημείο Γέφυρα όπου όπως αναφέρθηκε είναι σημείο συσσώρευσης ρυπαντικών δραστηριοτήτων.

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε ότι το σημείο «Γέφυρα» υφίσταται τις μεγαλύτερες πιέσεις από ανθρωπογενείς δραστηριότητες παρουσιάζοντας αυξημένες συγκεντρώσεις σε όλα τα στοιχεία. Απεναντίας οι εκβολές και το 50ο Χλμ είναι οι λιγότερο επηρεασμένες περιοχές και οι όποιες δραστηριότητες που συγκεντρώνονται στην γύρω περιοχή δεν δημιουργούν σημαντικά προβλήματα ρύπανσης από μεταλλικά ιχνοστοιχεία. Σε ότι αφορά τις ιχθυοτροφικές μονάδες και την μικρή αστική δραστηριότητα που τις συνοδεύει βρέθηκαν ότι αποτελούν πηγή τριών κυρίως μετάλλων του Cu^{2+}, Zn^{2+}, και Fe^{3+} όχι όμως και αίτιο ρύπανσης του ποταμού. Σε γενικές γραμμές πάντως οι συγκεντρώσεις του Fe^{3+} στη διαλυτή φάση είναι αυξημένες κατά μήκος όλου του ποταμού κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη φυσικών πηγών από τα πετρώματα της περιοχής.

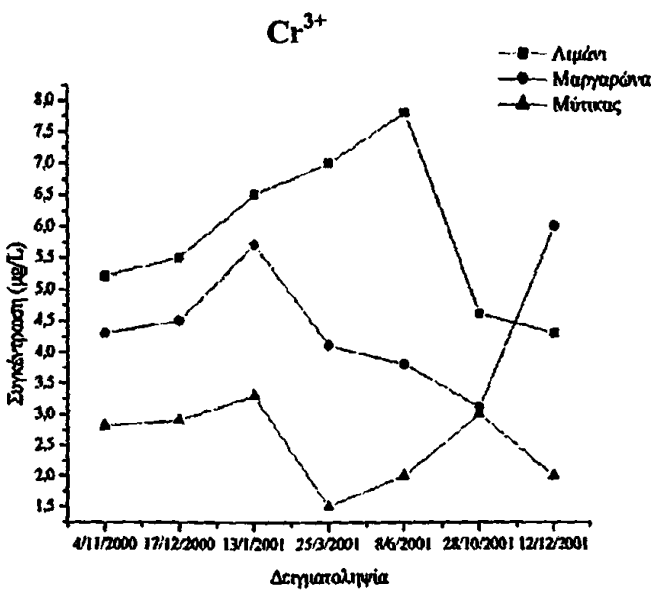
Παράκτια περιοχή Λούρου – Αμβρακικός κόλπος

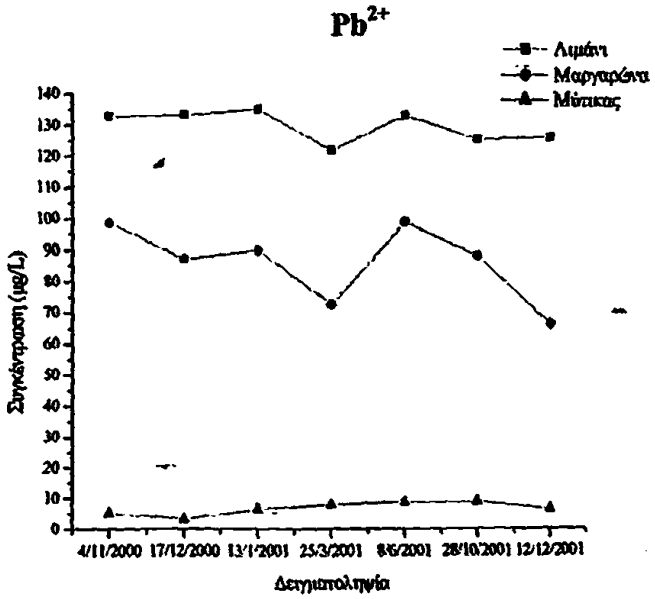
Σειρά δειγματοληψιών πραγματοποιήθηκαν κατά την ίδια χρονική περίοδο και στην ευρύτερη περιοχή εκβολής του ποταμού Λούρου που είναι ο Αμβρακικός

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

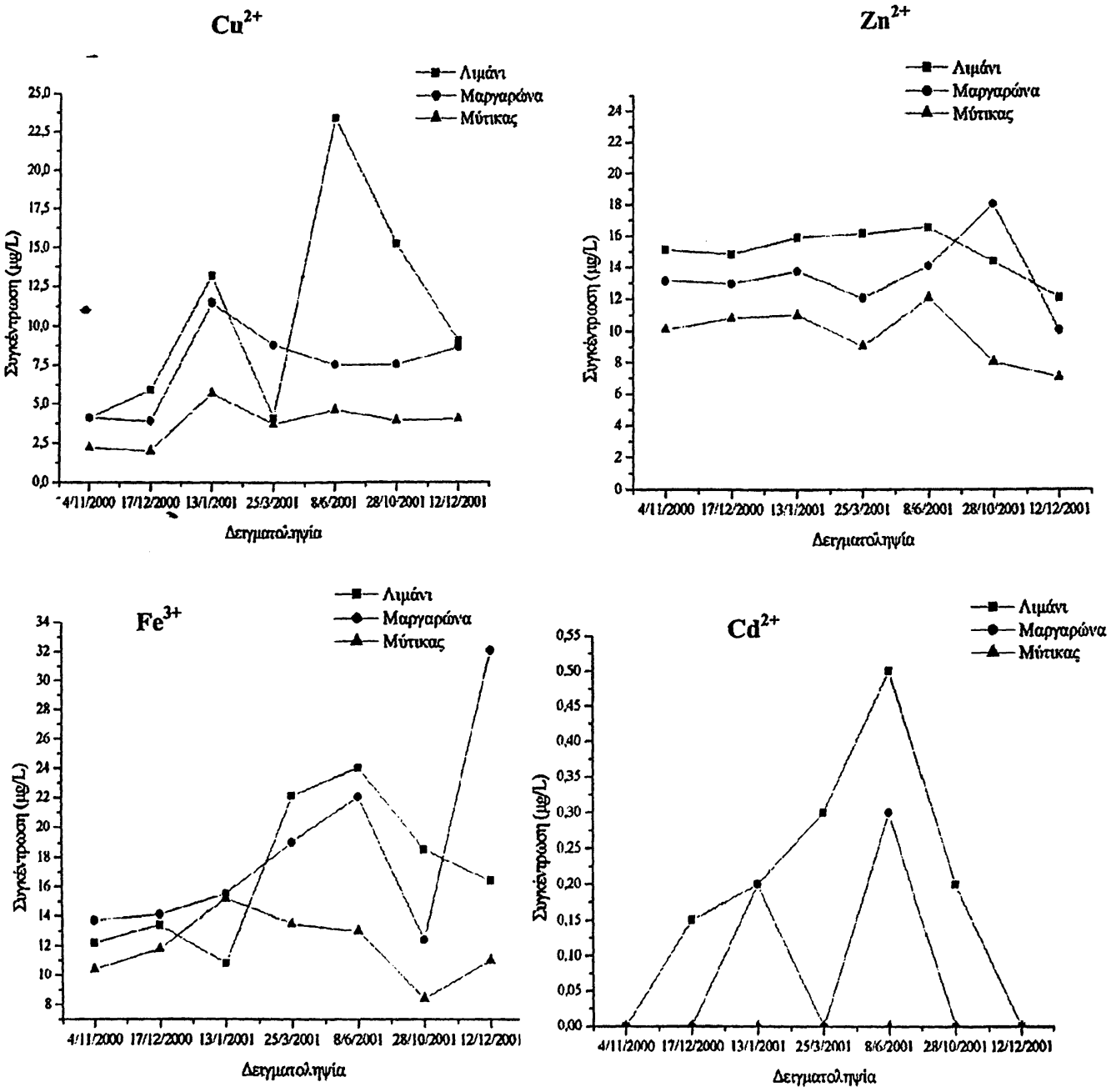
κόλπος. Επιλέχθηκαν τρία σημεία δειγματοληψίας: Το λιμάνι της Πρέβεζας όπου συγκεντρώνονται σημαντικές ναυτιλιακές δραστηριότητες, η περιοχή Μαργαρώνα πλησίον του λιμανιού της Πρέβεζας και περιοχή δραστηριοτήτων αναψυχής και η περιοχή Μύτικας που βρίσκεται έξω από το λιμάνι της Πρέβεζας και του Αμβρακικού κόλπου. Η θέση των σημείων αυτών φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα σημεία αυτά επιλέχθηκαν για την διερεύνηση της ρύπανσης της παράκτιας περιοχής της Πρέβεζας και δεν σχετίζονται άμεσα με αυτά του Λούρου.

Στα σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ανάλογα με την περιοχή δειγματοληψίας κατά την χρονική περίοδο 2000-01. Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε μέταλλο ξεχωριστά και ανάλογα με τον σταθμό δειγματοληψίας σε σχέση με την χρονική περίοδο.





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



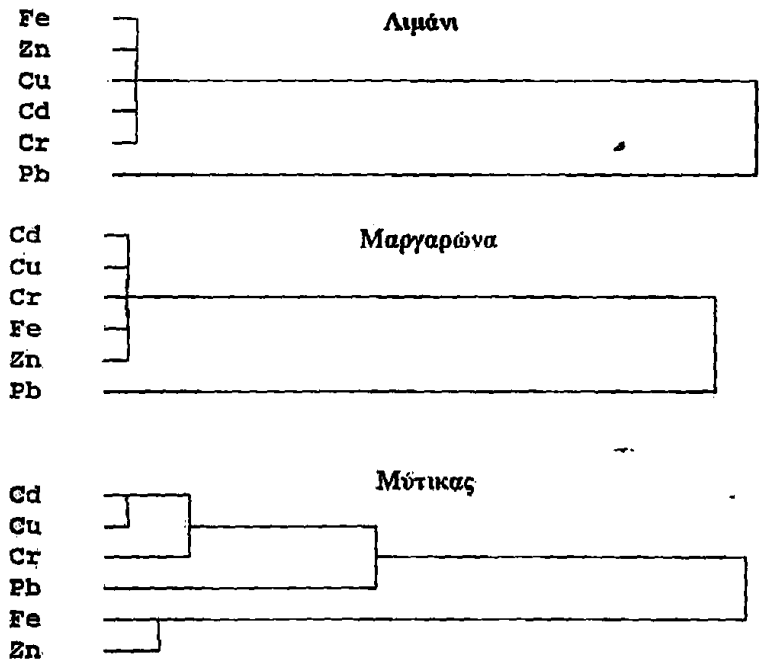
Σχήμα 3.11 *Συγκεντρώσεις μετάλλων για κάθε σταθμό δειγματοληψίας ημερομηνία δειγματοληψίας.*

Από το σχήμα 3.11 φαίνεται πως οι συγκεντρώσεις των μετάλλων υπόκεινται σε εποχιακή διακύμανση ιδιαίτερα στην περιοχή του λιμανιού και κατά επέκταση στην γειτονική περιοχή της Μαργαρώνας αν και στην τελευταία αυτή περίπτωση είναι λιγότερο εμφανής. Η διακύμανση αυτή είναι λογική από την άποψη ότι τους

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

καλοκαιρινούς μήνες παρατηρείται μεγαλύτερη ηρεμία της υδάτινης μάζας λόγω περιορισμένων σε αριθμό ή σε ένταση θαλασσίων ρευμάτων ενώ μέγιστη είναι η ανθρωπογενής δραστηριότητα. Αντίθετα στην μη επηρεασμένη περιοχή του Μύτικα η συμπεριφορά των μετάλλων είναι τυχαία και όπως παρατηρούμε οι συγκεντρώσεις είναι οι μικρότερες από τα άλλα δυο σημεία. Για το Cd^{2+} η διακύμανση των συγκεντρώσεων είναι ενδεχομένως τυχαία λόγω των μικρών συγκεντρώσεων του στην διαλυτή φάση που δεν μας επιτρέπει την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων.

Συσχέτιση με την μέθοδο Spearman έδειξε πως στο λιμάνι τα στοιχεία Cd^{2+}, Cr^{3+} και Zn^{2+} παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση ενώ για την Μαργαρώνα και την περιοχή του Μύτικα δεν εμφανίστηκαν σημαντικές συσχετίσεις. Αυτό δείχνει ότι τα στοιχεία αυτά είναι ανθρωπογενούς προέλευσης χωρίς όμως αυτό να αποτελεί και ξεκάθαρη ένδειξη των πηγών προέλευσης τους. Για τον λόγο αυτό επαναλήφθηκε η ανάλυση ομαδοποίησης όπως και προηγουμένως για τον Λούρο.



Σχήμα 3.12 *Δενδρόγραμμα ιεραρχικής ανάλυσης δεδομένων (Hierarhical Cluster Analysis) ανά σταθμό δειγματοληψίας στην παράκτια ζώνη του Αμβρακικού κόλπου.*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από το σχήμα 3.12 γίνεται φανερό ότι το λιμάνι και η περιοχή της Μαργαρώνας παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά λόγω των δραστηριοτήτων που συγκεντρώνονται εκεί ενώ η περιοχή του Μύτικα είναι ανεξάρτητη. Χαρακτηριστική είναι μάλιστα η περίπτωση του Pb^{2+} ο οποίος σχηματίζει μια ξεχωριστή ομάδα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις ναυτεργατικές δραστηριότητες οι οποίες συνεισφέρουν στην επιφόρτιση με Pb^{2+} πιθανώς λόγω χρήσης του σε χρώματα πλοίων αλλά και από την έκπλυση των δρόμων.

3.4 Βιβλιογραφία

1. Y.C. Sun, J.Y. Yang, Anal. Chim. Acta 395 (1999) 293.
2. M.C. Bruzzoniti, C. Sarzanini, E. Mentasti, J. Chromatogr. A 902 (2000) 289.
3. R.R. Brooks, M. Hoashi, S.M. Wilson, R-Q. Zhang, Anal. Chim. Acta 217 (1989) 165.
4. E.M. Thurman, M.S. Mills, Solid-Phase Extraction. Principles and Practice, Wiley, New York, 1998.
5. C.F.Poole, A.D. Gunatilleka, R. Sethuraman, , J. Chromatogr. A 885 (2000) 17.
6. Z. Fang, Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, Wiley Chistester, 1985
7. M.E. Mahmoud, Anal. Chim. Acta 398 (1999) 297.
8. N.K. Djane, K. Ndungu, F. Malcus, G. Johansson, L. Mathiasson, Fresenius J. Anal. Chem. 358 (1997) 822.
9. D.A. Lampropoulou, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, Anal. Chim. Acta 468 (2002) 171
10. L. Zhao, H. K. Lee, J. Chromatogr. A 931 (2001) 95.
11. D.R. Gere, E.M. Derrico, LC/GC 12 (1994) 432
12. R.P. Frankewich, W.L. Hinze, Anal. Chem. 66 (1994) 944.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

13. M.C. Oliveros Cerrato, O. Jimenez de Blas, J.L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero, J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 547.

14. D.L. Giokas, J. Antelo, E.K. Paleologos, F. Arce, M.I. Karayannis, J. Environ. Monitor. 4 (2002) 505.

15. T. Saitoh, N. Ojima, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, Microchim. Acta 106 (1992) 91.

16. M.A.Mesquita da Silva, V.L.A. Frescura, F.J.Nome Aguilera, A.J.Curius, J.Anal.Atom.Spectrom. 13 (1998) 1369.

17. R. Carabias-Martinez, E. Rodríguez-Gonzalo, B. Moreno-Cordero, J.L. Pérez-Pavón, C. Garcia-Pinto, E. Fernádez-Laespada, J. Chromatogr. A 902 (2000) 251.

18. (a) D.L.Giokas, E.K. Paleologos, S-M. Tzouwara-Karayanni, M.I.Karayannis, J. Anal. At. Spectrom. 16 (2001) 521; (b) D.L.Giokas, E.K. Paleologos, P.G. Veltsistas, M.I.Karayannis, Talanta 56 (2002) 415

19. A. Sanz-Mendel, M.R.F Campa, E.B. Gonzalez, M.L. Fernadez-Sanchez, Spectrochim Acta B 54 (1999) 251

20. E. Pelizzetti, E. Pramauro, Anal. Chim. Acta 169 (1985) 1

21. L.P.Eksperiandova, A.B.Blank, I.I.Fokina, Fresen. J. Anal. Chem. 361 (1998) 287

22. M.I. Karayannis, A.B. Blank, L.P. Eksperiandova, A. Ye. Vasyukov, K. N. Belikov, I. I. Fokina, S. V. Lachin, A. V. Cherevik, Chem Eng. Water 24 (2002) 43.

23. L.P. Eksperiandova, I.I. Fokina, A.B. Blank, T. I. Ivkova, B.P. Soukhomlinov, Anal. Chim. Acta 396 (1999) 317.

24. A.B.Blank. Analysis of pure substances using crystallization preconcentration (in Russian) , p.118 Khimia, Moscow, 1986; Chem. Abstr. 1987, V. 106, No 4(1), abstr. 27074w

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

25. Z-S. Liu, S-D. Huamg, Anal. Chim. Acta, 267 (1992) 31

26. A. Uzun, M. Solyak, L. Elci, Talanta, 54 (2001) 197

27. A. Ramesh, K. Rama Mohan, K. Seshaiah, Talanta, 57 (2002) 243

28. Δ.Λ. Γκιώκας Ανάπτυξη μεθόδων προσυγκέντρωσης και προσδιορισμού μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2001.

