



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

Γεωργική ρύπανση και βιοαποκατάσταση αποβλήτων

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του Δημήτρη Βλαχιώτη

Επιβλέπουσα : Μπέζα Παρασκευή

ΑΡΤΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2022

University of Ioannina

**Agriculture School
Department of Agriculture**

Agricultural pollution and waste remediation

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- 1. Μπέζα Παρασκευή, Επίκουρος καθηγήτρια**
- 2. Πατακιούτας Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής**
- 3. Μάντζος Νικόλαος, μέλος ΕΔΙΠ**

Με πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικών δικαιωμάτων, δηλώνω ενυπογράφως ότι είμαι αποκλειστικός συγγραφέας της παρούσας Πτυχιακής Εργασίας, για την ολοκλήρωση της οποίας κάθε βοήθεια είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται λεπτομερώς στην εργασία αυτή. Έχω αναφέρει πλήρως και με σαφείς αναφορές, όλες τις πηγές χρήσης δεδομένων, απόψεων, θέσεων και προτάσεων, ιδεών και λεκτικών αναφορών, είτε κατά κυριολεξία είτε βάση επιστημονικής παράφρασης.

© Δημήτρης Βλαχιώτης, Άρτα, 2022 ALL RIGHTS RESERVED

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η περιστολή της περιβαλλοντικής ρύπανσης και δη αυτής των υδάτων αποτελεί την πιο απαιτητική πρόκληση που καλείται να αντιμετωπίσει ο άνθρωπος του 21ου αιώνα, ο οποίος, δυστυχώς, κάπως αργά αντιλαμβάνεται την άμεση εξάρτησή του από το φυσικό περιβάλλον και τη ζωοποιοί δύναμη που αντλεί από τη συνύπαρξή του με αυτό.

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας αποτέλεσε μια διανοητική πρόκληση στην οποία δεν θα μπορούσα να αντεπεξέλθω χωρίς την αμέριστη συμπαράσταση και την ουσιαστική καθοδήγηση της καθηγήτριας μου, κυρίας Μπέζα Παρασκευής. Οι καίριες παρεμβάσεις της και οι ουσιαστικές συμβουλές στις κρίσιμες στιγμές της συγγραφής συνετέλεσαν αποφασιστικά στην αποκρυστάλλωση του τελικού περιεχομένου της εργασίας. Θα ήθελα να εκφράσω τις εκ βαθέων ευχαριστίες μου στο πρόσωπό της, καθώς και τις πιο εγκάρδιες ευχές μου για ολοένα και περισσότερες δημιουργικές ενασχολήσεις!

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής για τον χρόνο που αφιέρωσαν και τις παρεμβάσεις στις οποίες προέβησαν, ώστε να προσεγγιστεί το θέμα πρισματικά και να αναδειχθούν περαιτέρω οπτικές του φαινομένου της γεωργικής ρύπανσης και της αποκατάστασης των αποβλήτων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ρύπανσης στα ύδατα λόγω της δραστηριότητας της γεωργίας στην Ελλάδα αλλά και από απόβλητα και λύματα των γεωργικών βιομηχανιών που εκρέουν στα επιφανειακά ύδατα. Η άρδευση των καλλιεργειών είναι από τους κύριους καταναλωτές νερού (17 έως 95% της ολικής κατανάλωσης σε περιοχές) ενώ η οικιακή χρήση κυμαίνεται σε περιοχές από 3 έως 66% και η βιομηχανική κατανάλωση από 0,2 με 16%.

Η γεωργία είναι η κύρια αιτία της ρύπανσης σε θρεπτικά ανόργανου αζώτου και φωσφόρου στα ποτάμια στην Ελλάδα. Τα προγράμματα παρακολούθησης των υδάτων στο πλαίσιο υλοποίησης της Οδηγίας για τα νερά αποκαλύπτουν μια καθαρή σχέση μεταξύ της γεωργικής δραστηριότητας και των φορτίων αζώτου και φωσφόρου που καταλήγουν στα ύδατα. Παρατηρείται μια μείωση των πρόσφατων επιπέδων Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, (Biochemical Oxygen Demand) BOD₅, που αποδίδεται στην λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας του νερού και υγρών αποβλήτων, ενώ η μακροχρόνια τάση μείωσης των συγκεντρώσεων των θρεπτικών και βελτίωση ως προς τα νιτρικά στην μείωση χρήσης των λιπασμάτων στη χώρα μας σε σχέση με τις προηγούμενες δεκαετίες και πιθανόν στην εφαρμογή της οδηγίας για την αποφυγή της νιτρορύπανσης. Η πραγματοποίηση προγραμμάτων παρακολούθησης της περιεκτικότητας σε φυτοφάρμακα σε ποταμούς στην Ελλάδα την χρονική περίοδο 1985-2015 αποκάλυψε ότι τα πιο συχνά ανιχνευόμενα φυτοφάρμακα είναι αυτά που εφαρμόζονται σε καλλιέργειες στην λεκάνη απορροής του ποταμού είναι ανθεκτικά στην αποδόμηση και έχουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό. Επιπλέον, η εποχιακότητα και το υδρολογικό καθεστώς της περιοχής επηρεάζουν την εποχιακότητα στην ανίχνευση των φυτοφαρμάκων.

Μελετώντας τα χαρακτηριστικά και οι επιπτώσεις στο περιβάλλον των εκροών αποβλήτων από αγροτικές βιομηχανίες σε υδάτινες μάζες, από τις κύριες και πιο επιβαρυντικές βιομηχανίες είναι τα ελαιοτριβεία που εποχιακά διοχετεύουν στα νερά υψηλό φορτίο θρεπτικών και οργανικής ύλης δύσκολα βιοδιασπώμενης. Η βιομηχανία παρασκευής χυμών πορτοκαλιού παράγει υψηλό φορτίο φλαβονοειδών και αιωρούμενου υλικού, ενώ η εκροή απόβλητων σφαγείων στα επιφανειακά νερά χωρίς επεξεργασία δημιουργεί φαινόμενα έλλειψης οξυγόνου.

Η βιοαποκατάσταση των ρυπασμένων από την χρήση φυτοφαρμάκων εδαφών και νερών σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους είναι μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία. Ένας μεγάλος αριθμός ενζύμων από βακτήρια, μύκητες και φυτά παίζουν

ουσιώδη ρόλο σε βιοχημικές αντιδράσεις αποδόμησης των οργανικών ρύπων. Η αναγνώριση και η μεταφορά των γονιδίων των ενζύμων βιοαποδόμησης για τη δημιουργία τρανσγενικών φυτών και μικροβιακών πληθυσμών δίνει νέες δυνατότητες σε αυτή την ελπιδοφόρα τεχνολογία.

Λέξεις κλειδιά: γεωργία, φυτοφάρμακα,, βιοαποκατάσταση αγροβιομηχανικά απόβλητα

ABSTRACT

The object of the present thesis is agricultural and agroindustrial pollution in Greece and the study of waste bioremediation as a promising ecofriendly technology. The major water use in Greece is irrigation (17 to 95 percent of total consumption within regions) while domestic use ranges among regions from 3 to 66 percent and industrial use from 0.2 to 16.0 percent.