29. E.K Paleologos, C.D. Stalikas, M.I. Karayannis, Analyst 126 (2001) 389

30. Ε. Παλαιολογός Ανάπτυξη μεθόδων για την ειδοταυτοπόιηση μεταλλικών ειδών με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και ανάλυσης δια έγχυση σε ροή, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2002.

31. J. Szymanowski, W. Apostoluk, *J. Coll. Interf. Sci.*, 228 (2000) 178.

32. Μ.Ι.Καραγιάννη, Επεξεργασία, Αξιολόγηση Και Παρουσίαση Αναλυτικών Δεδομένων, Ιωάννινα 1999

33. T.J. Farrant, Practical Statistics for the Analytical Scientist. A Bench Guide, Royal Society of Chemistry, 1997

34. R. Boniforti, R. Ferraroli, P. Figieri, D. Heltai, C. Queirazza, Anal. Chim. Acta 162 (1984) 33

35. N. Georgopoulos, N.S. Thomaidis, A. Stasinakis, A. Grigoropoulos, T.D.Lekkas, Monitoring of pollution from heavy metals in surface waters of Greece. Proc. of the 7th Intern. Conf. on Environ. Sci. Technol., 3-6 September, Ermoupolis, Syros Island, Greece

36. Θ. Κουϊμτζής, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη 1994, Εκδ. Ζητή.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Προσδιορισμός, Μελέτη και Μαθηματική Προσομοίωση της Κατανομής Μεταλλικών Ιόντων κατά την Πρωτοβάθμια Επεξεργασία των Υγρών Αποβλήτων.

4.1 Εισαγωγή

Η χρήση της πρωτοβάθμιας καθίζησης για την απομάκρυνση και πάχυνση των καθιζανόντων στερεών είναι διαδεδομένη σε πολλές μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. Η κύρια λειτουργία της είναι η βαρυμετρική καθίζηση «μεγάλων» στερεών (στερεά με μεγάλο ειδικό βάρος και κυρίως στερεά σε κολλοειδή μορφή) από τα εισερχόμενα απόβλητα και τα οποία έχουν διαφύγει από τα στάδια της προκατεργασίας.

Η χρήση δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης έχει ευεργετικά αποτελέσματα στην λειτουργία της μονάδας όπως (1):

1. Την ελαχιστοποίηση των προβλημάτων στην βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί,
2. Τη μείωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων και άρα την απαίτηση σε οξυγόνο, εξοικονομώντας ενέργεια,
3. Την επίτευξη υψηλότερου ρυθμού αποδόμησης του διαλυτού υποστρώματος και μείωση τοῦ χρόνου παραμονής στην δεξαμενή αερισμού
4. Την μείωση του όγκου της παραγόμενης λάσπης

Παρόλο που η χρήση των τριτοβάθμιων σταδίων επεξεργασίας (βιολογική αφαίρεση αζώτου-φωσφόρου) έχει δημιουργήσει ερωτηματικά σχετικά με την χρησιμότητα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

της πρωτοβάθμιας καθίζησης (2) πολλές μελέτες έχουν άμεσα ή έμμεσα, καταδείξει την ευεργετική της δράση σε όλη την μονάδα. Οι Santasiero et. al. (1998) (3) έδειξαν τον ρόλο της πρωτοβάθμιας καθίζησης στην κατανομή των μετάλλων ανάμεσα στην διαλυτή και στερεά φάση ενώ πιο πρόσφατες μελέτες αναφέρουν ότι η ολική αφαίρεση των μετάλλων από την μονάδα στο σύνολο της καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από την απόδοση της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (4). Επίσης, έχει δειχθεί ότι επηρεάζει και την κατανομή οργανικών ρυπαντών, όπως οι πολυπηρηνικοί υδρογονάνθρακες και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, (5,6). Ακόμη, συντελεί στην καλή καθιζησιμότητα της παραγόμενης λάσπης στο βιολογικό στάδιο καθότι εξομαλύνει της διακυμάνσεις του οργανικού φορτίου και της στερεάς (σωματιδιακής) ύλης πριν την είσοδο τους στους βιολογικούς αντιδραστήρες (7,8). Υπό μια διαφορετική έννοια, η πρωτοβάθμια καθίζηση προσφέρει την μεγαλύτερη απόσβεση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας για κάθε κιλό ρυπαντικού φορτίου που απομακρύνεται (9).

Τα πλεονεκτήματα της πρωτοβάθμιας καθίζησης στην επεξεργασία των αποβλήτων είχαν ως αποτέλεσμα την δημοσίευση πληθώρας μαθηματικών μοντέλων με πρωταρχικό σκοπό την μελέτη και καλύτερη κατανόηση της διεργασίας. Τα μοντέλα αυτά ανάλογα με τις παραδοχές τους μπορούν να ταξινομηθούν σε υδραυλικής απόδοσης (10), μηχανιστικά (1,11,12) και απλά στατιστικά μοντέλα βασισμένα σε μεθόδους συσχέτισης (13). Πρόσφατα, έχουν προταθεί νέες μέθοδοι, (14) όπως τεχνητών νευρωνικών δικτύων (15), υδροδυναμικής ανάλυσης αλλά και μοντέλα πολλαπλών στοιβάδων (που χωρίζουν την δεξαμενή σε στοιβάδες - στρώματα και πραγματοποιούν εξισορρόπηση μαζών για κάθε στρώμα ξεχωριστά) (16). Τα μοντέλα αυτά όμως μένει ακόμα να αξιολογηθούν σε περισσότερες μονάδες και υπό διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Ακόμη, παρόλο που υπάρχουν ακριβείς αριθμητικοί αλγόριθμοι ικανοί να προσομοιώσουν τις ακριβείς λύσεις

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τέτοιων πολύπλοκων μοντέλων, η χρήση τους είναι περιορισμένη σε εφαρμογές σχεδιασμού, καθότι είναι χρονοβόρα και απαιτούν πολύπλοκους μαθηματικούς χειρισμούς.

Πέραν από τα μοντέλα που σχετίζονται με την λειτουργία της δεξαμενής έχουν προταθεί μαθηματικοί αλγόριθμοι με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Έτσι έχουν εμφανιστεί στην βιβλιογραφία μαθηματικά μοντέλα, που περιγράφουν την τύχη οργανικών και ανόργανων στοιχείων κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση (17-19). Από αυτά έχουν ξεχωρίσει τρία μοντέλα. Το Fate and Treatability Estimator (FATE), το TOXCHEM και της ταχείας αποδόμησης των Clark et al. (1995) (19). Τα μοντέλα αυτά με βάση κάποιες σταθερές, που αποτελούν ποσοτική έκφραση των ιδιοτήτων των μετάλλων ή οργανικών ενώσεων, τα χαρακτηριστικά του συστήματος και τους κατάλληλους αλγόριθμους που τα συνδέουν, προβλέπουν την συμπεριφορά των μετάλλων κατά την επεξεργασία. Οι εξισώσεις τους βασίζονται σε ισοζύγια μάζας ανάμεσα στις διάφορες διεργασίες που συντελούνται λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη φυσικοχημικές διεργασίες όπως ρόφηση, εκρόφηση, αποικοδόμηση κ.λ.π (20). Σχεδόν όλα αυτά τα μοντέλα όμως βασίζονται σε υποθέσεις στερεάς κατάστασης (πλήρως ή για ορισμένα χαρακτηριστικά) παρόλο που εφαρμόζονται κατά συνθήκη και σε δυναμικές συνθήκες.

Η εφαρμογή των μοντέλων μελέτης της λειτουργίας της εγκατάστασης ή των μοντέλων πρόβλεψης εξειδικευμένων συστατικών των αποβλήτων σε πραγματικές συνθήκες, δημιούργησε μια σχετική αμφιβολία σχετικά με την αποδοτικότητα τους. Ένας σημαντικός λόγος για αυτό είναι και το γεγονός ότι ο σχεδιασμός των εγκαταστάσεων βασίζεται συνήθως σε ιστορικά στοιχεία από την λειτουργία της εγκατάστασης ή άλλων εγκαταστάσεων υποθέτοντας την ανυπαρξία μεταβολών στον χρόνο (21). Με άλλα λόγια γίνεται η υπόθεση της επίτευξης σταθεράς κατάστασης λειτουργίας σε ημερήσια κλίμακα. Αντιθέτως, η λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των αποβλήτων υπόκειται σε σημαντικές μεταβολές στον χρόνο τόσο από πλευράς ποιότητας των εισερχόμενων

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αποβλήτων όσο και στα λειτουργικά χαρακτηριστικά της (22). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία αντιθέσεων μεταξύ των πραγματικών συνθηκών λειτουργίας και των συνθηκών (παραδοχών) σχεδιασμού (14). Από μαθηματικής άποψης, διάφοροι παράγοντες μπορούν να συντελέσουν στην απόκλιση των προβλέψεων του μοντέλου από τις πραγματικές τιμές. Για παράδειγμα, πολλά μοντέλα δυναμικής κατάστασης που χρησιμοποιούν από απλοποιημένες έως και πολύπλοκες εξισώσεις για την περιγραφή των ροών των αποβλήτων στην πρωτοβάθμια καθίζηση θεωρούν την ύπαρξη σταθερής ταχύτητας καθίζησης των στερεών (11, 12, 23). Αυτό όμως είναι αμφισβητήσιμο δεδομένης της δυναμικής της διεργασίας, αλλά και του γεγονότος ότι τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων και των στερεών μεταβάλλονται σημαντικά (24,25).

Με βάση αυτές τις επισφαλείς παραδοχές πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν την εφαρμογή εμπειρικών μοντέλων τα οποία χρησιμοποιούν γενικευμένα κριτήρια βασισμένα στις μέσες τιμές των παραμέτρων (26). Στην περίπτωση αυτή όμως δεν είναι δυνατή η εφαρμογή σε δυναμικές συνθήκες (σε δεδομένες χρονικές στιγμές της ημέρας που μπορεί να εμφανιστεί κάποια δυσλειτουργία) διότι τα μοντέλα αυτά δεν περιλαμβάνουν κάποιον κατάλληλο όρο ικανό να λάβει υπόψη στιγμιαίες μεταβολές (27).

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό πως δεν είναι απόλυτα ξεκαθαρισμένο το τοπίο σχετικά με την βέλτιστη εφαρμογή του κάθε μοντέλου, κάτι που περιπλέκει τα πράγματα όταν είναι αναγκαία η επιλογή του κατάλληλου μοντέλου για την μελέτη της εγκατάστασης. Παράλληλα, η εφαρμογή ενός εξειδικευμένου μοντέλου απαιτεί πολλές φορές και την προσομοίωση άλλων λειτουργικών χαρακτηριστικών της επεξεργασίας δεδομένου ότι είναι χρονοβόρο και μερικές φορές πολύπλοκο να αναλυθούν επί τόπου όλα αυτά τα χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, είναι γνωστό πως η κατανομή των μετάλλων επηρεάζεται σημαντικά από την κατανομή, το είδος και την τύχη των αιωρούμενων στερεών (4,17,28) αλλά και τις υδροδυναμικές συνθήκες (28) κατά την πρωτοβάθμια

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

επεξεργασία. Εντούτοις, η μέτρηση των στερεών στην είσοδο και έξοδο της επεξεργασίας είναι σχετικά χρονοβόρα (περίπου 2 ώρες) και ως εκ τούτου μη ωφέλιμη για εφαρμογές προσομοίωσης. Έτσι είναι επιθυμητό να προσομοιωθούν και τα στερεά ώστε να συμπεριληφθούν στον αλγόριθμο κάποιου μοντέλου πρόβλεψης των μετάλλων. Όμως, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως αυτό δεν είναι πάντα εύκολο.

Με βάση τα ανωτέρω, στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται ένα νέο μαθηματικό μοντέλο πρόβλεψης της τύχης των μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Το προτεινόμενο μοντέλο στοχεύει στην ικανοποίηση των αιτημάτων για απλότητα στην εφαρμογή, περιλαμβάνει μικρό αριθμό αρχικών παραμέτρων και προσφέρει ικανοποιητική ποιοτική και ποσοτική προσομοίωση, ενώ η εφαρμογή του προορίζεται κυρίως για δυναμικές συνθήκες λειτουργίας. Για τους λόγους αυτούς κρίθηκε απαραίτητο να εφαρμοστεί παράλληλα και ένα μοντέλο πρόβλεψης των στερεών. Η επιλογή του τελευταίου αυτού μοντέλου έγινε με βάση μια λεπτομερή σύγκριση δυο αναγνωρισμένων μοντέλων (ενός δυναμικού και ενός εμπειρικού). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά ακολούθως.

4.2 Ανάπτυξη και περιγραφή μαθηματικού μοντέλου πρόβλεψης μεταλλικών ιόντων.

Για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου πρόβλεψης της κατανομής των μετάλλων έγινε χρήση της εξισορρόπησης των μαζών των φορτίων στην δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης. Το φορτίο στην έξοδο της δεξαμενής εξισορροπήθηκε μαθηματικά με την διαφορά του φορτίου εισόδου και αυτού που απομακρύνεται στην περίσσεια της λάσπης, που είναι πρακτικά και η μόνη διέξοδος των μετάλλων από τη δεξαμενή πέραν της εξόδου απορροής. Για λόγους απλότητας θεωρήθηκε ότι υπάρχει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πλήρης ανάμιξη των αποβλήτων στην δεξαμενή σε όλες τις χρονικές στιγμές (Completely Mixed Tank Reactor - CSTR) έτσι ώστε η συγκέντρωση των μετάλλων στην δεξαμενή να μπορεί να θεωρηθεί ίση με την συγκέντρωση των μετάλλων στην απορροή της (29). Η τελική εξίσωση που περιγράφει την εξισορρόπηση των μαζών στην δεξαμενή είναι η ακόλουθη:

$$V\frac{dC_{out}}{dt} = Q_{in}C_{in} - Q_wC_{in} - Q_w\Delta TSS\ k\ C_{in}V - Q_{out}C_{out} \qquad (1)$$

όπου V = η χωρητικότητα της δεξαμενής (m^3), C_{out} = η συνολική συγκέντρωση του μετάλλου στην εκροή της δεξαμενής (mg/L), C_{in} = η συνολική συγκέντρωση του μετάλλου στην είσοδο της δεξαμενής (mg/L),Q_{in} = παροχή των αποβλήτων στην είσοδο (m^3/h), Q_w = παροχή (παραλαβή) περίσσειας λάσπης (m^3/h), Q_{out} = παροχή των αποβλήτων στην έξοδο (m^3/h), ΔTSS = διαφορά της συγκέντρωσης των στερεών ανάμεσα στην είσοδο και στην έξοδο της δεξαμενής (mg/L), k = σταθερά απομάκρυνσης των μετάλλων μέσω της καθίζησης των στερεών.

Ο όρος $Q_w\Delta TSS\ k\ C_{in}V$ παριστά το κλάσμα των μετάλλων που σχετίζεται με τα ολικά στερεά και πιο συγκεκριμένα με το ποσοστό αυτών που απομακρύνονται κατά την καθίζηση των στερεών και μέσω της εξόδου της περίσσειας λάσπης στον πυθμένα της δεξαμενής. Ο όρος αυτός μηδενίζεται όταν ΔTSS=0 σε συμφωνία με την υπόθεση της CSTR θεωρίας. Ο όρος $Q_w C_{in}$ αναπαριστά το φορτίο των μετάλλων που μεταφέρεται στην περίσσεια της λάσπης μέσω της παροχής αντιπροσωπεύοντας έτσι το διαλυτό κλάσμα των μετάλλων ή το κλάσμα αυτό που σχετίζεται με στερεά μικρότερα από 0.45 μm και τα οποία συνπροσδιορίζονται με το διαλυτό κλάσμα ή απλά δεν υπολογίζονται με το κλάσμα των στερεών.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το μοντέλο που περιγράφεται από την εξίσωση (1) δεν διαχωρίζει τα προσροφημμένα μέταλλα από αυτά που καθιζάνουν λόγω σχηματισμού υδροξειδίων ως άμεσο αποτέλεσμα της επίδρασης του pH. Αυτό συμβαίνει για δυο λόγους. Ο πρώτος σχετίζεται με την διατήρηση της απλότητας του μοντέλου και την αποφυγή χρήσης πολλών εμπειρικών παραμέτρων που θα περιέπλεκαν την πορεία βαθμονόμησης. Από την άλλη, ο διαχωρισμός των μετάλλων που είναι προσροφημένα με αυτά που καθιζάνουν λόγω ικανοποίησης του γινομένου διαλυτότητας των, είναι μάλλον αδύνατος. Έτσι η εξίσωση (1) δίνει την δυνατότητα για μια πιο απλή προσέγγιση στην κατανομή των μετάλλων, κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση χωρίς όμως να αποκλείει την δυνατότητα συνυπολογισμού των καθιζανόμενων μετάλλων λόγω pH. Η δυνατότητα αυτή μελετήθηκε και τα αποτελέσματα συζητούνται σε επόμενη παράγραφο.

4.3 Μοντέλα πρόβλεψης της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση.

Όπως προαναφέρθηκε η κατανομή των στερεών παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Στην εξίσωση (1) είναι φανερό πως η διαφορά ΔTSS παίζει σημαντικό ρόλο στην τελική πρόβλεψη. Έτσι η μέτρηση των στερεών στην έξοδο είναι απαραίτητη για την εφαρμογή του μοντέλου. Για την επίτευξη του στόχου αυτού επιλέχθηκε η χρήση άλλων μοντέλων ικανών να προβλέψουν άμεσα την συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο της δεξαμενής ή έμμεσα την συνολική απόδοση κατά την απομάκρυνση τους.

Η επιλογή των μοντέλων που εφαρμόστηκαν και αξιολογήθηκαν στην μελέτη αυτή έγινε με κριτήριο την απλότητα, την εφαρμοσιμότητα (το πλήθος και το είδος των αρχικών παραμέτρων) και την αποδοτικότητα τους στην προσομοίωση όπως αυτά εμφανίζονται στην βιβλιογραφία. Για τους λόγους αυτούς δεν αξιολογήθηκαν μοντέλα υδραυλικής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

απόδοσης ή πολύπλοκα στατιστικά μοντέλα. Εξάλλου, ο σκοπός της εφαρμογής τους ήταν η γνώση της ποιότητας εκροής και όχι η αναλυτική περιγραφή των χαρακτηριστικών των αποβλήτων μέσα στην δεξαμενή και μέχρι την έξοδο τους από αυτή. Με βάση τα κριτήρια αυτά επιλέχθηκε:

1. Το δυναμικό (μηχανιστικό) μοντέλο των Paraskevas et. al (1993) (1,11) ως ένα αντιπροσωπευτικό μοντέλο του είδους καθότι αποτελεί μια αναβαθμισμένη έκδοση προηγούμενων μηχανιστικών μοντέλων (12,30). Το μοντέλο αυτό βασίζεται στην αρχή της πλήρους ανάμιξης θεωρώντας την δεξαμενή σαν μια σειρά δεξαμενών πλήρους ανάμιξης (Continuously Stirred Tank Reactors - CSTR). Τα απόβλητα εντός της δεξαμενής λαμβάνονται υπόψη ως ένα ομοιογενές υγρό από το οποίο δεν αφαιρούνται μόνο στερεά αλλά και το οργανικό φορτίο (εκφραζόμενο ως BOD ή COD), ειδικότερα σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής. Συνοπτικά οι εξισώσεις του μοντέλου περιγράφονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\frac{d(S_{ij} V_j)}{dt} = QSi_{j-1} - QSi_j - (1-\kappa)\, w_i A_j S_{ij} \qquad (2)$$

$$\frac{d(D_{\kappa j} V_j)}{dt} = QD_{\kappa_{j-1}} - QD_{\kappa j} \qquad (3)$$

και (κ=4,5,7), (j=2,3,...,N)

όπου: Sij = συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών i στην δεξαμενή j (g/m^3), D_{kj}= συγκέντρωση των διαλυτών ειδών k στην δεξαμενή j (g/m^3), Q = παροχή (m^3/d), A_j=επιφάνεια της δεξαμενής j (m^2), V_j = χωρητικότητα της δεξαμενής j (m^3), w_i=ταχύτητα καθίζησης των αιωρούμενων ειδών i (m/h), κ = συντελεστής παρασυρμού.

2. Το εμπειρικό μοντέλο Tebbutt and Christoulas (1975) (13) βασισμένο σε δεδομένα από πιλοτική μονάδα στο Πανεπιστήμιο του Birmingham, U.K. Το μοντέλο βασίζεται στην σχέση απόδοσης – ρυθμού υπερχείλισης και τα αποτελέσματα του ήταν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Αργότερα, οι Christoulas et al (1998) (26) βελτίωσαν το μοντέλο, λαμβάνοντας υπόψη και την επίδραση της θερμοκρασίας στην μαθηματική του εξίσωση και το εφάρμοσαν επιτυχώς και σε δεδομένα από πραγματικές μονάδες βιολογικών καθαρισμών. Η δομή του μοντέλου αυτού περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_s = a\, e^{(-b/Si) - cq} \qquad (4)$$

όπου E_s= απόδοση αφαίρεσης αιωρούμενων στερεών (αδιάστατο), Si= συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στην είσοδο (mg/l), q= παροχή (m^3/d), a,b,c=σταθερές, όπου a=1.71-0.03 x T, b=683.6-21.13 x T (T= θερμοκρασία αποβλήτων σε ^oC) και c εξαρτώμενη από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δεξαμενής καθίζησης..

4.4 Υλικά και Μέθοδοι - Περιγραφή Μονάδων Πρωτοβάθμιας Επεξεργασίας

4.4.1 Δεδομένα Πιστοποίησης των μοντέλων

Όλα τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφονται στο κεφάλαιο αυτό εφαρμόστηκαν στην μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων (ΜΕΥΑ) της πόλης των Ιωαννίνων. Επιπλέον, δεδομένα για την πιστοποίηση των μοντέλων ελήφθησαν από: 1) Την ΜΕΥΑ Μεταμόρφωσης στην Αθήνα 2) Από την ΜΕΥΑ του Norwich της Αγγλίας και 3) από βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρονται στην εργασία των Christoulas et al (1998) (26). Στην πρώτη περίπτωση τα δεδομένα αποτελούν μετρήσεις αιωρούμενων στερεών και COD ανα δυο ώρες και για συνολικό διάστημα 48 ωρών. Στην δεύτερη τα δεδομένα αποτελούνται από μετρήσεις αιωρούμενων στερεών, COD και πληθώρας μετάλλων (Ni^{2+},Cu^{2+},Zn^{2+},Pb^{2+},Cr^{3+},Hg^{2+},Cd^{2+}) ανά χρονικά διαστήματα τριών ωρών για συνολικό διάστημα 10 ημερών. Τέλος, τα δεδομένα από την αναφορά (26) αποτελούνται από 24-ωρα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σύνθετα δεδομένα εισόδου-εξόδου από την πιλοτική μονάδα της ΜΕΥΑ Μεταμόρφωσης, Αττικής. Τα δεδομένα από την ΜΕΥΑ των Ιωαννίνων ελήφθησαν από δυο διαφορετικές δειγματοληψίες ανά δυο ώρες και για συνολικό διάστημα 48 ωρών. Τα γενικά χαρακτηριστικά των δεξαμενών των μονάδων και οι βασικοί παράμετροι που εξετάστηκαν αναφέρονται στον Πίνακα 4.1.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 4.1 *Χαρακτηριστικά και παράμετροι λειτουργίας των δεξαμενών*

	ΙΩΑΝΝΙΝΑ		ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ		NORWICH	
Παράμετρος	**Εύρος μετρούμενων τιμών**	**Μέση τιμή**	**Εύρος μετρούμενων τιμών**	**Μέση τιμή**	**Εύρος μετρούμενων τιμών**	**Μέση τιμή**
Παροχή (m^3/h)	440-1000	770	320-520	401	804-1440	838
TSS εισόδου (mg/L)	280-2815	902	60-2860	1198	170-2624	554
Απόδοση απομάκρυνσης TSS (%)	40,4-77,5	56	0,17-0,94	0,71	0,18-0,97	0,58
Ολική συγκέντρωση μετάλλου στην είσοδο (mg/L)	0,1-0,752 (Cu) και 0,45-3,07 (Zn)	0,247 (Cu) και 1,05 (Zn)	-	-	0.13-0.68 (Cu), 0.07-1,09 (Zn), 0.0-0,13 (Cr),0.01-7,70 (Pb), 0,01-0,08 (Ni), 0,48-8,02 (Cd)* και 0,02-8,78 (Hg)*	0,29 (Cu), 0,34 (Zn), 0,03 (Cr),0,16 (Pb), 0,03 (Ni), 1,9 (Cd)* και 1,51 (Hg)*
Όγκος δεξαμενής (m^3)	1356	1356	1512	1512	2270	2270
Βάθος δεξαμενής (m)	3	3	2,8	2,8	3,2	3,2
Όγκος ξέστρου ιλύος (m^3)	20	20	40	40	-	-

*Οι συγκεντρώσεις σε μg/L.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Τα δεδομένα αυτά αποτελούνται από μετρήσεις αιωρούμενων στερεών και COD, ενώ στην δεύτερη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκαν επιπλέον και αναλύσεις Cu^{2+} και Zn^{2+}στα στερεά και στα υγρά απόβλητα. Οι τιμές άλλων παραμέτρων όπως θερμοκρασία, pH και παροχής γινόταν στο πεδίο..

4.4.2 Αναλυτικές Μέθοδοι

4.4.2.α Προκατεργασία σκευών - Πρότυπα διαλύματα – Αντιδραστήρια

Η προκατεργασία των σκευών περιελάμβανε την έκπλυση τους με αραιό νιτρικό οξύ και δις απεσταγμένο νερό. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν από διαλύματα 1000 mg/L φασματοσκοπικής καθαρότητας (BDH, UK). Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται αναλυτικά στα προηγούμενα κεφάλαια του πειραματικού μέρους.

4.4.2.β Αιωρούμενα Στερεά

Ο προσδιορισμός των αιωρούμενων στερεών έγινε με βάση την μεθοδολογία που προτείνεται από το Standard Methods for the Examination of Water amd Wastewater (APHA et al, 1995) (31). Δείγμα 50-100 ml αποβλήτων διηθούνταν υπό κενό διαμέσου προ-ξηραμένου και προ-ζυγισμένου φίλτρου Whatman™ GF/C διαμέτρου πόρων 0,45 μm. Μετά την διήθηση, ο ηθμός τοποθετούνταν σε πυριαντήριο στους 105°C μέχρι λήψης σταθερού βάρους και από την διαφορά βάρους υπολογίζονταν η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids- TSS), λαμβάνοντας υπόψη και τον αρχικό όγκο του δείγματος που διηθήθηκε,. Για τον προσδιορισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids-VSS) οι αποξηραμένοι ηθμοί από τον προσδιορισμό των TSS τοποθετούνταν σε φούρνο στους 550°C για 30 λεπτά. Στην συνέχεια ψύχονταν και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ζυγίζονταν και πάλι και η διαφορά βάρους υπολογίστηκε ως η περιεκτικότητα σε VSS. Από την διαφορά TSS – VSS υπολογίζονταν η συγκέντρωση των σταθερών αιωρούμενων στερεών (Fixed Suspended Solids – FSS).

4.4.2.γ Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Ο προσδιορισμός του COD έγινε με χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων του δείγματος με διχρωμικό κάλιο σε όξινο περιβάλλον (H_2SO_4), όπως προτείνεται από το Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al, 1995) (31). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φωτόμετρο HACH DR/2000 σύμφωνα με τις οδηγίες της εταιρίας για τον προσδιορισμό του COD.

4.4.2.δ Διαλυμένα μέταλλα

Τα μέταλλα στην διαλυτή φάση των αποβλήτων προσδιορίστηκαν με προσυγκέντρωση με χρήση των μεθόδων που περιγράφηκαν στα κεφάλαια 1 έως 3. Όταν η ποσότητα της υγρής φάσης δεν ήταν επαρκής για την εφαρμογή των μεθόδων που περιγράφονται στα κεφάλαια 1 και 2 (λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε αιωρούμενα στερεά) πραγματοποιούνταν ταυτόχρονη εκχύλιση και προσυγκέντρωση βάση της μεθόδου σημείου νεφέλωσης όπως αυτή περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.

Να σημειωθεί ότι η διήθηση των δειγμάτων που προορίζονταν για την ανάλυση των μετάλλων πραγματοποιούνταν με ηθμό τύπου Millipore HA 0,45 μm και όχι με Whatman™ GF/C. Αυτό έγινε διότι τα τελευταία περιέχουν οξείδιο του ψευδαργύρου ως πρόσθετο συστατικό το οποίο συνεισέφερε στο μετρούμενο βάρος τόσο του διαλυτού όσο και του σωματιδιακού Zn^{2+}. Οι ίδιοι ηθμοί χρησιμοποιήθηκαν και για τον προσδιορισμό των σωματιδιακών μετάλλων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.4.2.ε Μέταλλα προσροφημένα στα αιωρούμενα σωματίδια

Ο προσδιορισμός των μετάλλων (Cu^{2+} και Zn^{2+}) στην στερεά φάση έγινε με μια παραλλαγή της μεθόδου που προτείνεται από την Standing Committee of Analysts, U.K. (DoE, 1986) (32) και αυτής που προτείνεται από τους Σαμαρά και Κουϊμτζή (33). Σύμφωνα με την πορεία εκχύλισης που επιλέχθηκε, ο ηθμός που περιείχε τα στερεά τοποθετούνται σε χωνευτήριο και προστίθενται 6 ml πυκνό HNO_3. Το μίγμα θερμαίνεται έντονα για 3 ώρες και ο όγκος επαναφέρονταν συνεχώς στα 6 ml με νιτρικό οξύ και αφήνεται για μια νύχτα. Την επόμενη τα δείγματα θερμαίνονται και πάλι για 1,5 περίπου ώρα, και το εκχύλισμα τοποθετείται σε φιαλίδιο και ο όγκος του συμπληρώνονταν μέχρι τα 10 ml με δις απεσταγμένο νερό. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται ακολούθως με ΦΑΑ.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής ήταν συγκρίσιμα με αυτής που πρόσφατα πρότεινε η Gaber (2000) (34) αλλά δεν συμπεριλάμβανε την χρήση υπερχλωρικού οξέος.

4.5 Εφαρμογή των μοντέλων πρόβλεψης των αιωρούμενων στερεών

Για το δυναμικό μοντέλο η απόκριση υπολογίστηκε θεωρώντας κάθε δεδομένο εισόδου ως μια διαδοχική βηματική αλλαγή. Οι υπολογισμένες τιμές εξόδου για κάθε ένα από τα 5 νοητά τμήματα στα οποία χωρίστηκε η δεξαμενή, θεωρήθηκε ως είσοδος για την επόμενη δεξαμενή. Το σύνολο των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν την διεργασία επιλύθηκαν αριθμητικά με την μέθοδο Runge-Kutta σε γλώσσα BASIC. Από την άλλη, τα εμπειρικά μοντέλα μπορούν να εφαρμοστούν σε συνθήκες σταθερής λειτουργίας με την προϋπόθεση ότι τα δείγματα λαμβάνονται κάθε φορά που πραγματοποιείται αλλαγή των χαρακτηριστικών εισόδου και σε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δυναμικές συνθήκες όταν τα χρονικά διαστήματα μεταξύ των αλλαγών αυτών είναι σταθερά (35) . Έτσι η εφαρμογή του εμπειρικού μοντέλου έγινε θεωρώντας κάθε ομάδα δεδομένων εισόδου-εξόδου ως σταθερή κατάσταση σε χρονική βάση 2 ωρών.

Η εξέταση της αποδοτικότητας των μοντέλων έγινε κατ'αρχήν ελαχιστοποιόντας το άθροισμα των ελαχίστων τετραγώνων των σφαλμάτων μεταξύ των προβλεπόμενων και των πραγματικών τιμών (R^2-Συντελεστής συσχέτισης ή προσδιορισμού). Η μέθοδος αυτή όμως δείχνει μόνο την διακύμανση των δεδομένων τα οποία προβλέπονται από το μοντέλο σε σχέση με τα πραγματικά αλλά δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα απόλυτα ή σχετικά σφάλματα των μετρήσεων σε σύγκριση με τις μετρούμενες τιμές. Για τον λόγο αυτό έχει προταθεί η μέθοδος της Μέσης Σχετικής Απόκλισης (Mean Average Deviation – ARD) (36). Η αριθμητική έκφραση του ARD είναι:

$$ARD = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{Xi_{obs} - Xi_{sim}}{Xi_{obs}}\right) \times 100\% \qquad (5)$$

όπου

n = ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων

X_{iobs} = μετρούμενες τιμές

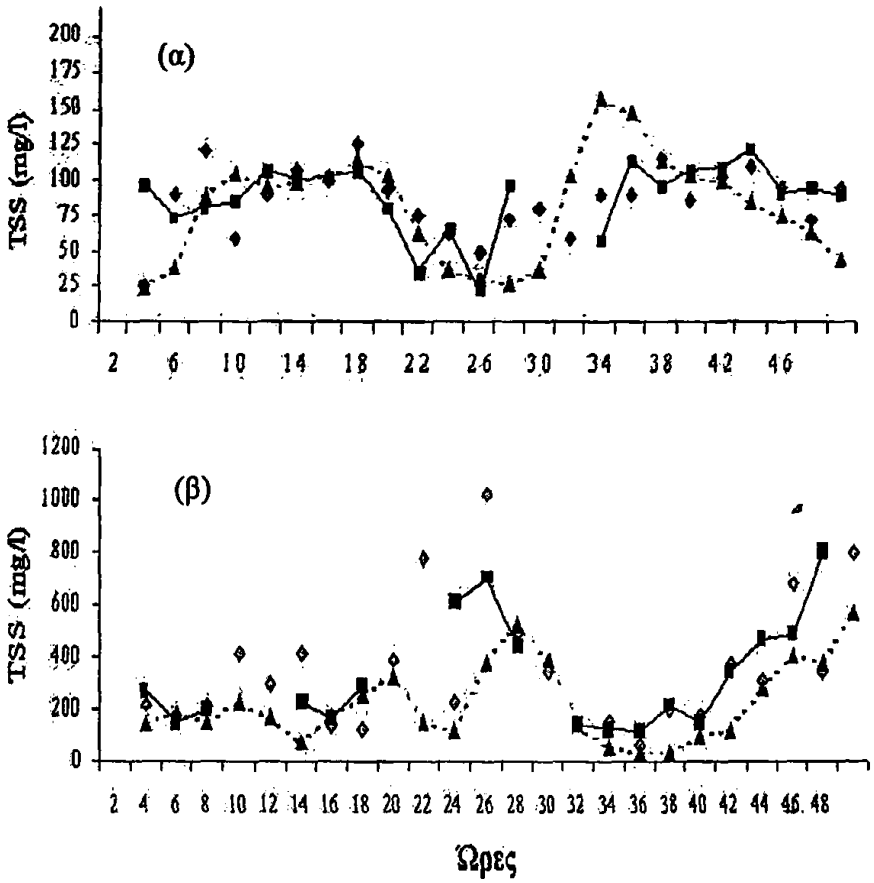
X_{isim} = προσομοιωμένες τιμές

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.6 Αποτελέσματα προσομοίωσης λειτουργίας της δεξαμενής πρωτοβάθμιας επεξεργασίας

4.6.1 Δυναμική προσομοίωση

Στο Σχήμα 4.1α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των ολικών στερεών (TSS) σε σύγκριση με τις μετρούμενες τιμές για τις μονάδες των Ιωαννίνων και Μεταμόρφωσης.