Agriculture still thrives as the main drivers of nitrogen and phosphorus pollution in Greek rivers. The results of monitoring programmes imply a clear connection between agriculture and both nitrogen and phosphorus. The long-term decrease of ammonium and nitrite concentrations along with relatively low recent BOD5 levels, indicate a general improvement of WWTP infrastructure in Greece and the other riparian countries, whereas the improvement of nitrate quality is attributed to the reduction of fertilizers use, and possibly to the implementation nitrates Directive. Greek rives have been assessed for pesticide pollution at the time 1985-2015. Pesticides that are used in cultivated crops in river basin are more resistant to degradation and have high water solubility, have been more frequent detected in waters. Moreover the seasonality and the hydrology of the area are reflected in pesticides loads in river's concentration.

The characteristics and environmental impacts of wastewaters from the major agricultural industries on the river ecosystems of Greece are reviewed and discussed, focusing especially on olive mills, orange juice processing factories and cheese processing factories. The high organic load, suspended solids and nutrients of these wastewaters, as well as their toxicity, have deteriorated river water quality and the ecological status of many running waters of Greece.

Pesticides bioremediation, is one of the promising technologies in the cleaning of these toxic compounds from the environment. A large number of enzymes from bacteria, fungi, and plants have been reported to be involved in the biodegradation of toxic organic pollutants. Identification and transfer of genes, from plants and mammals, concerned pesticide bioremediation degradation can improve this hopeful technology.

Key words: agriculture, pesticides, bioremediation, agro industrial waste

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	12
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	14
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	16
Κατανομή και Χρήσεις Υδάτων στην Ελλάδα	16
1.1 Κατανομή Υδάτινων Πόρων και Χρήσεις Ύδατος.....	21
1.2 Νομοθεσία	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Παράμετροι Προσδιορισμού Ποιότητας Ύδατος	30
2.1 Εισαγωγή.....	30
2.2 Πηγές ρύπανσης του ύδατος.....	30
2.3 Κατηγορίες ρύπων	31
2.4 Μέθοδοι προσδιορισμού παραμέτρων ποιότητας ύδατος	32
2.4.1 Ενεργός Οξύτητα	32
2.4.2 Σκληρότητα και Αγωγιμότητα του Ύδατος.....	33
Ολική Σκληρότητα.....	34
2.4.3 Φασματοφωτομετρικές Μέθοδοι Ανάλυσης	36
2.4.4 Ελεύθερο Χλώριο.....	39
2.4.5 Διαλυμένο Οξυγόνο	44
2.4.6 Ανόργανα Άλατα.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μέθοδοι Δειγματοληψίας	55
3.1. Τεχνικές και στόχοι της δειγματοληψίας	55
3.2 Εξοπλισμός δειγματοληψίας.....	56
3.3 Λήψη του δείγματος.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ρύπανση των υδάτων από τη γεωργία	60
4.1 Γενικά	60
4.2 Λιπάσματα	64
4.3 Φυτοφάρμακα	70
4.3.1 Ανίχνευση Φυτοφαρμάκων στο Υδάτινο Περιβάλλον της Ελλάδας	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αγροτικά Βιομηχανικά Απόβλητα	79
5.1 Απόβλητα Ελαιοτριβείου	79

5.2 Απόβλητα βιομηχανίας χυμού πορτοκαλιών	81
5.3 Κτηνοτροφικά απόβλητα.....	84
5.4. Λύματα στους υδάτινους πόρους της Ελλάδας	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Βιοαποκατάσταση φυτοφαρμάκων	90
6.1 Εισαγωγή.....	90
6.2 Βιοαποδόμηση και Βιομετατροπή	92
6.3 Ένζυμα που χρησιμοποιούνται στην Βιοαποικοδόμηση των Φυτοφαρμάκων	95
6.4 Χαρακτηριστικά Ένζυμα.....	97
6.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την μικροβιακή αποδόμηση	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : Συμπεράσματα	112
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	115
A) ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ.....	115
B) ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ	119

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Διαθέσιμοι υδάτινοι πόροι και χρήσεις νερού ανά περιοχή νερού στην Ελλάδα.....	23
Πίνακας 1.2. Χρήσεις νερού στην Ελλάδα.....	25
Πίνακας 1.3. Παραγωγή αποβλήτων και χρησιμοποίησή τους στη γεωργία	26
Πίνακας 1.4. Παράρτημα 2, Χαρακτηριστικά υδάτων επιφάνειας που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου νερού.....	28
Πίνακας 2.1. Τιμές μέτρησης για τον προσδιορισμό της σκληρότητας του νερού.	35
Πίνακας 3.1. Μέθοδοι συντήρησης και φύλαξης δειγμάτων για κάθε παράμετρο.	58
Πίνακας 4.1. Ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων σύμφωνα με τον στόχο τους.	70
Πίνακας 5.1. Τοποθεσίες απόρριψης λυμάτων και ισοδύναμα πληθυσμού τους. (Konstantinos P. Tsagarakis, 2001).....	87
Πίνακας 5.2. Μέσα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων από διαφορετικά ΜΤWΡ στην Ελλάδα.	88

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1. Ηλεκτρονικό πεχάμετρο. Εικόνα 2.2. Πεχαμετρικό χαρτί.	33
Εικόνα 2.3. Αγωγιμόμετρο	34
Εικόνα 2.4. ΚΙΤ ανάλυσης σκληρότητας νερού.....	35
Εικόνα 2.5. Φασματοφωτόμετρο Εικόνα 2.6. Κυψελίδα.....	39
Εικόνα 2.7. Υψηλή συγκέντρωση χλωρίου σε δείγμα νερού	44
Εικόνα 2.8. Αμπούλα ACCUVAC	46
Εικόνα 2.9. Μοριακή δομή του K_2HgI_4 Εικόνα 2.10. Κιτ HACH method 8038	51
Εικόνα 4. 1. α) Κατανάλωση λιπασμάτων στην Ελλάδα β). Έκταση αγροτικής γης στην Ελλάδα κατά την χρονική περίοδο 1961-2018 (πηγή FAOSTAT)	66
Εικόνα 4.2: Ετήσια διακύμανση μιας μεγάλης σειράς δεδομένων θρεπτικών ΤΡ και νιτρικών κατά την περίοδο 1980–2020 (Skoulikidis et al, 2021)	69
Εικόνα 4.3. Κατανάλωση ειδών φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα κατά την χρονική περίοδο 2001-2010.....	71
Εικόνα 4.4. Δομές διαδεδομένων προς χρήση οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων.....	74
Εικόνα 4.5. Μέγιστες συγκεντρώσεις οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων σε ποταμούς της Ελλάδας την χρονική περίοδο 1985-2005.....	75
Εικόνα 4.6. Μέγιστες συγκεντρώσεις ζιζανιοκτόνων σε ποτάμια κατά την περίοδο 1985-2005.....	76
Εικόνα 5.1. Κατανομή των ελαιοτριβείων στον Ελλαδικό χώρο.	79
Εικόνα 5.2. Α. Τύπος ταννίνης, Β. Υδροξυτυροσόλη Γ. πυρογαλλόλη, μονομερές ταννίνης	80
Εικόνα 5.3. Διακύμανση και Συσχετισμός παραγωγής και συγκομιδής πορτοκαλιών στην Ελλάδα	81
Εικόνα 5.4. Φλαβονόνες που περιέχονται στο χυμό και στον πολτό των πορτοκαλιών.....	82
Εικόνα 5.5. Οι δραστηριότητες AChE των <i>G. pulex</i> (αριστερά) και <i>H.</i> <i>peristerica</i> (δεξιά) εκτίθενται σε λύματα επεξεργασίας χυμού πορτοκαλιού για 24 ώρες. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως η μέση τιμή SD ανά δείγματα συγκέντρωσης λυμάτων.....	83

Εικόνα 5.6. Οι δραστηριότητες GST των <i>G. pulex</i> (αριστερά) και <i>H. peristerica</i> (δεξιά) εκτίθενται σε λύματα επεξεργασίας χυμού πορτοκαλιού για 24 ώρες. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως η μέση τιμή SD ανά δείγματα συγκέντρωσης λυμάτων.....	84
Εικόνα 6.1. Διαδοχικές αντιδράσεις στον καταβολισμό της ατραζίνης.....	91
Εικόνα 6.2. <i>A. Kichorium intybu</i> αγριοραδίκι <i>B. Phragmites australis</i> καλάμι των υγροτόπων προσλαμβάνει στις ρίζες του DDT <i>Γ. Solanum Torvum</i> υγροτόπων προσλαμβάνει στις ρίζες ισομερή HCHs.....	93
Εικόνα 6.3. Μηχανισμοί φυτοαποκατάστασης.....	94
Εικόνα 6.4. Μηχανισμοί αποτοξίνωσης μέσα στο φυτικό κύτταρο: Φάση I μετασηματισμός του DDTσε DDE, Φάση II σύζευξη με γλουταθειόνη, Φάση III Διαμερισματοποίηση, μεταφορά στα χυμοτόπια ή απέκκριση από το κύτταρο.	95
Εικόνα 6.5. Υδροξυλίωση των αρωματικού δακτυλίου μέσω του ενζύμου της διοξυγονάσης ή υδροξυλάσης.....	97
Εικόνα 6.6. Μονοπάτι αποδόμησης καρβοφουρανίου. Α. Αρκετά βακτήρια συμμετέχουν στην υδρόλυση των μεταβολιτών Β. Αποδόμηση μέσω μυκήτων διαμέσου υδροξυλίωσης και οξείδωσης στην 3-θέση τις κετοκαρβο-φουράνιο.....	99
Εικόνα 6.7. Μονοπάτι μεταβολισμού του παραθείου. Α) Αερόβια αποδόμηση με υδρόλυση σε p-νιτροφαινόλη και διαιθυλοθειοφωσφορικό οξύ Β) Αναερόβιο μονοπάτι το παραθείο ανάγεται σε αμινοπαραθείο, το οποίο υδρολύεται σε p-αμινοφαινόλη και διαιθυλοθειοφωσφορικό οξύ (Hernandezetal, 2013).....	101
Εικόνα 6.8. Προτεινόμενο μονοπάτι αποδόμησης της cypermethrin από το στέλεχος byBacillus sp. ISTS2 i σε μικρόκοσμοις εδαφών.	103
Εικόνα 6.9. Αντιδράσεις που καταλύεται από CYP: Α) οξείδωση (μονοοξυγόνωση), Β) οξειδωτική και C) αναγωγική αφυαλογόνωση.	104
Εικόνα 6.10. Μεταβολικό μονοπάτι του Carbaryl	105
Εικόνα 6.11. Μεταβολίτες από βιοαποδόμηση του endosulfan μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων.....	107
Εικόνα 6.12. Σχήμα αντιδράσεων που καταλύεται από GST: Α) αφυλογόνωση, Β) Ο-αποαλκυλίωση, (Habig et al,1974).....	108

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

AChE: Acetylcholinesterase, Ακετυλοχολινεστεράση

BOD₅ : Biochemical Oxygen Demand, Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου

DDT: DichloroDiphenylTrichloroethane, Διχλωρο διφαινυλο Τριχλωροαιθάνιο

GSH: Glutathione, Γλουταθειόνη

HCH: hexachlorocyclohexane, εξαχλωροκυκλοεξάνιο

HCB: hexachlorobenzene, εξαχλωροβενζένιο

MFO: Mixed Function Oxidase, Οξειδάσες Μικτής Λειτουργίας

OJPW: Orange Juice Processing Waste, Απόβλητα επεξεργασίας χυμών πορτοκαλιού

OPs: Organophosphate, Οργανοφωσφορικά

POPs: Persistent Organic Pollutants, Παραμένοντες Οργανικοί Ρύποι

OMWW: Olive mill waste water, υγρά απόβλητα ελαιολιτριβείου

TP: Total Phosphorous, Ολικός Φώσφορος

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχοντας γνώση πως το νερό αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς διαλύτες και φυσικούς πόρους της γης μπορούμε να αντιληφθούμε γιατί νοείται ως η πιο διαδεδομένη χημική ένωση. Καλύπτει ένα μεγάλο ποσοστό της στεριάς με τη μορφή ποταμών, λιμνών, θαλασσών και ούτω καθεξής. Πιο συγκεκριμένα, το νερό είναι το κυρίαρχο στοιχείο της σύστασης του ανθρώπινου οργανισμού και διέπει όλες τις πτυχές της καθημερινότητάς του (Guanetal, 2018). Σε αντιστοιχία με το υδάτινο στοιχείο που περικλείεται σε μεγάλο ποσοστό μέσα στο σώμα μας, βρίσκεται και η αναλογία ξηράς και ύδατος σε ολόκληρο τον πλανήτη μας. Η Γη καλύπτεται από 73% νερό, εκ του οποίου το 97% είναι θαλασσινό, το 2% μπορεί να βρεθεί ως πάγος ή χιόνι και το 1% ως γλυκό νερό.

Μια από της πιο βασικές διαδικασίες που ακολουθεί το νερό αποτυπώνεται στη βιβλιογραφία ως «ο κύκλος του νερού». Αναλυτικά, το νερό με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας και των φυτών σχηματίζει υδρατμούς στον αέρα μέσω της διαδικασίας της εξάτμισης και της διαπνοής. Στη συνέχεια σχηματίζει σύννεφα στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα τη μεταφορά υδρατμών με κύματα αέρος σε διάφορες περιοχές. Ακολουθεί η υγροποίηση των σύννεφων με αλλαγή της πίεσεως στην ατμόσφαιρα και με τον τρόπο αυτόν προκαλείται η «βροχή». Έπειτα, μεγάλο ποσοστό νερού της βροχής καταλήγει ως στοιχείο σε ρυάκια και ποτάμια, καθώς και στα υπόγεια νερά τα οποία καταλήγουν και στον ωκεανό ως «νερά άρδευσης» που προσλαμβάνονται από τα φυτά.