Σχήμα 4.1
Προσομοίωση τιμών TSS εξόδου.
(α) Ιωάννινα (β) Μεταμόρφωση.
---▲---*Δυναμικό μοντέλο*
—■—*Εμπειρικό μοντέλο.*
◊ *Μετρούμενες τιμές.*

Είναι φανερό ότι και τα δυο μοντέλα παρείχαν ικανοποιητική προσομοίωση της λειτουργίας και στις δυο περιπτώσεις. Παρόλα αυτά το μηχανιστικό μοντέλο φαίνεται να προσομοιώνει καλύτερα την λειτουργία της μονάδας από ότι το εμπειρικό κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των VSS (Πίνακας 4.2). Αυτό καταδεικνύεται από το γεγονός ότι το δυναμικό παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δεδομένου ότι εφαρμόστηκε χωρίς βαθμονόμηση (χρησιμοποιώντας της τιμές που προτείνονται από την βιβλιογραφία για τις σταθερές του) (1,11). Από την άλλη το εμπειρικό μοντέλο, παρόλο που βαθμονομήθηκε, παρουσίασε κάπως χειρότερα αποτελέσματα. Αυτό είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς πολλές φορές δεν υπάρχουν δεδομένα για την βαθμονόμηση και η εφαρμογή γίνεται χωρίς προηγούμενα δεδομένα. Βέβαια και το δυναμικό μοντέλο επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως φαίνεται και από την διαφορετική απόκριση του στις δυο μονάδες. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.1 και του Πίνακα 4.2 το μοντέλο ήταν πιο αποτελεσματικό για λιγότερο μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας (μονάδα Ιωαννίνων) από ότι για έντονα μεταβαλλόμενες συνθήκες (Μεταμόρφωση). Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώνεται και από την βιβλιογραφία και αποδίδεται σε διάφορους λόγους. Κατ'αρχήν τα περισσότερα από τα μοντέλα της κατηγορίας του εφαρμόζονται θεωρώντας την ταχύτητα καθίζησης σταθερή κατά μήκος της δεξαμενής, κάτι που ενώ δεν επιβεβαιώνεται πειραματικά, παρέχει ένα μαθηματικό «φιλτράρισμα» των ακραίων τιμών αλλά και αποκλίνει στις περιπτώσεις που αυτές επιμένουν. Παράλληλα, η διαίρεση της δεξαμενής σε μικρότερα ίσης χωρητικότητας τμήματα ενδεχομένως να μην είναι και πλήρως αντιπροσωπευτική της υδραυλικής φόρτισης της δεξαμενής ιδιαίτερα σε συνθήκες έντονων διακυμάνσεων της παροχής.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 4.2 *Αποτελέσματα προσομοίωσης διαφόρων παραμέτρων των δεξαμενών πρωτοβάθμιας επεξεργασίας*

Εμπειρικό μοντέλο	Μηχανιστικό μοντέλο
Μεταμόρφωση (Σταθερή κατάσταση λειτουργίας)	
TSS = 16,96 + 0,9 x TSSpred , R^2=0,490	TSS = 114,73 + 0,4 x TSSpred, R^2=0,630
ETSS = 0,01 + 0,75 x ETSSpred, R^2=0,490	ETSS=0,3 + 0,2 x ETSSpred, R^2= 0,10
Ιωάννινα (Σταθερή κατάσταση λειτουργίας)	
TSS=9,52 + 0,95 x TSSpred, R^2=0,995	TSS=-27,73 + 0,945 x TSSpred, R^2=0,682
ETSS=-0,0077+1,016 x ETSSpred, R^2=0,454	ETSS=0,398 - 0,057 x ETSSpred, R^2=0,031
ECOD=-0,278+1,445 x ETSSpred, R^2=0,340	ECOD=0,32 - 0,21 x ETSSpred, R^2=0,160
	COD=190,83 + 0,29 x CODpred, R^2=0,30
Ιωάννινα (Δυναμική κατάσταση λειτουργίας)	
TSS=49,65 + 0,42 x TSSpred, R^2=0,167,; ARD (%) = -7,46	TSS=62,8 + 0,271 x TSSpred, R^2=0,190; ARD (%) =-6,05
ETSS=0,098 + 0,851 x ETSSpred, R^2=0,790,; ARD (%) =-3,75	ETSS= -0,031 + 0,974 x ETSSpred, R^2= 0,620; ARD (%) =+0,8
VSS=54,9 + 0,243 x VSSpred, R^2=0,240; ARD (%) = -16,16	VSS= 50,027 + 0,375 x VSSpred, R^2= 0,280; ARD (%) =-0,26
EVSS=0,093 + 0,896 x EVSSpred, R^2=0,620; ARD (%) =-20,8	EVSS=-0,022 + 0,914 x EVSSpred, R^2=0,580; ARD (%) =-29,1
FSS=5,88+0,224 x FSSpred, R^2=0,033; ARD (%) >50	FSS=15,73 - 0,198 x FSSpred, R^2= 0,03; ARD (%) >50
EFSS=0,0126 + 1,072 x EFSSpred, $R^2$0,061; ARD (%) = +11,1	EFSS=0,72 + 0, 164 x EFSSpred, R^2=0,03; ARD (%) >50
ECOD=0,215 + 0,6 x EVSSpred, R^2=0,480; ARD (%) = -22,8	ECOD=-0,0102 + 0,95 x EVSSpred, R^2=0,580; ARD (%) =14,3
ECOD=0,21 + 0,576 x ETSSpred, R^2=0,475; ARD (%) =-31,8	ECOD=-0,172 + 1,074 x ETSSpred, R^2=0,530; ARD (%) =21,2
	COD= 136,45 + 0,384 x CODpred, R^2= 0,36; ARD (%) =-9,51
	ECOD= 0,3156 + 0,5748 x ECODpred, R^2=0,530; ARD (%) =5,5
Μεταμόρφωση (Δυναμική κατάσταση λειτουργίας)	
TSS=-5,61 + 1,02 x TSSpred, R^2=0,665; ARD (%) =-17,4	TSS=82,32 + 1,145 x TSSpred, R^2= 0,530; ARD (%) =15,3
ETSS=0,073 + 0,92 x ETSSpred, R^2=0,672; ARD (%) =-3,24	ETSS=-0,063 + 0,96 x ETSSpred, R^2=0,540; ARD (%) =-2,46
VSS=66,05 + 0,7257 x VSSpred, R^2=0,620; ARD (%) =-17,8	VSS=112,35 + 1,067 x VSSpred, R^2=0,400; ARD (%) = 17,06
EVSS=0,128 + 0,84 x EVSSpred, R^2=0,650; ARD (%) =-20,8	EVSS=-0,027 + 0,9 x EVSSpred, R^2=0,650; ARD (%) =9,57
FSS=40,12 + 0,065 x FSSpred, R^2= 0,016; ARD (%) >50	FSS=29,51 + 0,425 x FSSpred, R^2=0,164; ARD (%) =-8,43
EFSS= -0,161 + 1,263 x EFSSpred, R^2=0,250; ARD (%) =-3,04	EFSS=0,266 + 0,62 x EFSSpred, R^2=0,500; ARD (%) =+2,6
ECOD=0,214 + 0,58 x EVSSpred, R^2= 0,450; ARD (%) =-20,87	ECOD=0,24 + 0,45 x EVSSpred, R^2= 0,170
ECOD=0,087 + 0,725 x ETSSpred, R^2=0,400; ARD (%) > 50	ECOD=0,11 + 0,6 x ETSSpred, R^2= 0,280
	COD=3,96 + 0,91 x CODpred, R^2=0,434; ARD (%) =-1,65
	ECOD= 0,1615 + 0,61 x ECODpred, R^2=0,413; ARD (%) =-3,48

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σε ότι αφορά τα FSS κανένα από τα δυο μοντέλα, και ειδικά το εμπειρικό, δεν μπόρεσαν να αναπαραστήσουν ικανοποιητικά την συμπεριφορά τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα FSS έχουν ποικίλα μορφολογικά χαρακτηριστικά και επηρεάζονται σημαντικά από τυχαίους παράγοντες. Η επίδραση τους όμως στην κατανομή των μετάλλων θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική (28) και ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η ικανοποιητική τους προσομοίωση (34).

Η βάση για μια καλύτερη μελέτη της συμπεριφοράς των FSS δόθηκε συγκρίνοντας τις αποδόσεις των μοντέλων στις τρεις μονάδες για τις οποίες υπήρχαν δυναμικά δεδομένα (Ιωάννινα, Μεταμόρφωση και Norwich). Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.2 η προσομοίωση ήταν πιο ικανοποιητική για την μονάδα της Μεταμόρφωσης από ότι των Ιωαννίνων ενώ βελτιωμένη ήταν η προσομοίωση και για την μονάδα του Norwich με σειρά Norwich>Μεταμόρφωση>Ιωάννινα (και από πλευράς R^2 αλλά και ARD). Αυτό υποδηλώνει ότι οι μεγαλύτερες δεξαμενές επηρεάζονται λιγότερο από τυχαίους εξωγενείς παράγοντες (π.χ. άνεμοι) και ως εκ τούτου η κατανομή των FSS κατά μήκος της δεξαμενής είναι ομαλότερη από ότι σε μικρότερες δεξαμενές. Ως γενικό συμπέρασμα λοιπόν, η προσομοίωση και μελέτη μικρών σχετικά δεξαμενών θα πρέπει να βασίζεται στα VSS ή στα TSS ενώ για μεγαλύτερες δεξαμενές και τα τρία είδη στερεών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή (προσομοίωση ρύπων, σχεδιασμός, βελτιστοποίηση λειτουργίας κ.λπ.).

4.6.2 Προσομοίωση σταθερής κατάστασης λειτουργίας

Τα δυο μοντέλα εφαρμόστηκαν στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών κατά την αποκαλούμενη λειτουργία σταθεράς κατάστασης κατά την οποία θεωρείται ότι η δεξαμενή βρίσκεται συνεχώς σε συνθήκη ισορροπίας μαζών. Η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εφαρμογή στην περίπτωση αυτή έδειξε ότι τα αποτελέσματα επηρεάζονται σημαντικά από το είδος των αποτελεσμάτων και την αντιπροσωπευτικότητα τους. Πιο συγκεκριμένα, δεν παρατηρήθηκε μια δεδομένη τάση πρόβλεψης από τα δυο μοντέλα, η ποιότητα των αποτελεσμάτων των οποίων κυμαίνονταν ανάλογα με την περίπτωση (Ιωάννινα ή Μεταμόρφωση) και το είδος των στερεών (TSS, VSS, FSS). Παρόλα αυτά παρατηρήθηκε μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά και από τα δύο μοντέλα. Το μεν δυναμικό παρουσίασε παρόμοια αποτελέσματα για τις συγκεντρώσεις των TSS στην έξοδο ενώ το εμπειρικό για τις αποδόσεις (Πίνακας 4.2), κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τους στόχους εφαρμογής τους.

4.6.3 Βελτιστοποίηση των μαθηματικών μοντέλων

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε παραπάνω έδειξε ότι είναι απαραίτητη η μελέτη βελτιστοποίησης των μοντέλων λαμβάνοντας υπόψη νέες παρατηρήσεις που μπορούν να αποβούν χρήσιμες για την βελτίωση της ποιότητας των αποτελεσμάτων τους. Έτσι επαναπροσδιορίστηκαν διάφορες παράμετροι του μηχανιστικού και του εμπειρικού μοντέλου.

Για το δυναμικό μοντέλο, αναλυτικές μελέτες από τους Paraskevas et al (1993) (11) έδειξαν ότι η διχοτόμηση της δεξαμενής σε περισσότερες από 5 μικρότερα τμήματα δεν προσφέρει βελτίωση στα αποτελέσματα αλλά αυξάνει τον χρόνο της προσομοίωσης κάτι που έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (12,27). Αντιθετα όμως η κατάλληλη επιλογή της ταχύτητας καθίζησης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα παραγόμενα αποτελέσματα (12,16). Έτσι θεωρήθηκε σκόπιμο να μελετηθεί ο βέλτιστος τρόπος υπολογισμού της ταχύτητας καθίζησης.

Για την πραγματοποίηση του στόχου αυτού μελετήθηκαν 4 διαφορετικές μέθοδοι υπολογισμού. (1) Στην πρώτη η ταχύτητα καθίζησης θεωρήθηκε σταθερή κατά μήκος

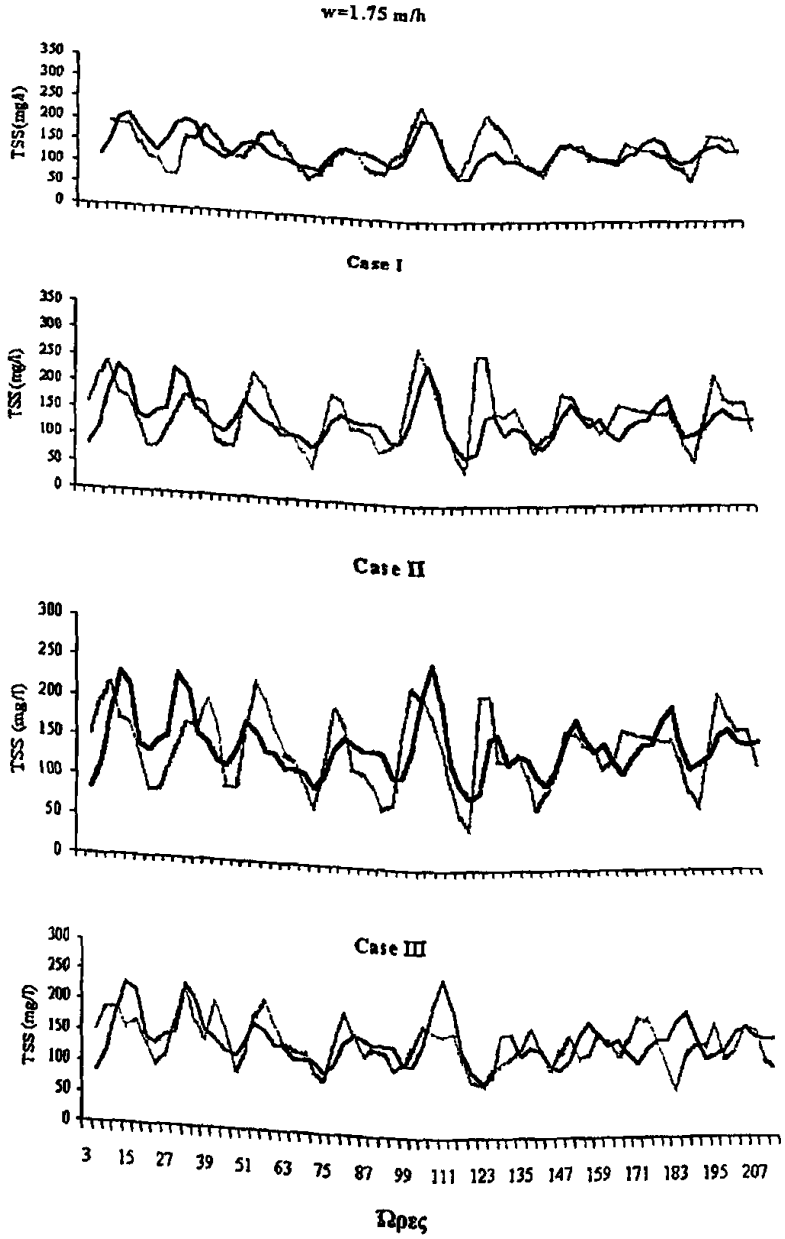
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

των δεξαμενών και ίση προς 1,5 m/h, τεχνική που εφαρμόζεται στα περισσότερα μοντέλα αυτής της κατηγορίας. Τα αποτελέσματα του σχήματος 4.2 για τα δεδομένα από την μονάδα του Norwich δείχνουν ότι η μέθοδος αυτή δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παρόλο που η υπόθεση σταθερής ταχύτητας καθίζησης δεν είναι απόλυτα ρεαλιστική παρέχει ένα είδος μαθηματικής «διήθησης» των δεδομένων όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως με αποτέλεσμα την βελτίωση της προσομοίωσης στις περισσότερες περιπτώσεις που οι τιμές είναι πράγματι κοντά στην τιμή αυτή. (2) Η δεύτερη προσέγγιση βασίζεται σε μια πιο λογική θεώρηση ότι η ειδική πυκνότητα των στερεών μειώνεται από 2,65 (αμμώδη και χονδρόκοκκα στερεά) σταδιακά και προς την τιμή 1,08 που είναι συνήθης στα οργανικά σωματίδια. Θέτοντας την διάμετρο τους ίση με 0,005 cm και θεωρώντας ότι είναι σφαιρικού σχήματος η ταχύτητα καθίζησης υπολογίστηκε από τον Νόμο τους Stokes. (3) Η ίδια μέθοδος εφαρμόστηκε και πάλι υποθέτοντας ότι εκτός από το ειδικό βάρος μειώνεται ταυτόχρονα και η διάμετρος των στερεών σωματιδίων από 0,005 σε 0,0005 cm . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2 για τα δεδομένα των εγκαταστάσεων του Norwich. Είναι εμφανές ότι η υπόθεση μείωσης του ειδικού βάρους των στερεών παρέχει ικανοποιητική προσομοίωση της τύχης των στερεών. Αντίθετα, η αυθαίρετη υπόθεση της ελλατούμενης διαμέτρου μαζί με το ειδικό βάρος κατά μήκος της δεξαμενής ήταν ανεπαρκής να περιγράψει την διεργασία (4) Η τελευταία μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε βασίστηκε στον υπολογισμό της ταχύτητας καθίζησης από της εξίσωση που προτείνεται από τους Takacs et al., (1991) (36).

$$v_{sj} = v_0 e^{-r_h X^*_j} - v_0 e^{-r_p X^*_j} \quad , 0 \le y_{si} \le v_{oo} \qquad (7)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου v_{sj} = ταχύτητα καθίζησης των στερεών στο στρώμα (υπο-δεξαμενή) j (m/h), v_0 = μέγιστη θεωρητική ταχύτητα καθίζησης (ιδανική καθίζηση) (m/h), v_0 = μέγιστη εφικτή ταχύτητα καθίζησης (m/h), r_h = παράμετρος που εκφράζει την παρεμποδισμένη καθίζηση (m^3/g), r_p = παράμετρος που εκφράζει την καθίζηση κροκίδων (m^3/g), $X_j^* = X_j - X_{min}$ (X_j=συγκέντρωση στερεών στο στρώμα j (g/m^3), $X_{min}=f_{ns}\ X_{in}$: f_{ns} = κλάσμα του X_{in} που δεν καθιζάνει και X_{in} = συγκέννντρωση στερεών εισόδου (g/m^3)).



Σχήμα 4.2 *Επίδραση της ταχύτητας καθίζησης στα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Γκρί γραμμή: Καμπύλη προσομοίωσης. Μαύρη γραμμή: Καμπύλη δεδομένων. Case I: w(1-5)=2.17, 1.67, 1.16, 0.66, 0.15. Case II. W από το μοντέλο του Takacs υποθέτοντας ότι όλα τα στερεά υπόκεινται σε καθίζηση, Case III. W από το μοντέλο του Takacs.*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η εξίσωση (7) εφαρμόστηκε χρησιμοποιώντας ως αρχικές τιμές αυτές που προτείνει ο Coderre (1999) (37). Η βαθμονόμηση της έδειξε ότι τιμές ίσες με f_{ns} = 0.0007 και v_0=10,42 m/h είναι οι βέλτιστες ενώ βρίσκονται και σε συμφωνία με άλλες μελέτες (16). Ξεχωριστή εφαρμογή έγινε θεωρώντας το f_{ns}=0 λόγω της πολύ μικρής του τιμής και όπως ήταν αναμενόμενο δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές από όταν δίνονταν η τιμή 0,0007. Σε γενικές γραμμές η μέθοδος αυτή έδειξε ικανοποιητικά αποτελέσματα και κυρίως για τις εγκαταστάσεις του Norwich (Σχήμα 4.2) και των Ιωαννίνων ενώ μικρή διαφοροποίηση έδειξε στην περίπτωση της Μεταμόρφωσης, ενδεχομένως λόγω της σημαντικής διακύμανσης των παραμέτρων.

Παρόλο που το δυναμικό μοντέλο έδειξε καλύτερα αποτελέσματα και μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα στην μελέτη της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας έγινε και βελτιστοποίηση του εμπειρικού μοντέλου. Λόγω του ότι επιλέχθηκε το δυναμικό μοντέλο ως το καλύτερο για να εφαρμοστεί σε συνδυασμό με το μοντέλο πρόβλεψης των μετάλλων δεν θα δοθούν λεπτομέρειες σχετικά με την βελτιστοποίηση αυτή. Συμπερασματικά πάντως οι τιμές των παραμέτρων a και b του εμπειρικού μοντέλου ήταν εντός του εύρος των τιμών που προτείνονται από τους Christoulas et al (1998 (26). Παράλληλα η πληθώρα των διαθέσιμων δεδομένων έδωσε την δυνατότητα να παραχθεί μια σχέση εκτίμησης της παραμέτρου c σε συνάρτηση με τα τεχνικά χαρακτηριστικά της δεξαμενής που περιγράφονται από την εξίσωση:

$$C= -3,13 + 0,03162 \times A - 0,0086 \times V$$

όπου A η επιφάνεια της δεξαμενής (m^2) και V η χωρητικότητα της (m^3).

Τα αποτελέσματα αυτά, σε συνδυασμό με την εργασία των Christoulas et al (1998 (26), μπορούν να αποτελέσουν την βάση για μια βελτιωμένη μεθοδολογία σχεδιασμού βασισμένη στο εμπειρικό αυτό μοντέλο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.7 Εφαρμογή του μοντέλου προσομοίωσης μεταλλικών ιόντων

4.7.1 Ποιοτική αξιολόγηση δεδομένων

Η αξιολόγηση της αντιπροσωπευτικότητας των διαθέσιμων δεδομένων που αφορούν την τύχη των μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση έγινε, όπως και στην περίπτωση των δεδομένων από το Norwich της Αγγλίας (38,39), με χρήση εξισώσεων εξισορρόπησης μαζών θεωρώντας σταθερή την κατάσταση λειτουργίας της δεξαμενής για τα χρονικά διαστήματα ανάμεσα σε κάθε δειγματοληψία. Στον Πίνακα 4.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας για την πρωτοβάθμια δεξαμενή των εγκαταστάσεων των Ιωαννίνων και Norwich.

Πίνακας 4.3 *Ισοζύγιο μάζας μετάλλων στις μονάδες πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των Ιωαννίνων και του Norwich.*

Εγκατάσταση	Στοιχείο	% ποσοστό του μετάλλου στην είσοδο που βρέθηκε στην λάσπη και στην έξοδο[1]	% απόκλιση από το θεωρητικό ισοζύγιο μαζών	% απόκλιση από το πραγματικό ισοζύγιο μαζών[2]
Ιωάννινα	Cu^{2+}	81,3	-18,7	-
	Zn^{2+}	95,3	-4,7	-
Norwich	Cu^{2+}	151,3 (97,8)	+51,3	-2,2
	Zn^{2+}	112,0 (103,2)	+12,0	+3,2
	Pb^{2+}	92,6 (86,3)	-7,4	-13,7
	Ni^{2+}	90,5 (102,8)	-9,5	+2,8
	Cd^{2+}	104,1 (113,3)	+4,1	+13,3
	Hg^{2+}	101,9 (86,1)	+1,9	-13,9
	Cr^{3+}	254 (118,7)	154	+18,7

[1] Τα ποσοστά αυτά υπολογίζονται από την σχέση 100- % ισοζύγιο μάζας. Οι αριθμοί που δίνονται σε παρένθεση αφορούν ποσοστό του μετάλλου που μετρήθηκε στην είσοδο που βρέθηκε στην λάσπη και στην έξοδο[1]. [2] Από (39).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το πραγματικό ισοζύγιο μάζας υπολογίζεται αφαιρώντας το μετρούμενο φορτίο των μετάλλων στην έξοδο και στην λάσπη από αυτό της εισόδου (βλ. Εξίσωση 10) ενώ το θεωρητικό υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο αλλά υπολογίζοντας τις τιμές του μετάλλου στην λάσπη. Αυτό γίνεται με την σχέση:

$$C_w = C_{in} \times 1000 \times TSS_w \ / \ TSS_{in} \qquad (8)$$

όπου C_w = η συγκέντρωση του μετάλλου στην περίσσεια της λάσπης (mg/l), C_{in} = η συγκέντρωση του μετάλλου στην είσοδο της διεργασίας (mg/l), TSS_{in} = συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην είσοδο της διεργασίας (mg/l) και TSS_w = συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην περίσσεια της λάσπης (mg/l).

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην λάσπη υπολογίζεται και πάλι θεωρητικά από την σχέση:

$$TSS_w = Q_{in} \times TSS_{in} \times ETSS \ / \ Q_w \qquad (9)$$

όπου Q_{in} = η παροχή στην είσοδο της διεργασίας (m^3/h) ,Q_w = η παροχή στην περίσσεια της λάσπης (m^3/h) και ETSS η απόδοση στην αφαίρεση των αιωρούμενων στερεών (αδιάστατο).

Το επί τοις εκατό ισοζύγιο μαζών ανάμεσα στην είσοδο και στις δυνατές εξόδους (λάσπη-έξοδος) δίνεται από την σχέση[1]:

$$\% \text{ Ισοζύγιο μάζας} = \{Q_{in} \times C_{in} \ / \ (Q_w \times C_w + Q_{out} \times C_{out})\} \times 100 \qquad (10)$$

Q_{out} = θεωρητικά ισούται με την διαφορά $Q_{in} - Q_w$, (m^3/h), C_{out} = η συγκέντρωση του μετάλλου στην έξοδο της διεργασίας (mg/l).

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3 δείχνουν πως το θεωρητικό ισοζύγιο μάζας παρέχει ικανοποιητική προσέγγιση της ποιότητας των δεδομένων για τα περισσότερα στοιχεία με εξαίρεση το Cr^{3+} και ενδεχομένως και τον Cu^{2+} αν και τα πειραματικά δεδομένα δεν επαρκούν πλήρως για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Πάντως

[1] Η εξίσωση (10) προκύπτει από την ισορροπία μαζών : $Q_{in} \times C_{in} = Q_w \times C_w + Q_{out} \times C_{out}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τόσο ο Cu^{2+} όσο και το Cr^{3+} αποτελούν δυο ακραίες περιπτώσεις τόσο σε ότι αφορά τα όρια διαλυτότητας τους όσο και τους συντελεστές κατανομής. Τα πειραματικά αποτελέσματα των Parker et. al. (1994) (17) αλλά και της Gaber (2001) (34) επιβεβαιώνουν την μεγάλη διαλυτότητα του Cu^{2+} και τον υψηλό συντελεστή κατανομής ενώ για το Cr^{3+} παρατηρούνται τα αντίθετα αποτελέσματα (17). Εικάζεται μάλιστα ότι ο σημαντικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης του Cr^{3+} είναι η καταβύθιση του ώς υδροξείδιο κάτι που δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά (17).

4.7.2 Εφαρμογή του μοντέλου

Η εφαρμογή του προτεινόμενου μοντέλου έγινε αρχικά αντικαθιστώντας τις τιμές της παραμέτρου k με την μέση τιμή των βέλτιστων τιμών του k που προέκυψαν για κάθε χρονική στιγμή ξεχωριστά. Το κριτήριο ήταν η ελαχιστοποίηση του απόλυτου σφάλματος ανάμεσα στην προσομοιωμένη και μετρούμενη τιμή. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η χρήση της μέσης τιμής του k περιπλέκει την προσομοίωση. Στην περίπτωση του Cu^{2+} παρατηρήθηκε κακή ποιότητα προσομοίωσης (R^2 = 0,03) ενώ για τον Zn^{2+} το κριτήριο ARD έδειξε σημαντική απόκλιση (ARD > 50%) παρόλο που η ποιοτική προσσέγγιση της καμπύλης των πραγματικών δεδομένων ήταν ικανοποιητική (R^2 = 0,37). Τα αποτελέσματα αυτά δεν είναι περίεργα αν ληφθεί υπόψη η δυναμική της διεργασίας και η μεταβλητότητα των λειτουργικών παραμέτρων που δεν μπορούν να περιγραφούν από μια μέση τιμή της παραμέτρου k. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι στην αρχική του μορφή το μοντέλο, χωρίς δηλαδή τον όρο Q_wC_w, οι τιμές του ARD (%) ήταν υψηλότερες από αυτές που περιγράφησαν πιο πάνω.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από τα αποτελέσματα αυτά κρίθηκε αναγκαία η διερεύνηση μιας εναλλακτικής μεθόδου για τον υπολογισμό του k. Όπως έχει επισημανθεί και σε προηγούμενες μελέτες (40,41) η τύχη των μετάλλων μπορεί να επηρεάζεται από πληθώρα παραμέτρων όπως είναι το pH, το COD, η παροχή, η συγκέντρωση των στερεών, η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου κ.λ.π. Υπό την έννοια αυτή πραγματοποιήθηκε ανάλυση συσχέτισης μεταξύ της παραμέτρου k και διαφόρων παραμέτρων της διεργασίας. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 φανερώνουν ότι η παράμετρος k, δείχνει στατιστικά σημαντική συσχέτιση με την συγκέντρωση των στερεών στην είσοδο της διεργασίας κάτι που επιβεβαιώνεται και για τα δυο στοιχεία. Όπως προαναφέρθηκε, η τιμή της παραμέτρου k αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση των μετάλλων μέσο της καθίζησης των στερεών που είναι και ο κυριότερος μηχανισμός αφαίρεσης τους,

Πίνακας 4.4 *Αποτελέσματα συσχέτισης της σταθεράς k με διάφορες λειτουργικές παραμέτρους.*

Συσχετίση κατά Pearson	$TSS_{εισόδου}$	k_{Cu}	$TSS_{εξόδου}$	Q	Q_w	pH	$COD_{διαλυτό}$	k_{Zn}
$TSS_{εισόδου}$	1							
K_{Cu}	-0,694**	1						
$TSS_{εξόδου}$	-0,015	0,238	1					
Q	-0,178	-0,133	-0,110	1				
Q_w	-0,402	0,135	-0,232	0,720**	1			
PH	-0,381	0,229	0,021	0,029	0,006	1		
$COD_{διαλυτό}$	-0,082	0,376	0,291	-0,631**	-0,420*	0,149	1	
k_{Zn}	-0,654**	0,844**	0,385	0,112	0,339	0,211	0,153	1

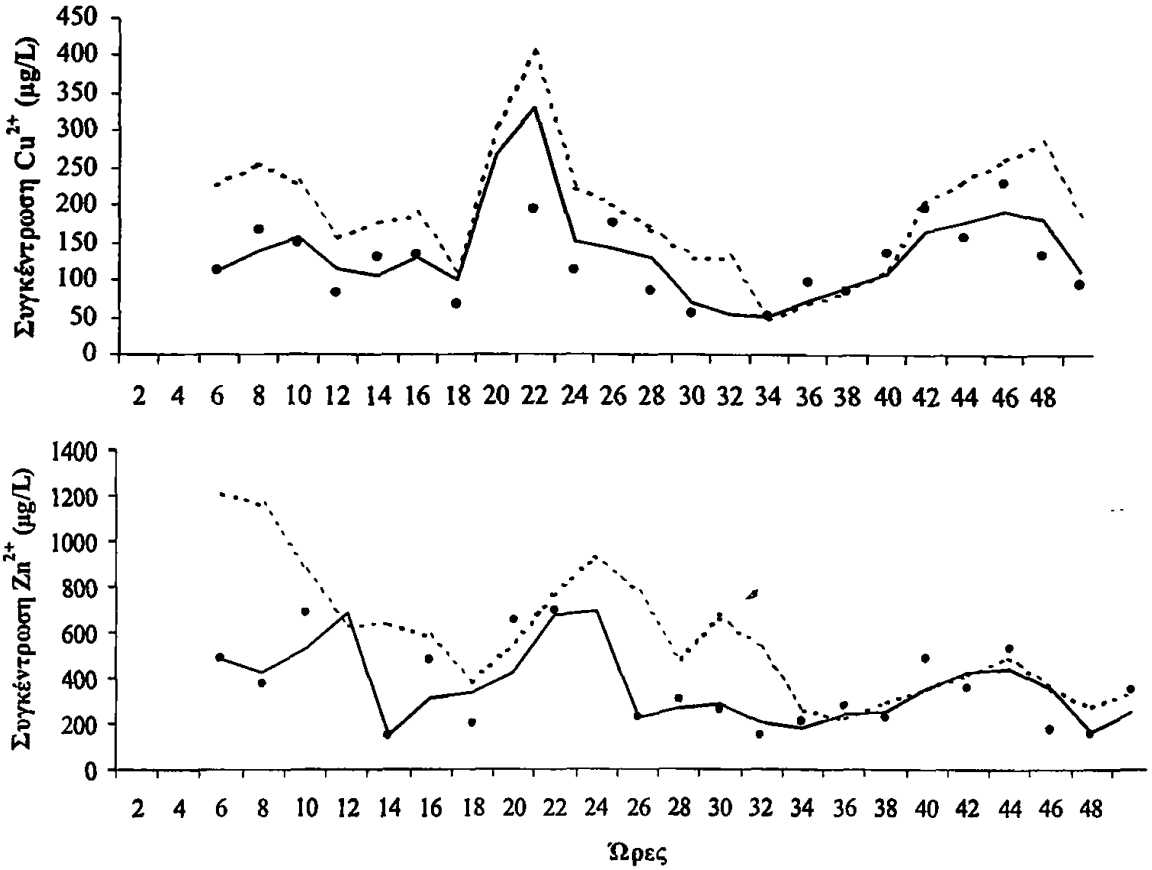
** Η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο σημαντικότητας 0,01 (2-tailed).
* Η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 (2-tailed).

Η μαθηματικές σχέσεις που εξετάστηκαν (ευθύγραμμη, λογαριθμική, τύπου S, εκθετική, αυξητική κ.α.) έδειξαν ότι η σχέση μεταξύ k και TSS εισόδου περιγράφεται από πληθώρα εξισώσεων συμπεριλαμβανομένης της απλής εξίσωσης παλινδρόμησης

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

κάτι που καταδεικνύει την πιστότητα της συσχέτισης. Όπως θα συζητηθεί και παρακάτω, η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώθηκε για τα αποτελέσματα του Norwich.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3 ελήφθησαν με εφαρμογή των νέων τιμών k που προέκυψαν από την πορεία αυτή. Όπως είναι φανερό η προσομοίωση βελτιώθηκε αισθητά ενώ οι προβλέψεις για τον Cu^{2+} ήταν καλύτερες από ότι για τον Zn^{2+} κάτι που έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες προσπάθειες προσομοίωσης με άλλα μοντέλα (17,34).