Η Υδάτινη πηγή είναι μία συγκεντρωμένη εκροή υπόγειου [νερού](#) που εμφανίζεται στην επιφάνεια του εδάφους ως ένα ρεύμα νερού που ρέει ελεύθερα. Οι πηγές και οι αναβλύσεις συνδέονται στενά με τον κύκλο του νερού στη φύση. Τα νερά των βροχών διεισδύουν στο υπέδαφος όπου συγκεντρώνονται σε υπόγειους ταμιευτήρες και στην συνέχεια βρίσκουν διέξοδο στην επιφάνεια μέσω των πηγών. Μία πηγή μπορεί να εκτινάσσει νερό με πίεση σχηματίζοντας πίδακα ή να αναβλύζει νερό από υψόμετρο σχηματίζοντας καταρράκτη (Ornsby, 1998), (Fergus, 2002). Η πηγή διαστέλλεται από τη διαρροή νερού που είναι μία πιο αργή κίνηση υπόγειου νερού προς την επιφάνεια του εδάφους, συνήθως μη σημειακή, αλλά εκτενής (γραμμικά ή δισδιάστατα). Οι διαρροές νερού μπορούν να σχηματίζουν τοπικά τέλματα (λίμνες) ή ροές (ποτάμια) ή να εξατμίζονται, ανάλογα με την παροχή της διαρροής, την τοπογραφία και το κλίμα. Κατά το ιστορικό παρελθόν η παρουσία τους ήταν σημαντική για τη δημιουργία οικισμών ή την ανάπτυξη στρατιωτικών δυνάμεων (Todd, 1980).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Κατανομή και Χρήσεις Υδάτων στην Ελλάδα

Οι περισσότερες ανθρώπινες δραστηριότητες, είτε είναι οικιακές, γεωργικές ή βιομηχανικές, έχουν αντίκτυπο στο νερό και τα οικοσυστήματα. Η ρύπανση των υδάτων αποτελεί ένα σημαντικό παγκόσμιο περιβαλλοντικό ζήτημα. Σε πολλές περιπτώσεις, οι υδάτινες πηγές καθίστανται μη ασφαλείς για την ανθρώπινη κατανάλωση, καθώς και για άλλες δραστηριότητες, όπως η άρδευση και βιομηχανικές ανάγκες. Αυτό οφείλεται στη ρύπανση των υδάτων που συμβαίνει όταν οι επιβλαβείς ουσίες απελευθερώνονται στο νερό σε μεγάλες ποσότητες και προκαλούν βλάβες σε ανθρώπους, άγρια ζώα ή βιότοπους. Εκτός αυτού, τα φυσικά φαινόμενα, όπως ηφαιστεια, ανθίσεις φυκιών, καταιγίδες και σεισμοί, προκαλούν, επίσης, σημαντικές αλλαγές στην ποιότητα και την οικολογική κατάσταση των υδάτων.

Οι πηγές ρύπων χωρίζονται σε σημειακές και μη σημειακές με βάση τη φύση τους. Η σημειακή πηγή ρύπανσης των υδάτων αναφέρεται σε μολυσματικές ουσίες που εισέρχονται σε μια υδάτινη οδό από μια μοναδική, αναγνωρίσιμη πηγή, όπως σωλήνα ή τάφρο. Η μη σημειακή ρύπανση αναφέρεται σε διάχυτη μόλυνση που δεν προέρχεται από μία διακριτή πηγή και είναι συχνά το σωρευτικό αποτέλεσμα μικρών ποσοτήτων ρυπογόνων ουσιών που συλλέγονται από μια μεγάλη περιοχή. Κοινό παράδειγμα αποτελεί η έκπλυση αζωτούχων ενώσεων από γεωργικές εκτάσεις που έχει γίνει λίπανση.

Η ενίσχυση των γεωργικών δραστηριοτήτων με αυξανόμενη χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων και οι συναφείς δραστηριότητες ζωικού κεφαλαίου έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα του νερού. Στο κύριο γεωργικό νερό οι ρύποι είναι τα νιτρικά, ο φώσφορος και τα φυτοφάρμακα. Οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις νιτρικών απειλούν την ποιότητα του πόσιμου νερού, ενώ η υψηλή χρήση φυτοφαρμάκων συμβάλλει ουσιαστικά στην έμμεση εκπομπή τοξικών ουσιών. Αυξανόμενα επίπεδα νιτρικών και φωσφόρου στα επιφανειακά ύδατα μειώνουν την ικανότητά τους να υποστηρίξουν τη ζωή των φυτών και των ζώων.

Επειδή η γεωργική ρύπανση των υδάτων εμφανίζεται σε μία ευρεία περιοχή και οι πηγές της είναι διάχυτες και δύσκολο να εντοπιστούν, καθίσταται δυσχερής ο έλεγχός της. Η γεωργική ρύπανση διαφοροποιείται, επίσης, απρόβλεπτα με τον χρόνο, τον χώρο και το πώς ο τελευταίος διαμορφώνεται ανά βροχόπτωση, ανάλογα με την κλίση της γης, τα χαρακτηριστικά του εδάφους, τη χρήση της γης και τις επιλογές καλλιέργειας, τις τεχνικές

παραγωγής και την ένταση της χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων.

Η εντατική χρήση χημικών λιπασμάτων στη γεωργία και η αδιάκριτη διάθεση ανθρώπινων και ζωικών αποβλήτων στη γη έχει ως αποτέλεσμα την έκπλυση του υπολειμματικού νιτρικού που προκαλεί υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών στα υπόγεια ύδατα. Υπερβολικά θρεπτικά συστατικά που περιέχουν άζωτο και φώσφορο μαζί με απορροές σε κοντινά νερά επηρεάζουν την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων και το έδαφος όταν ρέει νερό (Santosh S. Mali, 2015).

Τα φυτοφάρμακα ανήκουν σε μια κατηγορία χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για τον έλεγχο ζιζανίων, παρασίτων και ασθενειών στις καλλιέργειες. Τα φυτοφάρμακα προκαλούν σοβαρούς κινδύνους για την υγεία στα συστήματα διαβίωσης λόγω της ταχείας λιποδιαλυτότητας και της βιοσυσώρευσης σε οργανισμούς στους οποίους δεν στοχεύουν. Εάν εισέλθουν αυτά τα προϊόντα στο σύστημα νερού μπορούν να φτάσουν σε ζώα που δεν αποτελούν στόχο και να θέσουν σε κίνδυνο τη ζωή άλλων ζώων (συμπεριλαμβανομένων ανθρώπων και κατοικίδιων ζώων) και μη στοχευόμενα φυτά.

Ένας άλλος ρυπογόνος παράγοντας από τη γεωργία είναι το φορτίο ιζημάτων που εισέρχεται σε ρέματα. Το αιωρούμενο ίζημα που προκύπτει από γεωργικούς αγρούς βλάπτει την υδρόβια ζωή μειώνοντας το φως του ήλιου, βλάπτοντας τα εδάφη ωτοκίας και γίνεται τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Η κύρια επίπτωση της ρύπανσης των υδάτων είναι η μειωμένη διαθεσιμότητα νερού για γεωργία. Με αυξανόμενα τα επίπεδα ρύπανσης των υδάτων, επιφανειακών υδάτων καθώς και υπόγειων υδάτων, ορισμένα μέρη είναι ακατάλληλα για γεωργική χρήση. Ως εκ τούτου, η ρύπανση των υδάτων μπορεί να θεωρηθεί ως σημαντικός παράγοντας της λειψυδρίας.

Η παραγωγή καλλιεργειών υποφέρει από τη χρήση του μολυσμένου νερού άρδευσης. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού περιορίζουν την ποσότητα νερού που μπορεί ένα φυτό να απορροφήσει, με αποτέλεσμα υψηλό άγχος των φυτών και μειωμένη απόδοση των καλλιεργειών. Υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων έχουν επίσης αρνητικές επιπτώσεις στην παραγωγή των καλλιεργειών.