Σχήμα 4.3 *Προσομοίωση Cu^{2+} και Zn^{2+} με το προτεινόμενο μοντέλο χρησιμοποιώντας τις βαθμονομημένες τιμές της παραμέτρου k.*

Η διαφορετική εφαρμογή του k όπως παρουσιάζεται εδώ δεν μειώνει την σημασία του σε σχέση με τους συντελεστές κατανομής που προτείνονται σε άλλα μοντέλα. Και αυτό διότι οι συντελεστές αυτοί (αλλά και τα όρια διαλυτότητας των μετάλλων που χρησιμοποιούνται πολλές φορές σε άλλα μοντέλα) δεν δύναται να

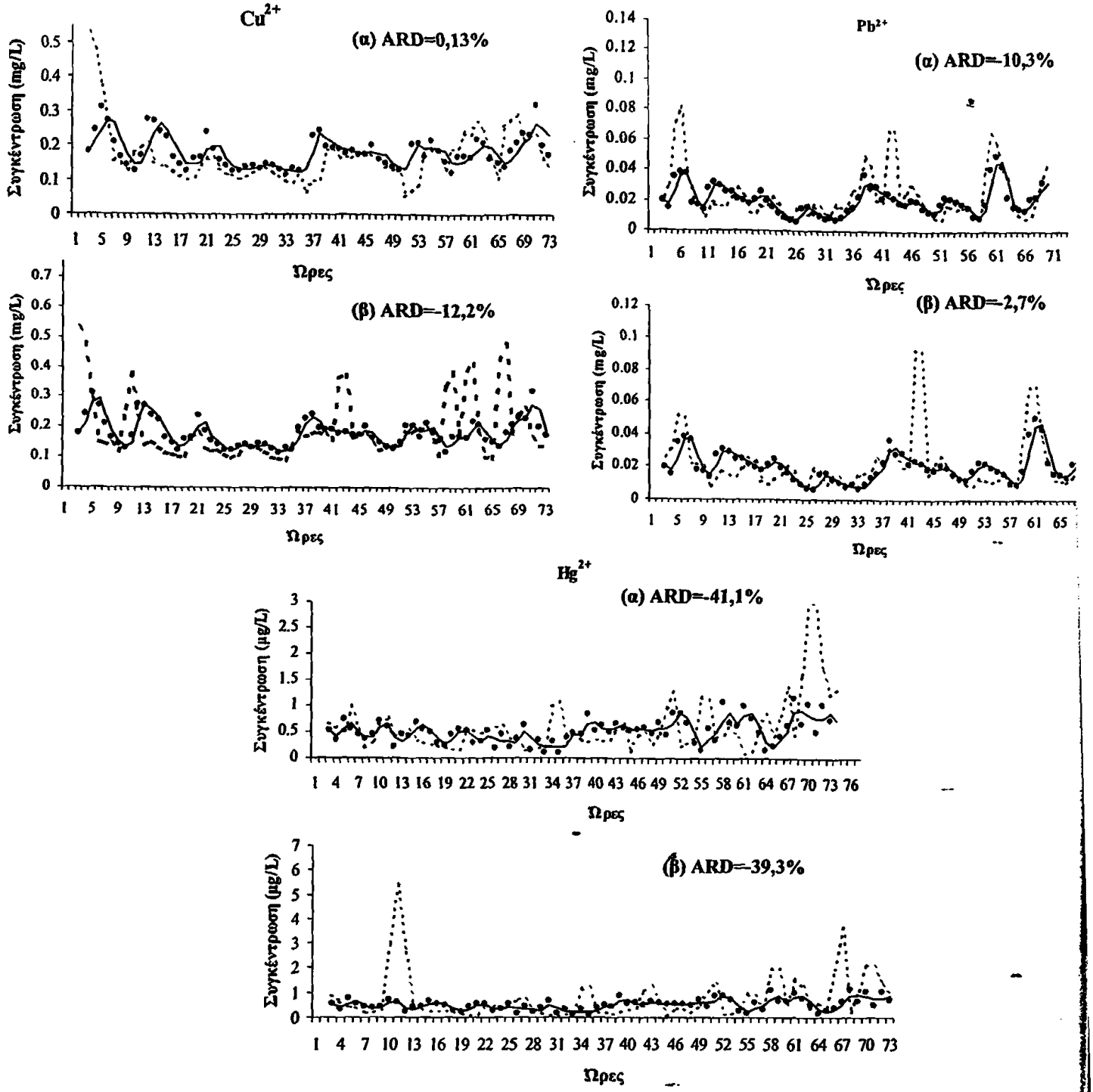
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υπολογιστούν από πειράματα εργαστηρίου λόγω της δυναμικής της διεργασίας. Αντίθετα και στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να βαθμονομηθούν με τα δεδομένα πεδίου. Στην δική μας περίπτωση μάλιστα γίνονται δυο σημαντικές απλοποιήσεις. Η πρώτη σχετίζεται με το γεγονός ότι η τιμή του k μπορεί να εκτιμηθεί από την συγκέντρωση των στερεών εισόδου (κάτι που επιβεβαιώνεται και παρακάτω) ενώ από άποψη αρχικών απαιτήσεων αίρεται η ανάγκη για μέτρηση των στερεών στην επιστροφή ιλύος που είναι και δύσκολο να γίνει αξιόπιστα και κατά τα άλλα μη πρακτική, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

4.7.3 Ολοκλήρωση και απλοποίηση της εφαρμογής του μοντέλου

Η μελέτη της προσομοίωσης των στερεών που περιγράφηκε παραπάνω εφαρμόστηκε μαζί με το προτεινόμενο μοντέλο για την περαιτέρω απλοποίηση της προσομοίωσης των μετάλλων. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το μηχανιστικό μοντέλο επιλέχθηκε για την εφαρμογή αυτή. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 4.4 δείχνουν ότι η παράλληλη χρήση ενός μοντέλου για την πρόβλεψη της κατανομής των στερεών μπορεί να αποτελέσει σημαντικό βοήθημα στην προσομοίωση των μετάλλων. Συγχρόνως, μειώνει τόσο την πειραματική εργασία όσο και τον χρόνο απόκρισης δίνοντας έτσι την δυνατότητα για μια γρήγορη αποτίμηση της ποιότητας εξόδου. Το γεγονός ότι οι προσομοιωμένες τιμές με χρήση των προσομοιωμένων τιμών των TSS σε μερικές περιπτώσεις είναι ακριβέστερες από αυτές που προκύπτουν με την χρησιμοποίηση των πραγματικών τιμών, οφείλεται καθαρά σε μαθηματικούς λόγους που σχετίζονται με την ποιότητα των δεδομένων εισόδου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

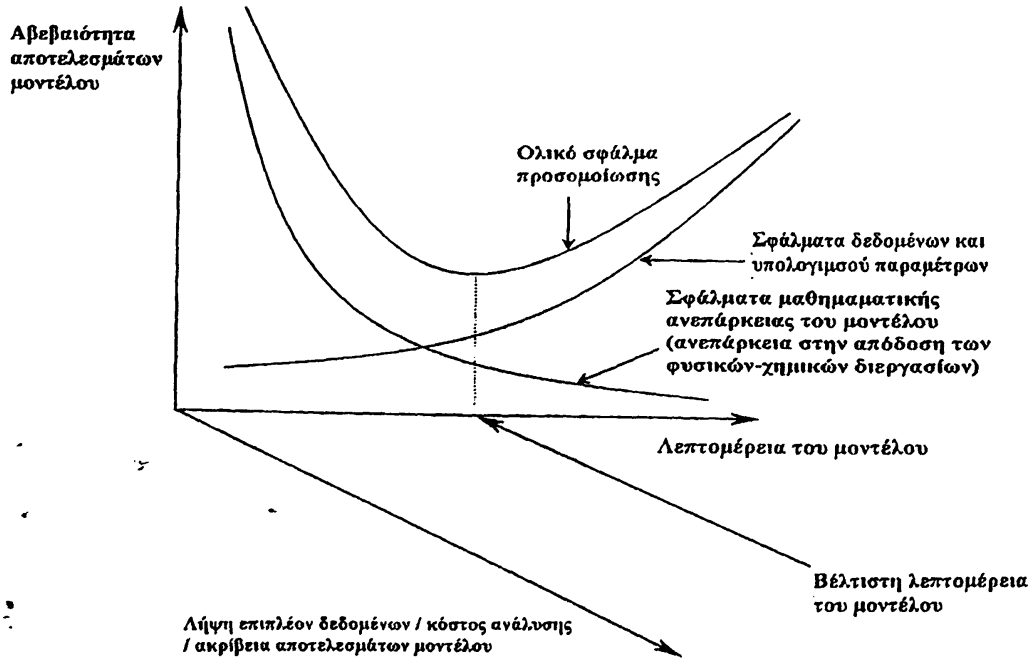


Σχήμα 4.4 *Αποτελέσματα προσομοίωσης μετάλλων στην μονάδα του Norwich με και χωρίς προσομοίωση των στερεών στην έξοδο της διεργασίας. (α) Προσομοίωση με τις μετρούμενες τιμές των TSS, (β) Προσομοίωση με πρόβλεψη των TSS. Διακεκομένη γραμμή: Προσομοιωμένες τιμές. Συνεχόμενη γραμμή: Μετρούμενες τιμές.*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στις περιπτώσεις αυτές, αναλύσεις δεδομένων πεδίου που υπόκεινται σε μεγάλη διακύμανση, είναι δυνατό να περιέχουν σφάλματα και αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές τόσο λόγω ατελειών των αναλυτικών μεθοδολογιών όσο και λόγω σφαλμάτων κατά την δειγματοληψία (αντιπροσωπευτικότητα δείγματος). Έτσι είναι πιθανό να συσσωρευτούν μη-επαναληπτικά σφάλματα (και στις περισσότερες περιπτώσεις μη γραμμικά) τα οποία ενώ δεν μπορούν να εκτιμηθούν από τον αναλυτή, συνυπολογίζονται από το μοντέλο. Με τον τρόπο αυτό η παρατηρούμενη συμπεριφορά μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με την ποιότητα και κυρίως αντιπροσωπευτικότητα των δεδομένων. Για τον λόγο αυτό εξάλλου ενώ η εφαρμογή του μηχανιστικού μοντέλου ήταν ιδιαίτερα επιτυχής, το εμπειρικό παρουσίασε σημαντική διαφορά κυρίως στην ποσοτική εκτίμηση των τιμών.

Σε γενικές γραμμές τα τρία είδη σφαλμάτων που μπορούν να διαφοροποιήσουν την ποιότητα μιας προσομοίωσης (σφάλματα δεδομένων, προσδιορισμού των παραμέτρων και ανεπάρκειας των μαθηματικών εξισώσεων του μοντέλου) μπορούν να αναπαρασταθούν σχηματικά όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5 Σχηματική αναπαράσταση των σφαλμάτων ενός μαθηματικού μοντέλου (Willems, 2000) (42).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.7.4 Καθίζηση των μετάλλων ως συνάρτηση του pH

Ο μηχανισμός της καθίζησης των μετάλλων ως υδροξείδια , ως συνάρτηση δηλαδή του pH των αποβλήτων, έχει χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενες μελέτες για την ερμηνεία της παρατηρούμενης συμπεριφοράς των μετάλλων και ειδικότερα για αυτά με μικρή διαλυτότητα . Δυο προσεγγίσεις έχουν παρουσιαστεί μέχρι στιγμής. Η μια, και παλαιότερη, από τους Parker et al. (1988) (17) και η δεύτερη από την Gaber (2001) (34). Και οι δυο μέθοδοι βασίζονται σε εργαστηριακά πειράματα για την εκτίμηση των ορίων διαλυτότητας και των συντελεστών κατανομής τα οποία στη συνέχεια ενσωματώνονται στο εκάστοτε μοντέλο και αξιολογούνται με βάση τις πραγματικές μετρήσεις. Και στις δυο περιπτώσεις πάντως η χρήση εργαστηριακών τιμών για τις παραμέτρους αυτές αμφισβητήθηκε από τα ίδια τα αποτελέσματα επιβάλλοντας έτσι την βαθμονόμηση τους. Σε κάθε περίπτωση πάντως η μέθοδος της Gaber (2001) (34) είναι πιο αξιόπιστη δεδομένου ότι έλαβε υπόψη τους περιορισμούς και τα προβλήματα της μεθόδου του Parker et al. (1988) (17). Παρόλα αυτά όμως η αξιοπιστία και των δυο μεθόδων μελετήθηκε σε διαφορετικά μαθηματικά μοντέλα και ως εκ τούτου εδώ θα πρέπει να μελετηθεί η δυνατότητα εφαρμογής στο μοντέλο που προτείνεται. Με βάση τα παραπάνω και οι δύο μέθοδοι εφαρμόστηκαν θεωρώντας ως δεδομένες τις τιμές των ορίων διαλυτότητας και των συντελεστών κατανομής που προτείνονται από τους συγγραφείς υποθέτοντας ότι οι τιμές τους έχουν προκύψει από μεγάλο αριθμό πειραμάτων ώστε να προσεγγίζουν τις πραγματικές τιμές έστω και σε μακροσκοπική κλίμακα.

Ο συνυπολογισμός των καταβυθιζόμενων υδροξειδίων έγινε θεωρώντας ότι αυτά αφαιρούνται σε ποσοστό ίσο με αυτό των TSS και προσομοιώθηκαν ξεχωριστά (17,34). Λαμβάνοντας υπόψη το κλάσμα των καταβυθιζόμενων μετάλλων ως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υδροξείδια, βελτιώθηκαν τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και με τις δυο μεθόδους (όπου ήταν δυνατή η εφαρμογή). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.5 με αυτά του Σχήματος 4.3 γίνεται φανερή η βελτίωση στα αποτελέσματα της προσομοίωσης τόσο σε ποιοτικό όσο και σε ποσοτικό επίπεδο.

Πίνακας 4.5 *Αποτελέσματα προσομοίωσης Cu^{2+} και Zn^{2+}*

	Μέθοδος Gaber (2001)	**Μέθοδος TOXCHEM**
Cu^{2+}	R^2=0,51 ARD= -8,1%	R^2=0,87 ARD= -23,5%
Zn^{2+}	R^2=0,64 ARD= 20,8%	R^2=0,34 ARD= -27,6%

Εντούτοις, η μέθοδος της Gaber (2001) ήταν καλύτερη στις περισσότερες περιπτώσεις, όπως θα δειχθεί και ακολούθως με τα δεδομένα από την μονάδα του Norwich. Είναι κατανοητό ότι η αυθαίρετη χρήση των τιμών, που προτείνονται από την βιβλιογραφία, για τα όρια διαλυτότητας και τους συντελεστές κατανομής, δημιουργούν αποκλίσεις αλλά το τελικό αποτέλεσμα παραμένει ικανοποιητικό.

4.7.5 Εφαρμογή του μοντέλου στα δεδομένα του Norwich

Η απαίτηση ποιοτικών προσομοιώσεων σε καθολική βάση καθιστά απαραίτητη την πιστοποίηση του προτεινόμενου μοντέλου και σε άλλες μονάδες. Για να αντιμετωπιστεί αυτή η απαίτηση, τα δεδομένα από την μονάδα του Norwich προσομοιώθηκαν με το προτεινόμενο μοντέλο υπό τις βέλτιστες συνθήκες που περιγράφησαν πιο πάνω, δηλαδή βαθμονομώντας τις τιμές του k ως συνάρτηση των εισερχόμενων TSS και συμπεριλαμβάνοντας τα κλάσματα των μετάλλων που καταβυθίζονται ως υδροξείδια. Τα αποτελέσματα των συσχετίσεων αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 4.6 *Αποτελέσματα συσχέτισης της σταθεράς k διαφόρων μετάλλων με διάφορες λειτουργικές παραμέτρους για τις εγκαταστάσεις του Norwich.*

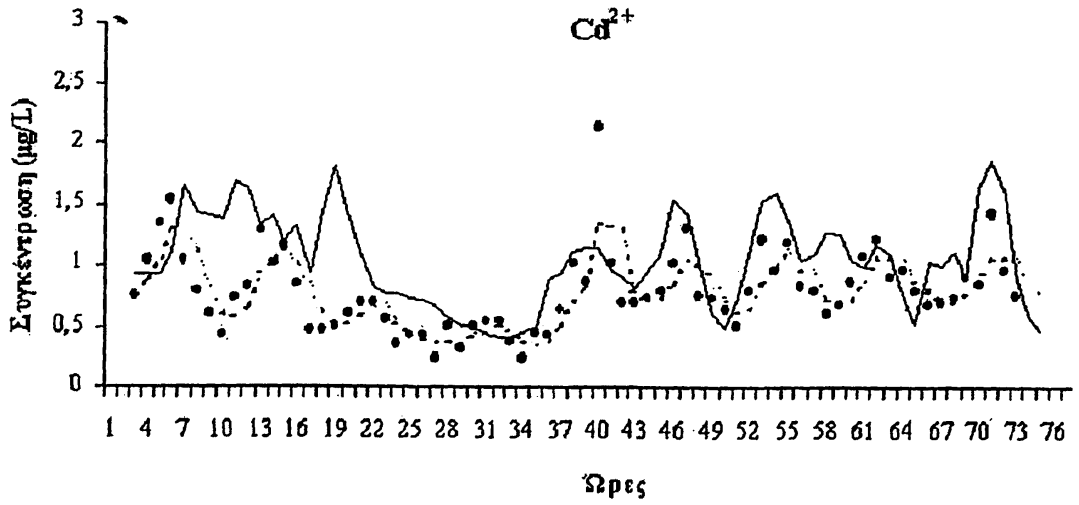
	TSSin	Qin	Qw	TSSout	TSSw	K_{Cu}	K_{Zn}	K_{Cd}	K_{Ni}	K_{Pb}	K_{Cr}	K_{Hg}
TSSin	1											
Qin	0,445**	1										
Qw	0,445**	0,998**	1									
TSSout	0,137	0,307**	0,308*	1								
TSSw	0,997**	0,425**	0,425**	0,057	1							
K_{Cu}	-0,488**	-0,495**	-0,495**	-0,141	0,059	1						
K_{Zn}	-0,417**	-0,530**	-0,531**	-0,164	-0,414**	-0,153	1					
K_{Cd}	-0,400**	-0,501**	-0,505**	-0,248*	-0,378**	-0,080	0,484**	1				
K_{Ni}	-0,451**	-0,579**	-0,581**	-0,069	-0,442**	-0,172	0,783**	0,447**	1			
K_{Pb}	-0,428**	-0,419**	-0,422**	-0,155	-0,414**	-0,063	0,718**	0,523**	0,717**	1		
K_{Cr}	-0,490**	-0,567**	-0,576**	0,024	-0,506**	-0,112	0,777*	0,342**	0,689**	0,605**	1	
K_{Hg}	-0,483**	-0,421**	-0,421**	-0,099	-0,480**	-0,047	0,385**	0,571**	0,524**	0,750**	0,354**	1