Περαιτέρω, τα φυτά μπορούν να απορροφήσουν τους ρύπους που παρίστανται στα λύματα και ενέχουν κινδύνους για την υγεία, τόσο στον παραγωγό όσο και στους καταναλωτές, από προϊόντα καλλιέργειας σε λύματα (κτηνοτροφικές καλλιέργειες, χόρτα και λαχανικά). Συσσώρευση τοξικών ενώσεων, όπως τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος και τα

φυτά, έχουν αναφερθεί ευρέως ως συνέπεια μακροχρόνιας μη επιστημονικής εφαρμογής των λυμάτων. (Molalign Medfu T. et al, 2020)

Τεχνολογίες για τον έλεγχο της ρύπανσης των γεωργικών υδάτων αποτελούν η μείωση της έκπλυσης και της διάβρωσης του λιπάσματος και βέλτιστες πρακτικές διαχείρισης φυτοφαρμάκων. Αρκετές τεχνολογικές παρεμβάσεις, όπως βελτιστοποίηση χρόνου, μεθόδων και δόσεων εφαρμογής λιπασμάτων έχει αναπτυχθεί για τη μείωση των απωλειών των εφαρμοσμένων λιπασμάτων και την αυξημένη αποτελεσματικότητα χρήσης θρεπτικών ουσιών (NUE). Οι βελτιωμένες πρακτικές διαχείρισης της εφαρμογής λιπασμάτων που ταιριάζουν με τις ανάγκες των καλλιεργειών και η κατάσταση γονιμότητας του εδάφους μπορεί να μειώσει σημαντικά τη ρύπανση των υδάτων που προκύπτει από την έκπλυση λιπασμάτων στα υπόγεια ύδατα.

Επιπλέον, η υιοθέτηση ελεγχόμενων, καθυστερημένων και αργών λιπασμάτων μπορεί να ελαχιστοποιήσει την απώλεια θρεπτικών ουσιών μέσω έκπλυσης. Οι βιοαναστολείς είναι επίσης διαθέσιμοι για την αναστολή των μικροβιακών διεργασιών που μπορούν να μειώσουν την απώλεια N και να αυξήσουν το NUE (Mali, 2015).

Τα φυτοφάρμακα εισέρχονται στα υδάτινα σώματα μέσω ιζημάτων που προκύπτουν από τη διάβρωση του εδάφους, την επιφανειακή απορροή ή έκπλυση. Για τη μείωση της αδιάκριτης χρήσης των φυτοφαρμάκων, ειδικά για τις καλλιέργειες, έχουν αναπτυχθεί πρακτικές διαχείρισης για τον έλεγχο των παρασίτων. Εκτός αυτού, η υιοθέτηση κατάλληλου εδάφους και μέτρα διατήρησης του νερού μπορούν να μειώσουν το φορτίο των φυτοφαρμάκων στα υδατικά συστήματα.

Ορισμένες πρακτικές που πρέπει να βρίσκονται τυποποιημένες είναι η μειωμένη εφαρμογή φυτοφαρμάκων, η απαγόρευση ορισμένων δραστικών συστατικών, η αναθεώρηση καταχώρισης φυτοφαρμάκων κριτηρίων, η εκπαίδευση και η αδειοδότηση ατόμων που εφαρμόζουν φυτοφάρμακα, η μείωση της δόσης και ο βελτιωμένος προγραμματισμός εφαρμογής φυτοφαρμάκων για την αποτελεσματικότερη κάλυψη των αναγκών των καλλιεργειών, καθώς και μείωση των προληπτικών ψεκασμών, η δοκιμή και η έγκριση συσκευών ψεκασμού και, τέλος, η προώθηση της χρήσης μηχανικών και βιολογικών εναλλακτικών λύσεων για τα φυτοφάρμακα.

Αυτές οι επιλογές διαχείρισης μπορούν να συντελέσουν στη μείωση του φυτοφαρμάκου ως κατάλοιπου στο έδαφος και να περιοριστεί η κίνησή τους σε υδάτινα σώματα. Επιπλέον, τα βοηθητικά ψεκασμού, η σωστή ανάμιξη και η ακριβής εφαρμογή τους μπορούν να μειώσουν την εναπόθεση φυτοφαρμάκων στην επιφάνεια του εδάφους

και τα επακόλουθά της, δηλαδή την έκπλυση σε υπόγεια ύδατα ή ρέματα.

Συνίσταται, επίσης, η χρήση ηλεκτροστατικών ψεκαστήρων που προκαλούν θετικό φορτίο στα σταγονίδια φυτοφαρμάκων χρησιμοποιώντας έναν ειδικό τύπο ακροφυσίου «επαγωγικής φόρτισης ψεκασμού αέρα». Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια προσελκύονται εύκολα προς τα αρνητικά φορτισμένα φυτικά φύλλα βοηθώντας στη διείσδυση και εξάπλωση φυτοφαρμάκων σε φύλλα μειώνοντας, κατά συνέπεια, τις απώλειες παρασιτοκτόνων.

Τα ρυπασμένα νερά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη γεωργία με βάση ορισμένες τεχνολογίες ασφαλούς χρήσης. Η χρήση λυμάτων, ένα μείγμα οικιακών, βιομηχανικών και απορροής από βροχοπτώσεις, είτε επεξεργασμένο είτε μη επεξεργασμένο, χρησιμοποιείται ευρέως για άρδευση, ιδίως σε περιαστικές περιοχές των περισσότερων αναπτυσσόμενων χωρών. Αυτά τα νερά, ιδίως τα οικιακά λύματα, περιέχουν θρεπτικά συστατικά και οργανική ύλη που χρησιμοποιούνται ευεργετικά από τις καλλιέργειες.

Μελέτες έχουν δείξει ότι οι καλλιέργειες που αρδεύονται με οικιακά απόβλητα ενισχύουν την απόδοση του νερού και η απαίτηση λιπάσματος για την παραγωγή της ίδιας απόδοσης μειώνεται κατά περίπου 50%.

Σημαντικά θέματα ανησυχίας, ωστόσο, οφείλονται στην υγεία των καλλιεργητών και των καταναλωτών. Για επίλυση μερικών από αυτές τις ανησυχίες έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες για την προκαταρκτική επεξεργασία λυμάτων, ώστε τα λύματα να καθίστανται κατάλληλα για άρδευση. Οι οδηγίες έχουν αναπτυχθεί για να ελαχιστοποιηθεί η επαφή των καλλιεργητών με νερό άρδευσης, καθώς και για να αποφευχθεί η μόλυνση στα σπαρτά.

Ορισμένες πρακτικές, όπως η επιλογή των καλλιεργειών που τρώγονται μαγειρεμένες, η φύτευση σε παρτέρια και η άρδευση με αυλάκια, η συνδυαστική χρήση απορριμμάτων και γλυκού νερού, η παρακράτηση της άρδευσης πολύ πριν από τη συγκομιδή των καλλιεργειών, η χρήση στάγδην άρδευσης κατά προτίμηση, η υπόγεια άρδευση στάγδην, η μετάβαση σε καλλιέργειες που δεν εντάσσονται στην τροφική αλυσίδα, όπως τα λουλούδια και οι δενδροφυτεύσεις, μπορούν να βοηθήσουν στην άμβλυνση των αρνητικών επιπτώσεων των λυμάτων.

Κατά την επιλογή καλλιεργειών, αναζητούνται τέτοιες που δεν συσσωρεύουν το ρύπο των νερών στα βρώσιμα μέρη τους. Γενικά, τα φυλλώδη λαχανικά και οι ζωοτροφές συγκεντρώνουν μεγαλύτερες ποσότητες ορισμένων μετάλλων όπως το Cd από τα μη φυλλώδη λαχανικά. Η συσσώρευση γενικά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλου στο νερό άρδευσης. Λαμβάνοντας υπόψη τον αυξανόμενο όγκο νερού στο

μέλλον, αναπτύσσονται νέες εναλλακτικές λύσεις για τη χρήση τέτοιων υδάτων πέρα από τη βελτίωση των υφιστάμενων πρακτικών.

Ωστόσο, η επιτυχία της χρήσης επεξεργασμένων λυμάτων για την παραγωγή καλλιεργειών θα εξαρτηθεί σε μεγάλο βαθμό από την υιοθέτηση κατάλληλων στρατηγικών με στόχο τη βελτιστοποίηση των αποδόσεων των καλλιεργειών, τη διασφάλιση ποιοτικών προϊόντων, τη διατήρηση της παραγωγικότητας του εδάφους και τη διαφύλαξη του περιβάλλοντος.

Το αλατούχο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τις κατάλληλες πρακτικές στην άρδευση. Οι πρακτικές διαχείρισης για την ασφαλή χρήση του αλατούχου νερού για άρδευση κατηγοριοποιούνται κυρίως σε πέντε ομάδες. Πρόκειται συγκεκριμένα για τη διαχείριση των καλλιεργειών, τη διαχείριση του εδάφους και της γης, τη διαχείριση των υδάτων άρδευσης, τη χημική διαχείριση και τη διαχείριση των όμβριων υδάτων. Μία ή ο συνδυασμός αυτών των πρακτικών επιτρέπει τη χρήση αλατούχου νερού για άρδευση με ελάχιστες αρνητικές επιπτώσεις στις καλλιέργειες ή / και στους εδαφικούς πόρους.

Υπάρχει επείγουσα ανάγκη να αποφευχθεί η ρύπανση των υδάτινων πόρων, καθώς και η φιλική προς το περιβάλλον επαναχρησιμοποίηση των τεράστιων λυμάτων που δεν μπορούν να αφομοιωθούν από κανέναν άλλο τομέα εκτός από τη γεωργία. Με την υιοθέτηση βελτιωμένων θρεπτικών συστατικών, φυτοφαρμάκων, καλλιεργειών, εδάφους και υδατικών πρακτικών είναι δυνατόν να μειωθεί η ρύπανση των γεωργικών υδάτων. Η μελλοντική ανάπτυξη βιώσιμων γεωργικών πρακτικών θα απαιτούσε τεκμηρίωση των επιτόπιων επιπτώσεων στην ποιότητα του νερού.

Αύξηση του αριθμού των σταθμών παρακολούθησης για αποτελεσματική παρακολούθηση της γεωργικής και βιομηχανικής ρύπανσης των υδάτων είναι η αδήριτη ανάγκη του σήμερα. Η πολιτική εποπτείας της ρύπανσης των υδάτων πρέπει να παρέχει τις απαραίτητες κατευθυντήριες γραμμές για την παρακολούθηση και τον έλεγχο της ρύπανσης που προκύπτει από βιομηχανικές, γεωργικές και άλλες δραστηριότητες. Μπορεί να γίνει κατανοητό ότι τα κύρια ζητήματα στην άρδευση λυμάτων περιλαμβάνουν τους τομείς της επισιτιστικής ασφάλειας, της υγείας, του περιβάλλοντος, της απασχόλησης και της διαβίωσης. Εάν δεν επιτευχθεί η οικονομική σημασία της άρδευσης λυμάτων όσον αφορά τη δραστηριότητα επιβίωσης για την ανακούφιση της φτώχειας, οι δωρητές και οι υπεύθυνοι χάραξης πολιτικής είναι απίθανο να δώσουν προσοχή στην καλλιέργεια λυμάτων (Mali, 2015).

1.1 Κατανομή Υδάτινων Πόρων και Χρήσεις Ύδατος

Οι υδάτινοι πόροι στην Ελλάδα δεν έχουν αποτελέσει αντικείμενο σωστής διαχείρισης, με τις περισσότερες αρχές να συμφωνούν ότι η κατανάλωση και η χρήση νερού αποτελούν μόνο ένα μικρό ποσοστό εκμετάλλευσής τους, λιγότερο από το 10 και το 15 τοις εκατό της ετήσιας βροχόπτωσης και του νερού, αντίστοιχα. Η συνολική ετήσια βροχόπτωση εκτιμάται σε 115.375 xMm^3 και το συνολικό δυναμικό ύδατος εκτιμάται σε 69.000 xMm^3 (συμπεριλαμβανομένου του νερού που μεταφέρεται από χώρες στο βορρά). Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, η συνολική κατανάλωση νερού υπολογίστηκε στα $5.500 \text{ xMm}^3 / \text{έτος}$, ενώ στο τέλος της δεκαετίας αυξήθηκε κατά περίπου 30 τοις εκατό.

Υπολογίζεται ότι η κατανάλωση νερού στην Ελλάδα αυξάνεται κατά περισσότερο από 3 τοις εκατό ετησίως. Η κύρια χρήση νερού στην Ελλάδα είναι η άρδευση (17 έως 95 τοις εκατό της συνολικής κατανάλωσης εντός των περιοχών), ενώ η οικιακή χρήση κυμαίνεται μεταξύ περιοχών από 3 έως 66 τοις εκατό και βιομηχανική χρήση από 0,2 έως 16,0 τοις εκατό. Η αυξημένη ανάγκη για νερό, είτε για αστική είτε για γεωργική χρήση, δεν μπορεί πάντα να ικανοποιηθεί παρά την επαρκή βροχόπτωση. Η ανισορροπία του νερού παρατηρείται συχνά, ειδικά στις παράκτιες και νοτιοανατολικές περιοχές, λόγω χρονικών και χωρικών διακυμάνσεων της βροχόπτωσης, της αυξημένης ζήτησης νερού κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και της δυσκολίας μεταφοράς νερού λόγω του ορεινού εδάφους.

Ωστόσο, κατά μέσο όρο, υπάρχει σχετικά υψηλή κατά κεφαλήν διαθεσιμότητα νερού (δηλαδή, περίπου $5.800 \text{ m}^3 / \text{κάτοικο} / \text{έτος}$). Αν και αυτό είναι χαμηλότερο από τις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες, είναι πολύ υψηλότερο από αυτό των άλλων περιοχών της Μεσογείου. Για παράδειγμα, υπάρχουν περιοχές στην Ισπανία (Βαlearίδες Νήσοι) με κατά κεφαλήν διαθεσιμότητα μικρότερη από $500 \text{ m}^3 / \text{έτος}$ (Marecosdo Monte et al., 1996). Σε αυτές τις περιοχές της Μεσογείου η ανάκτηση και η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων μπορεί να αποτελούν την κατάλληλη λύση.