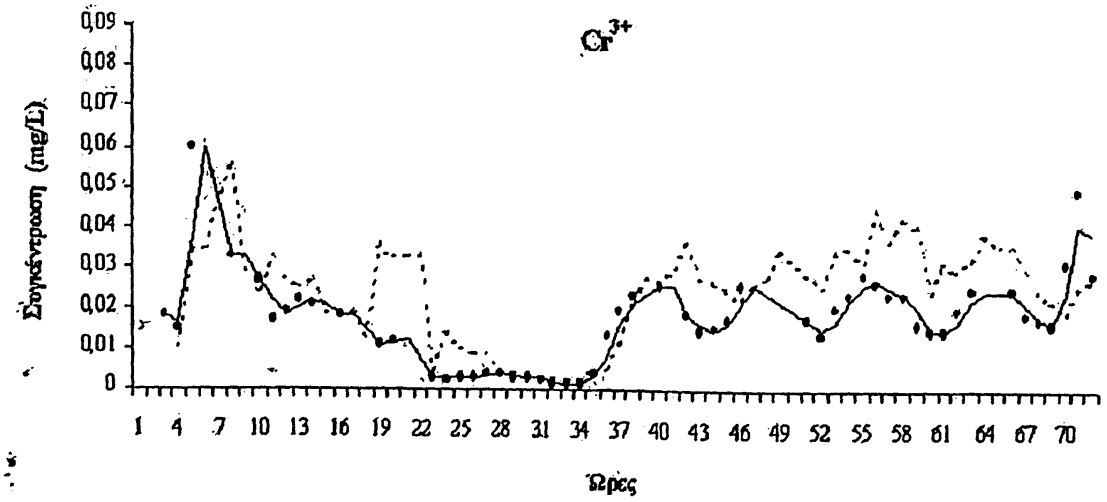
** Η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο σημαντικότητας 0,01 (P=0,99). * Η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 (P<0,95).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

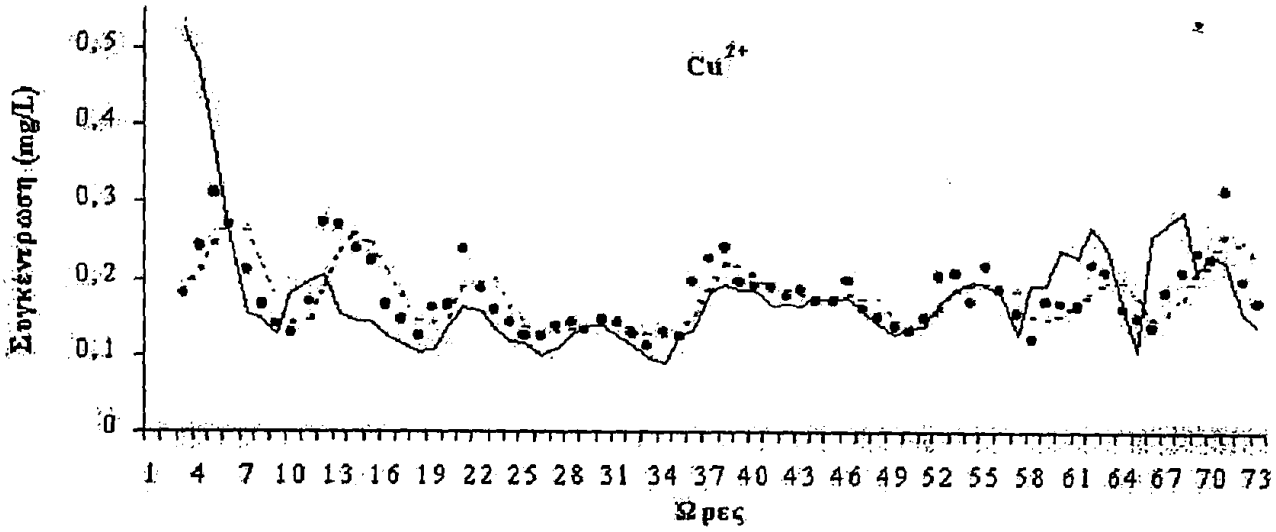
Ο υπολογισμός των καταβυθιζόμενων υδροξειδίων έγινε με την μέθοδο του TOXCHEM καθώς η μέθοδος της Gaber (2001) (34) είχε εφαρμοστεί μόνο για Cu^{2+} και Zn^{2+}. Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων έγινε και προσομοίωση χωρίς να λαμβάνεται υπόψη το κλάσμα των καταβυθιζόμενων μετάλλων.

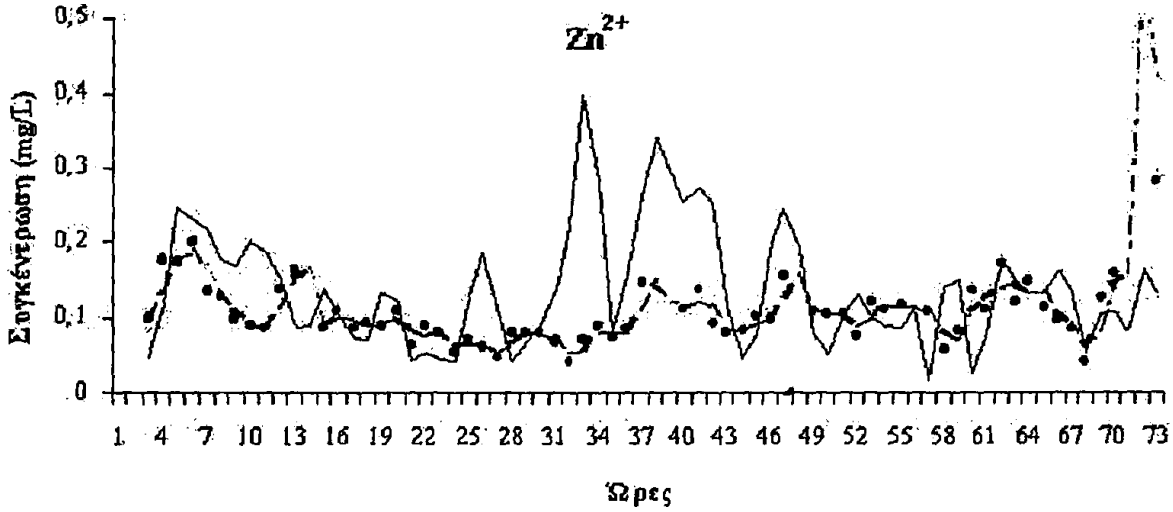
Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.6. Όπως φαίνεται το μοντέλο παρέχει ικανοποιητική προσομοίωση όλων των μετάλλων με εξαίρεση τον Zn^{2+} πιθανώς λόγω της ανεπαρκούς περιγραφής των καταβυθιζόμενων μετάλλων με την μέθοδο TOXCHEM.

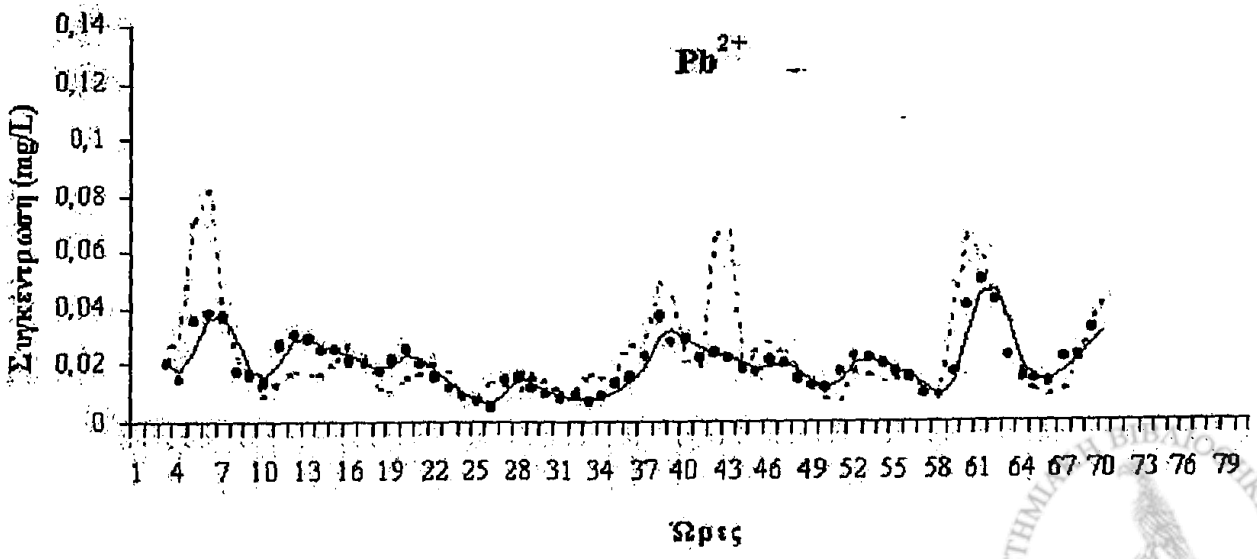




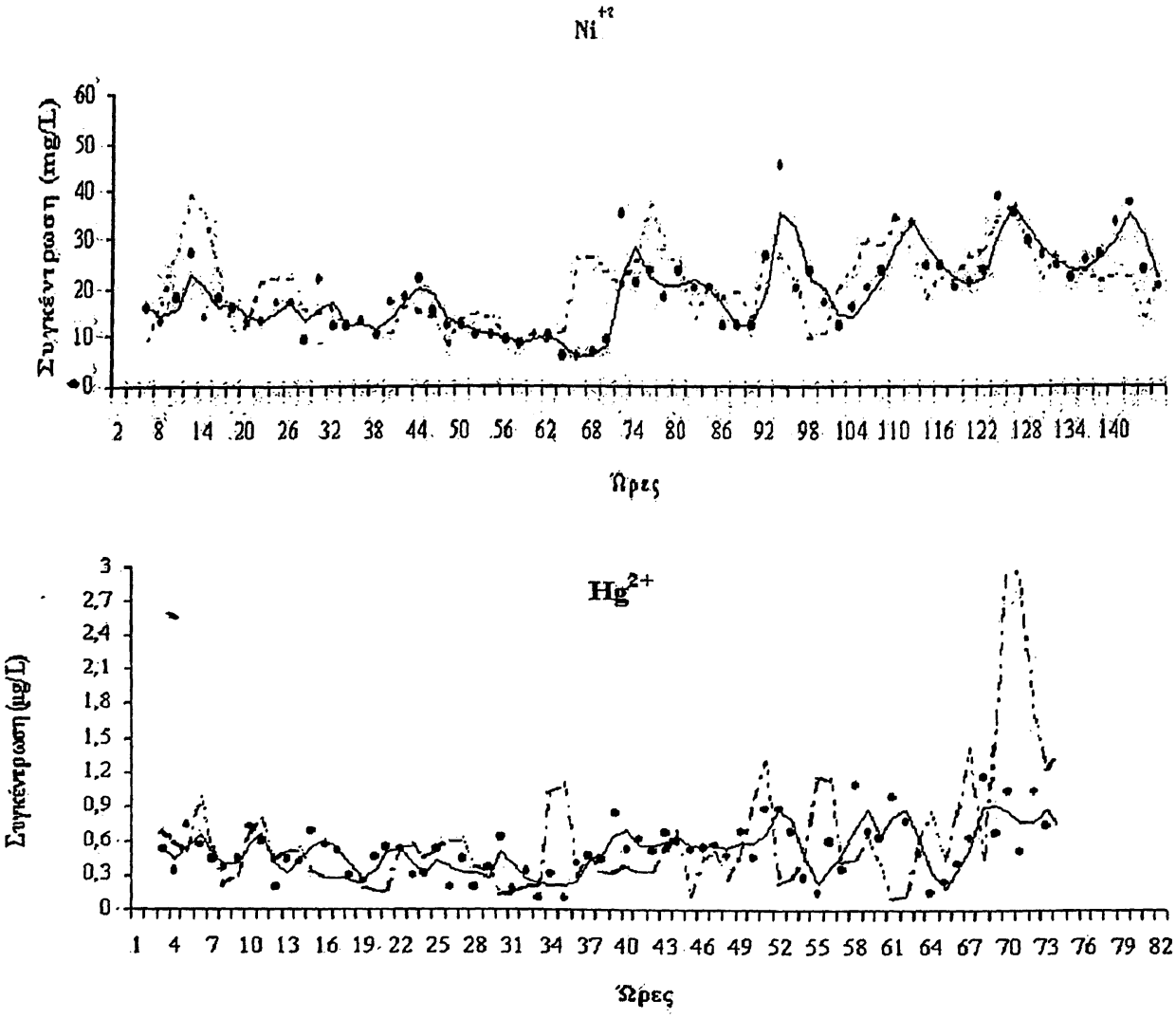
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ







ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 4.6 *Αποτελέσματα προσομοίωσης 7 μετάλλων στην μονάδα του Norwich με το προτεινόμενο μοντέλο.*

Αντίθετα, η εφαρμογή της μεθόδου που προτάθηκε από την Gaber (2001) (34) παρουσίασε σημαντική βελτίωση κάτι που σε συνδυασμό με τα καλύτερα αποτελέσματα και για τον Cu^{2+} επιβεβαιώνει την ανωτερότητα της μεθόδου αυτής. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συνυπολογισμός των συγκαταβυθισμένων μετάλλων με την μέθοδο TOXCHEM είχε ως αποτέλεσμα την χειροτέρευση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης σε σχέση με αυτά που ελήφθησαν χωρίς τον συνυπολογισμό των συγκαταβυθισμένων μετάλλων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.7.6 Συγκριτική εφαρμογή με άλλα μαθηματικά μοντέλα

Ακολούθως αξιολογήθηκε η ανωτερότητα ή όχι του προτεινόμενου μοντέλου σε σχέση με τα ήδη υπάρχοντα, Από τα δυο σημαντικότερα και πιο διαδεδομένα μαθηματικά μοντέλα, FATE και TOXCHEM, η επιλογή του τελευταίου ήταν και η πιο λογική, λόγω της δομής του προτεινόμενου στο παρόν πόνημα. Εξάλλου η αρχική εφαρμογή του FATE έδειξε πως δεν είναι δυνατό να βρεθεί μια μέση τιμή των εμπειρικών του σταθερών ικανή να περιγράψει την παρατηρούμενη συμπεριφορά. Αντίθετα παρατηρήθηκε μεγάλη διακύμανση των τιμών των εμπειρικών του σταθερών ενώ αξιοσημείωτο ήταν το γεγονός ότι ο μέσος όρος των τιμών αυτών ήταν αρκετά κοντά με αυτόν που προτείνεται από την USEPA (43). Η παρατήρηση αυτή, ενώ επιβεβαιώνει την εφαρμοσιμότητα του σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας (όπου θεωρείται ότι οι παράμετροι δεν μεταβάλλονται) δεν καθιστά εφικτή την εφαρμογή σε δυναμικές συνθήκες λειτουργίας.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.7). Να σημειωθεί ότι οι τιμές της παραγόμενης λάσπης, οι οποίες είναι απαραίτητες στο μοντέλο TOXCHEM, προσομοιώθηκαν κάνοντας χρήση της σχέσης (1,12):

$$V_s = \int \frac{Q_{in}\, TSS_{in} - Q_{out}\, TSS_{in}}{p_w\, a_1\, (1 - a_2)}\, dt \qquad (11)$$

όπου p_w = η πυκνότητα του νερού (1000 Kg/m^3), a_1 = το ειδικό βάρος της ιλύος που έχει καθιζάνει (1,030) και a_2 = το κλάσμα της περιεχόμενης υγρασίας στην ιλύ (0,950).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 4.7 *Αποτελέσματα προσομοίωσης (απόκλιση από τις μετρούμενες τιμές όπως εκφράζονται από τον δείκτη ποσοτικής προσομοίωσης ARD (%)) των μετάλλων στην μονάδα του Norwich με το προτεινόμενο μοντέλο και το μοντέλο TOXCHEM.*

Στοιχείο	Προτεινόμενο μοντέλο[1]	TOXCHEM (χωρίς βαθμονόμηση του k)	TOXCHEM (με βαθμονόμηση του k)
Ni^{2+}	14,0 (36,0)	82,5	9,6
Cu^{2+}	0,13 (0,13)	16,3	4,3
Pb^{2+}	10,3 (21,2)	57,8	-9,0
Cd^{2+}	23,7 (23,7)	46,4	38,0
Zn^{2+}	58,8 (8,7)	Αποτυχία	5,2