Η γεωργία της Ελλάδας έχει βελτιωθεί σημαντικά από το 1980 και η πρόσθετη γεωργική ανάπτυξη εξαρτάται κυρίως από τη διαθεσιμότητα νερού. Η ζήτηση για νερό άρδευσης είναι υψηλή, καθώς εκτιμάται ότι η μέση ετήσια αύξηση της χρήσης γεωργικών υδάτων κυμαίνεται μεταξύ 1,0 και 1,5%, ενώ ταυτόχρονα μόνο το 36% της διαθέσιμης γεωργικής γης άρδευσε το 1997 στην Κρήτη (Chartzoulakis et al., 1997).

Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν μεγάλες απώλειες (διαρροή, εξάτμιση, κ.λπ.) από νερό που παραδίδεται στις γεωργικές περιοχές για άρδευση και τους δημοτικούς χώρους

για οικιακή χρήση. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτές οι απώλειες εκτιμάται ότι ανέρχονται στο 45%. Ένα εναλλακτικό σχέδιο για τη διαχείριση των υδάτινων πόρων πρέπει να περιλαμβάνει τα ανακτημένα λύματα που προέρχονται από τα λύματα της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων. Αυτό το σχέδιο μπορεί να παρέχει επαρκές νερό για άρδευση, ενώ ταυτόχρονα θα μειωθούν τα φορτία ρύπανσης που εισέρχονται στη θάλασσα ή στα εσωτερικά ύδατα (Angelakis and Diamadopoulos, 1995).

Πίνακας 1.1. Διαθέσιμοι υδάτινοι πόροι και χρήσεις νερού ανά περιοχή νερού στην Ελλάδα.

(Konstantinos P. Tsagarakis, 2001)

Περιοχή νερού	Περιοχή (km ²)	Κατακρήμνιση (mm ³ /χρόνο)	Δυναμικό νερού(mm ³ /χρόνο)			Χρήση νερού(mm ³ /χρόνο)			Σύνολο	Δείκτης κατανάλωσης (%)
			Επιφάνεια	Έδαφος	Σύνολο	Γεωργικός	Οικιακός	Βιομηχανικός		
1 Δυτική Πελοπόννησος	7,301	8,031	3,050	700	3,750	560.0	23	22.0	605.0	16.1
2 Βόρεια Πελοπόννησος	7,310	6,404	2,650	900	3,550	653.5	40	68.0	761.5	21.5
3 Ανατολική Πελοπόννησος	8,477	5,811	1,000	950	1,950	780.0	20	25.0	825.0	42.3
4 Δυτική Κεντρική Ελλάδα	10,199	13,592	9,750	850	10,600	260.0	21	0.5	281.5	2.7
5 Ήπειρος	10,026	17,046	8,500	250	8,750	230.0	31	4.0	265.0	3.0
6 Αττική Κεντρική Ελλάδα και Εύβοια	12,341	9,516	1,900	1,050	2,950	380.0	36	5.5	421.5	14.3
7 Αττική	3,207	1,642	200	200	400	70.0	270	65.0	405.0	101.3
8 Θεσσαλία	13,377	10,426	3,250	1,350	4,600	1,060.0	65	46.0	1,171.0	25.5

0	5 Δυτική Μακεδονία	13,440	10,599	4,100	850	4,950	582.0	48	30.0	660.0	13.3
1	1 Κεντρική Μακεδονία	10,389	6,596	6,900	700	7,600	477.0	75	20.0	572.0	7.5
2	1 Ανατολική Μακεδονία	7,280	4,422	4,200	550	4,750	439.0	23	9.5	471.5	9.9
3	1 Θράκη	11,177	8,574	10,900	400	11,300	536.0	35	6.0	577.0	5.1
4	1 Κρήτη	8,335	7,500	1,300	1,300	2,600	320.0	60	4.0	384.0	14.8
	1 Νησιά Αιγαίου	9,103	5,216	1,000	250	1,250	80.0	37	1.0	118.0	9.4
	Σύνολο	131,962	115,375	58,700	10,300	69,000	6,427.5	784	306.5	7,518.0	10.9

Πίνακας 1.2. Χρήσεις νερού στην Ελλάδα AQUASTAT database Database Query Results (fao.org)

	1988-1992	1993-1997	1998-2002	2003-2007	2008-2012	2013-2017
<u>Χρήση νερού στη γεωργία (10^9 m^3/έτος)</u>	7.9X(1992)	7.6X(1997)	8.42X(2002)	8.458X(2007)	8.283X(2012)	9.041I(2017)
<u>Χρήση νερού στη βιομηχανία (km^3/year or $10^9 m^3$/year)</u>	0.2364I(1992)	0.2339X(1997)	0.2345I(2002)	0.3255(2007)	0.126X(2012)	0.2083I(2017)
<u>Αστική χρήση νερού (km^3/έτος ή $10^9 m^3$/year)</u>	0.7758I(1992)	0.8614X(1997)	0.8658I(2002)	0.8462X(2007)	1.526E(2012)	1.991I(2017)
<u>Ολική απαίτηση σε νερό ($10^9 m^3$/yr)</u>	8.038X(1992)	8.695X(1997)	9.259X(2002)	9.63E(2007)	9.935E(2012)	11.24I(2017)
<u>Νερό άρδευσης ($10^9 m^3$ /yr)</u>	7.9X(1992)	7.6X(1997)	8.42X(2002)	8.458X(2007)	7.868I(2012)	7.868I(2017)
<u>Απαίτηση για νερό άρδευσης (km^3/έτος ή $10^9 m^3$/year)</u>				5.441E(2007)	5.441I(2012)	5.441I(2017)
<u>Ποσοστό του νερού για γεωργική χρήση (%)</u>	98.28E(1992)	87.41E(1997)	90.94E(2002)	87.83E(2007)	83.37E(2012)	80.43I(2017)
<u>Ποσοστό του νερού για βιομηχανική χρήση (%)</u>	2.942E(1992)	2.69E(1997)	2.532E(2002)	3.38E(2007)	1.268E(2012)	1.853I(2017)
<u>Ποσοστό του νερού για αστική χρήση (%)</u>	9.652E(1992)	9.907E(1997)	9.351E(2002)	8.787E(2007)	15.36E(2012)	17.71I(2017)