[1] Με τις βαθμονομημένες τιμές του k. Οι τιμές σε παρένθεση υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη και την καταβύθιση λόγω pH.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε το προτεινόμενο μοντέλο προσφέρει σημαντική βελτίωση στην προσομοίωση σε σχέση με το TOXCHEM. Η βαθμονόμηση του TOXCHEM είναι φανερό ότι βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα των αποτελεσμάτων του η οποία όμως παραμένει σε επίπεδα συγκρίσιμα με αυτή του προτεινόμενου μοντέλου. Συνυπολογίζοντας και το καταβυθιζόμενο ως υδροξείδια κλάσμα των μετάλλων, κάτι που κάνει *a priori* το TOXCHEM, η προσομοίωση δύναται να βελτιωθεί περαιτέρω εξαρτώμενη από την μέθοδο που χρησιμοποιείται για την μελέτη των καταβυθιζόμενων μετάλλων. Συγκρίνοντας την απλότητα και τον μικρό αριθμό των αρχικών απαιτήσεων του προτεινόμενου μοντέλου μπορούμε να συμπεράνουμε ότι προσφέρει ικανοποιητική προσομοίωση των μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση ενώ είναι εφικτή περαιτέρω βελτίωση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.8 Συμπεράσματα

Το μαθηματικό μοντέλο που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο αυτό αξιολογήθηκε σε μια πληθώρα δεδομένων από διάφορες μονάδες πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην Ελλάδα και το εξωτερικό. Τα κύρια χαρακτηριστικά του, η απλότητα στην εφαρμογή και ο μικρός αριθμός αρχικών πειραματικών δεδομένων, αποδείχθηκε ότι δεν επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα των προσομοιώσεων του, ενώ η εφαρμογή του απλοποιήθηκε περαιτέρω κάνοντας συνδυασμένη χρήση και άλλων μαθηματικών μοντέλων. Με δεδομένα τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων είναι φανερό ότι η προτεινόμενη μεθοδολογία είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική, όσο και εύχρηστη ενώ παρέχει και βελτίωση σε σχέση με τα υπάρχοντα μοντέλα. Με δεδομένη την καλή ποιοτική και ποσοτική προσομοίωση που επιτεύχθηκε το παρόν μαθηματικό μοντέλο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και σε συνδυασμό με μοντέλα για την δευτεροβάθμια επεξεργασία δίνοντας έτσι την δυνατότητα για μία ταχεία και αποτελεσματική μελέτη της συμπεριφοράς και των επιπτώσεων των μετάλλων κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

4.9 Βιβλιογραφία

1. Π. Παρασκευάς, Δυναμική μοντελοποίηση και αυτόματος έλεγχος μονάδων ενεργού ιλύος. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη, 1993.
2. A. Carucci, E. Rolle, Π. Smurra, Water. Sci. Techol., 39 (1999) 129.
3. A. Stantarsiero, E. Veschetti, G. Donati, M. Ottaviani, Microchem. J., 59 (1998) 219.
4. C.P. Huang, J.M. Wang, Water. Sci. Technol., 44 (2001) 47.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

5. S. Morris, J.N. Lester, Water Res., 28 (1994) 1553

6. Ε. Μανώλη, Μελέτη της παρουσίας των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) στα αστικά λύματα και της κατάληξης τους σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων με την μέθοδο της ενεργού ιλύος. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας, Θεσσαλονίκη, 1998.

7. B-M. Willén, P. Balmer, Water Res. 33 (1999) 391

8. Eikelboom, D. H., Andreadakis, A., Andreasen, K., Water Sci. Technol. 37 (1998) 281.

9. Water Environment Federation / American Society of Chemical Engineers: Design of Municipal Wastewater Treatment Plants, No.76, Vol. 2, Fourth Ed, 1999.

10. Larock, B.E., Chun, W.K.C. and Schramber, D.R. Computation of sedimentation basin behavior. Water Res., 17 (1983) 861.

11. Paraskevas, P.A., Kolokithas, G. and Lekkas, T. A complete dynamic model of primary sedimentation. Environ. Technol., 14 (1993) 1037.

12. Lessard, P. and Beck, M.B., Dynamic modeling of primary sedimentation. J. Environ. Eng. (ASCE), 114 (1988) 753.

13. Tebbutt, T.H.Y. and Christoulas D.G., Performance relationships for primary sedimentation. Water Res., 9 (1975) 347.

14. El-Din, A.G. and Smith, D.W. A combined transfer-function model to predict the dynamic behavior of a full-scale primary sedimentation tank. Water Res., 36 (2002) 3747.

15. El-Din, A.G. and Smith, D.W. Environ. Technol., 23 (2002) 479.

16. Gernaey, K., Vanrolleghem, P.A. and Lessard, P. Modelling of a reactive primary clarifier. Water. Sci. Technol., 43 (2001) 73.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

17. W.J. Parker, H.D. Monteith, J.P. Bell, H. Melcer, P. Mac Bertouex, J. Environ. Eng., 120 (1994) 1266

18. J.W. Patterson, P. S. Kodoluka, J. Wat Poll Cotrol Fed., 56 (1984) 432

19. B. Clark, J.G. Henry, D. Mackay, Environ. Sci. Technol., 29 (1995) 1488

20. USEPA, CERCLA Site Discharges to POTWS. Tretability Manual. EPA 540/2-90-007, Washington DC 20460., 1990.

21. V. Novotny, A. Capodaglio, H. Jones, Water. Sci. Technol., 25 (1992) 89.

22. Lindeborg, C., Wiberg, N. and Seyf A, Water Sci. Tech., 34 (1996) 213

23. Shramber, D.R. and Larock, B.E, J. Environ. Eng. (ASCE), 109 (1983) 753.

24. Andoh, R.Y.G. and Smisson, R.P.M., Water Sci. Tech., 33 (1996) 127.

25. Hedges, P.D., Becker, F.A. and Smisson R.P.M., Water. Sci. Technol., 37 (1998) 45.

26. Christoulas, D. G., Yannakopoulos, P. H. and Andreadakis, A. D., Environ. Int.. 24 (1998) 925.

27. O'Brien, G.J., Environ. Progress., 12 (1993) 76.

28. Rossin, A.C., Sterritt, R.M. and Lester, J.N., Wate, Air, Soil Pollut., 19 (1983) 105.

29. G.M. Masters, Introduction to Environmental Engineering and Science. Prentice Hall International Editions, London, UK, 1991.

30. Tanthapanichakoon, W. and Himmelbau, D.M., Water Res., 15 (1981) 1185.

31. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th edn., Washington, D.C, 1995.

32. Department of Environment, DoE Methods for the determination of metals in solids, sediments and sewage sludge and plants by hydrochloric-nitrc acid

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

digestion, in Mehtods for the Examination of Waters and Associated Materials series. HSMO, London, UK, 1986

33. Θ. Κουϊμτζής, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Εκδ. Ζητή, Θεσ/κη, 1994.

34. N. Gaber Development of a mechanistic model to assess the distribution of heavy metals in municipal wastewater treatment. Ph.D. Thesis, University of Southampton, Department of Civil and Environmental Engineering, Southampton, 2000.

35. Chen V.C.P., Rollins D.K., Biopr. Eng., 22 (2000) 85.

36. Takacs, I., Party, G.G. and Nolasco, D., Water Res., 25 (1991) 1263

37. Coderre, A. Simulation du comportement d'unites de decantation primaire: evaluation du modele de Takacs et al. (1991). Essai de maitrise. Universite Laval, Quebec, 1999

38. (α) M.E. Goldstone, P.W.W Kirk, J.N. Lester, The Science Tot. Environ. 95 (1990) 233, (β) M.E. Goldstone, P.W.W Kirk, J.N. Lester, The Science Tot. Environ. 95 (1990) 253, (γ) M.E. Goldstone, C. Atkinson, P.W.W Kirk, J.N. Lester, The Science Tot. Environ. 95 (1990) 271, (δ) Errata στο (α): The Science Tot. Environ. 105 (1991) 267.

39. M.E. Goldstone, J.N. Lester, The Science Tot. Environ. 105 (1991) 259.

40. J. Wang, C.P. Huang, H.E. Allen, I. Poesponegoro, H. Poesponegoro, L. R. Takiyamma, Water Environ. Res. 71 (1999) 139.

41. C.P. Huang, J.M. Wang, Water Sci. Technol. 44 (2001) 47.

42. P. Willems, Probabilistic immision modelling of receiving surface waters. Ph.D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2000.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

43. FATE: Fate and tretability estimator for convetional activated sludge treatment plants. Office of water regulations and standards, Office of water, USE.P.A., Washington, DC, (NTIS: PB91-507236), 1990

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κεφάλαιο 1ο. Περιγράφεται η κατασκευή χημικά τροποιημένων πολυμερικών μεμβρανών με 1-(2-Πυριδυλαζο)-2-Ναφθολιο για την προσυγκέντρωση και τον προσδιορισμό ιχνών ψευδαργύρου με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης. Η προτεινόμενη μέθοδος βασίζεται στην χημική δέσμευση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων με κατάλληλο συμπλεκτικό αντιδραστήριο το οποίο έχει ακινητοποιηθεί πάνω σε υδατο-αδιάλυτη μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (ΟΑ) και στη συνέχεια έκπλυση του συμπλόκου με όξινο μεθανολικό διάλυμα. Το εκχύλισμα που λαμβάνεται αναλύεται με Φλογοφασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης χωρίς άλλη κατεργασία. Σαν αναλυτική εφαρμογή, ίχνη Zn (II) προσδιορίστηκαν με επιτυχία σε διάφορα πραγματικά δείγματα όπως θαλασσινό νερό, ποτάμιο και λιμναίο νερό και υγρά αστικά απόβλητα καθώς και σε πιστοποιημένο υλικό αναφοράς χωρίς πολύπλοκη και χρονοβόρα επεξεργασία. Με απλή εμβάπτιση ενός μικρού κομματιού της μεμβράνης (διαμέτρου 0,6 εκ.) στα υπό ανάλυση δείγματα για 30 λεπτά, επιτεύχθηκε προσυγκέντρωση περίπου 100 φορές. Η αναλυτική καμπύλη αναφοράς ήταν ευθύγραμμη μέχρι τα 30 μg/l Zn (II) με όριο ανίχνευσης τα 0,7 μg/l και όριο ποσοτικοποίησης τα 20 μg/l και σχετική τυπική απόκλιση μικρότερη απο 2%.

Κεφάλαιο 2ο. Παρουσιάζεται μια νέα μεθοδολογία βασισμένη στην εκχύλιση-προσυγκέντρωση σημείου νεφέλωσης (cloud pont) για τον προσδιορισμό και ειδοταυτοποίηση των ελεύθερων (ιονικών) και συμπλεγμένων με οργανική ύλη μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε νερά. Η μέθοδος βασίζεται στην αντιστάθμιση του

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ηλεκτροστατικού φορτίου των χουμικών (ή φουλβικών) συμπλόκων των μετάλλων, με ένα κατιονικό επιφανειοδραστικό σε συνθήκες υψηλής ιονικής ισχύος. Στη συνέχεια, τα σύμπλοκα του επιφανειοδραστικού με αυτά των μετάλλων – χουμικών διαλυτοποιούνται στα μικκύλια ενός μη ιονικού επιφανειοδραστικού και διαχωρίζονται από την υδατική φάση. Τα εναπομείναντα ελεύθερα ιόντα του μετάλλου προσδιορίζονται στην υδατική φάση με συμβατική συμπλοκοποίηση και εκχύλιση βασισμένη και πάλι στην προσυγκέντρωση σημείου νεφέλωσης. Η όλη διαδικασία είναι απλή στην εφαρμογή της και για τον λόγο αυτό δίνει την δυνατότητα ανάλυσης μεγάλου αριθμού δειγμάτων σε μικρό χρονικό διάστημα. Η μέθοδος εφαρμόστηκε για την κλάσματωση του Cu^{2+} ο οποίος είναι γνωστό ότι παρουσιάζει ιδιαίτερη τάση για συμπλοκοποίηση με χουμικά και φουλβικά οξέα. Τα όρια ανίχνευσης που επιτεύχθηκαν είναι 8,5 μg/L και 0.9 μg/L, για τον συμπλεγμένο με οργανική ύλη και για τον διαλυτό Cu^{2+} αντίστοιχα, επιτρέπουν την ανάλυση σε πραγματικά δείγματα χωρίς πολύπλοκη κατεργασία και με ανακτήσεις από 97-102%.

Κεφάλαιο 3°. Περιγράφεται μιας μεθοδολόγία για τον ταυτόχρονο πολυστοιχειακό προσδιορισμό μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε υδατικά δείγματα. Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των μετάλλων με ένα οργανικό υποκατάστατη σχηματίζοντας ομοιοπολικά μοριακά σύμπλοκα τα οποία λόγο του υδρόφοβου χαρακτήρα τους εγκλωβίζονται στα μικκύλια μιας επιφανειοδραστικής ουσίας. Περιγράφεται η βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών και ακολουθεί η αξιολόγηση της αξιοπιστίας της προτεινόμενης μεθόδου. Αυτό επιτυγχάνεται μέσο αντιπαραβολής των αποτελεσμάτων της προτεινόμενης μεθόδου με αυτά της μεθόδου της κατευθυνόμενης κλασματικής κρυσταλλοποίησης υπό χαμηλή θερμοκρασία αλλά και με την ανάλυση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς. Στο τέλος του κεφαλαίου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

περιγράφεται η εφαρμογή της μεθόδου στον έλεγχο των επιπέδων των συγκεντρώσεων 6 μεταλλικών ιχνοστοιχείων στο ποτάμιο οικοσύστημα του ποταμού Λούρου και στην ευρύτερη παράκτια περιοχή του Αμβρακικού κόλπου.

Κεφάλαιο 4ο. Παρουσιάζεται ένα μαθηματικό μοντέλο ικανό να προσομοιώσει την συμπεριφορά και κατανομή ων μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των αστικών αποβλήτων. Το μοντέλο που προτείνεται είναι απλό στην εφαρμογή του ενώ σε σύγκριση με υπάρχοντα μοντέλα προσφέρει βελτίωση την εκτίμηση της ποιότητας εκροής. Η πιστοποίηση των αποτελεσμάτων του πραγματοποιήθηκε με συγκριτική εφαρμογή και σε αποτελέσματα μονάδας του εξωτερικού ενώ οι παράμετροι που επηρεάζουν και καθορίζουν την λειτουργία του μελετήθηκαν σχολαστικά.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

SUMMARY

Chapter 1. The development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)-modified polymeric membranes for the effective batch preconcentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) is described. The method is based on the chemical bonding of the metal species with a suitable ligand, which has been immobilized into a water-insoluble cellulose acetate (CA) membrane followed by simple rinsing of the chelating agent-metal complex with an acidified methanolic solution. The latter is directly aspirated to the nebulizer of a FAA spectrophotometer without any other treatment. As an analytical demonstration, trace concentrations of Zn(II) were successfully detected in real samples, such as seawater and wastewater, without any laborious and time-consuming treatment. Several working parameters were investigated. A preconcentration factor of 100 was achieved by simple mixing of a circular piece of the CA-PAN membrane (0.6cm diameter) in the tested samples for 30mins at room temperature. The analytical curve was rectilinear up to 30 $\mu g\ l^{-1}$ zinc with detection limit of 0.7 $\mu g\ l^{-1}$, a quantitation limit of 2.0 $\mu g\ l^{-1}$ and a relative standard deviation lower than 2%.

Chapter 2. A cloud point extraction - preconcentration methodology for the speciation analysis of free and organically complexed metal species in natural waters is presented. The method is based on the neutralization of the electrostatic charge of the humate-metal complexes with a positively charged surfactant in a high ionic strength solution environment. The resulting complexes are conveniently solubilized

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

in the micelles of a non-ionic surfactant medium and are thus separated from the bulk aqueous phase. Free metal species are also determined by complexation with a conventional chelating agent under mild conditions. The overall procedure is easy, rapid and allows for a high sample throughput in terms of massive analysis of many samples in the same time period. The method offers substantially low detection limits of 8.5 and 0.9 $\mu g\ l^{-1}$ for bounded and labile species respectively, with a calibration curve rectilinear in the wide range of 40-150 $\mu g\ l^{-1}$ for the humate associated and 4-40 $\mu g\ l^{-1}$ for the free metal species. The method is free from intereferences yielding recoveries in the range of 97-102% for various samples of different matrixes.

Chapter 3. In this chapter, a multiresidue methodology, based on the cloud point extraction approach, for the determination of trace residuals of heavy metals in natural waters is described. Following the optimization of the experimental conditions an inter-laboratory comparison study between the proposed cloud point extraction method and low-temperature directed crystalliation is presented. Trace elements (Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni and Fe) were preconcentrated by both methods from model and natural water samples and the results were evaluated with respect to extraction efficiency, accuracy, precision, sample throughput and interferences. Flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry were used for the final measurements. The results indicate that these extraction and preconcentration procedures ensure the required accuracy and precision for the reliable identification and quantification of trace elements in natural waters. Drawbacks of each method identified can further assist the analyst towards a better application of each method depending on the target species, the detector employed and the application intended (routine analysis, trace analysis, speciation etc). The

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

proposed method was then successfully applied to the monitoring survey of metal traces in Louros river and the coastal area of Preveza.

Chapter 4. The simulation of heavy metals removal during primary sedimentation of sewage is presented in this study in view of the development of a new mechanistic model. The necessity for such a modeling effort was given by the lack of published work on the modeling of the dynamic response of metals removal pathways as most approaches are focused on steady-state assumptions even for dynamic data sets. In this context, the development, practical implementation and experimental validation of a new model quantifying the mass balance around the primary sedimentation tank is presented. The method is evaluated with a variety of data in order to illustrate its effectiveness under unsteady-state conditions and for various metal species and proved to be rugged and sensitive enough to study their fate and behavior during the primary sedimentation of sewage.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