Πίνακας 1.3. Παραγωγή αποβλήτων και χρησιμοποίησή τους στη γεωργία

	19 88-1992	19 93-1997	1998- 2002	2003-2007	2008- 2012	2013- 2017
<u>Παραγόμενα αστικά απόβλητα ($km^3/έτος$ ή $10^9m^3/έτος$)</u>						
<u>Συλλεγόμενα αστικά απόβλητα ($km^3/έτος$ ή $10^9m^3/έτος$)</u>				0.568(2007)	0.568I(2012)	0.568I(2017)
<u>Επεξεργασμένα αστικά απόβλητα ($km^3/έτος$ ή $10^9m^3/έτος$)</u>				0.566(2007)	0.566I(2012)	0.566I(2017)
Αριθμός εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού				164(2007)	235(2012)	235I(2017)
<u>Χωρητικότητα των εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού ($10^9m^3/έτος$)</u>				0.676(2007)	0.846I(2012)	0.846I(2017)
Μη επεξεργασμένα αστικά απόβλητα ($km^3/έτος$ ή $10^9m^3/έτος$)				0.002(2007)	0.002I(2012)	0.002I(2017)
Εκροές κατεργασμένων αστικών αποβλήτων (secondarywater) ($km^3/έτος$ ή $10^9m^3/έτος$)				0.504I(2007)	0.504I(2012)	0.504I(2017)
Εκροές μη κατεργασμένων αστικών αποβλήτων (secondarywater) ($km^3/έτος$ ή $10^9m^3/έτος$)						
<u>Απευθείας χρήση επεξεργασμένου νερού βιολογικών καθαρισμού</u>			0.023(2002)	0.071I(2007)	0.104I(2012)	0.104I(2017)
<u>Απευθείας χρήση για άρδευση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων ($Km^3/έτος$ ή $10^9m^3/έτος$)</u>				0.042I(2007)	0.069I(2012)	0.069I(2017)
<u>Απευθείας χρήση μη επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων για άρδευση ($km^3/έτος$ ή $10^9m^3/έτος$)</u>						

1.2 Νομοθεσία

Μία από τις σημαντικές χρήσεις των επιφανειακών υδάτων σχετίζεται με την παραγωγή πόσιμου ύδατος. Αυτό δεν συνεπάγεται απαραίτητα ότι τα κριτήρια ποιότητας των επιφανειακών υδάτων που προορίζονται για πόση είναι και τα αυστηρότερα, αλλά ότι τα κριτήρια αυτά έχουν την αμεσότερη επίπτωση στην ανθρώπινη υγεία. Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) γνωρίζοντας την ουσία του κοινού καθορισμού των ελάχιστων ποιοτικών απαιτήσεων για την παραγωγή πόσιμου νερού για όλα τα κράτη-μέλη, εξέδωσε λοιπόν τον νόμο 75/440, δίνοντας (στα ευρωπαϊκά κράτη) περιθώριο δύο ετών να θέσουν σε ισχύ τις αναγκαίες νομοθετικές και διοικητικές διατάξεις.

Αυτός ο νόμος επιβάλλει στα κράτη –μέλη να συμμορφωθούν με την υπόψη οδηγία και να υποβάλλουν στην Ε.Ε. ένα δεκαετές πρόγραμμα με στόχο την προστασία και βελτίωση της ποιότητας των επιφανειακών υδάτων. Η οδηγία αναφέρεται στις απαιτήσεις που πρέπει να πληροί η ποιότητα των γλυκών επιφανειακών νερών που χρησιμοποιούνται ή προορίζονται για παραγωγή πόσιμου νερού κατόπιν εφαρμογής κατάλληλης επεξεργασίας. Τα υπόγεια ύδατα, τα υφάλμυρα ύδατα και τα ύδατα που προορίζονται για τον ανεφοδιασμό των υδροφόρων στρωμάτων εξαιρούνται από την παρούσα οδηγία.

Με βάση την Υπουργική Απόφαση και κατ' αντιστοιχία με την κοινοτική οδηγία, τα επιφανειακά ύδατα υποδιαιρούνται σε τρεις κατηγορίες - Α1, Α2 και Α3 - βάση των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους, φυσικών, χημικών και μικροβιολογικών (Παράρτημα ΙΙ της Οδηγίας 75/440 ΕΕ), που αντιστοιχούν σε κατάλληλες μεθόδους και σχήματα επεξεργασίας:

-Κατηγορία Α1: Απλή φυσική επεξεργασία και απολύμανση ιδίως με ταχεία διήθηση και απολύμανση.

- Κατηγορία Α2: Ομαλή φυσική επεξεργασία, χημική επεξεργασία και απολύμανση, (ιδίως με αποχλωρίωση, συσσωμάτωση, κροκίδωση, καθίζηση, διήθηση, απολύμανση (τελική χλωρίωση).

-Κατηγορία Α3: Εντατική φυσική και χημική επεξεργασία, τελική επεξεργασία και προχωρημένη απολύμανση, ιδίως χλωρίωση μέχρι σημείου θραύσης, συσσωμάτωση, κροκίδωση, καθίζηση, διήθηση, προσρόφηση (ενεργός άνθρακας) και απολύμανση (όζον, τελική χλωρίωση) (Brunet, 2008). Οι σχετικοί πίνακες αυτής της οδηγίας είναι οι εξής:

Πίνακας 1.4. Παράρτημα 2, Χαρακτηριστικά υδάτων επιφάνειας που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου νερού

	Παράμετρος	A1 G	A1 I	A2 G	A2 I	A3 G	A3 I
27	Θειικά mg/l SO ₄	150	250	150	250(O)	150	250(O)
28	Χλωριούχα mg/l Cl	200		200		200	
29	Έπιφανειακοί παράγοντες (που αντιδρούν με κυανούχ του μεθυλαινίου) mg/l (laurylsulfate)	0,2		0,2		0,5	
30*(2)	Φωσφορικά mg/l P ₂ O ₅	0,4		0,7		0,7	
31	Φαινόλες (δείκτης φαινολών) Ρ-νιτροαιλίνη 4 αμινοαντιπυρίνη mg/l C ₆ H ₅ OH		0,001	0,001	0,005	0,01	0,1
32	Υδρογονάνθρακες διαλελυμένοι ή γαλακτοματοποιημένοι (δι' εκχυλίσεως με πετρελαιοειδή) mg/l		0,05		0,2	0,5	1
33	Άνθρακοϋχα, άρωματικά πολυκυκλικά mg/l		0,0002		0,0002		0,001
34	Όλικά ζυζανιοκτόνα (παραθείον, BHV, διελδρίνη) mg/l		0,001		0,0025		0,005
35*	Χημική άπαιτηση σέ όξυγόνο (VOD) mg/l O ₂					30	
36*	Ποσοστό κορεσμού σέ διαλελυμένο όξυγόνο % O ₂	> 70		> 50		> 30	
37*	Βιοχημική άπαιτηση σέ όξυγόνο (BOD ₅) (στούς 20° C χωρής προσθήκη νιτροών) mg/l O ₂	< 3		< 5		< 7	
38	Άζωτο Kjeldahl (έξαιρουμένου του NO ₃) mg/l N	1		2		3	
39	Άμμωνία mg/l NH ₄	0,05		1	1,5	2	4(O)
40	Οσύες δυνάμενες νά εκχυλισθούν με τό χλωροφόρμιο mg/l SEC	0,1		0,2		0,5	
41	Όλικός όργανικός άνθρακας mg/l C						
42	Υπολειμματικός όργανικός άνθρακας κατόπιν κροκιδώσεως καί διυλίσεως επί μεμβράνης (5 μ) TOC mg/l C						
43	Όλικά κολοβακτηριοειδή 37° C /100 ml	50		5 000		50 000	
44	Περιττωματικά κολοβακτηριοειδή /100 ml	20		2 000		20 000	
45	Περιττωματικοί στρεπτόκοκοι /100 ml	20		1 000		10 000	
46	Σαίμονέλλες	Άπουσία σέ 5 000 ml		Άπουσία σέ 1 000 ml			

I = έπιτακτική.
G = όδηγός.
O = έξαιρετικές γεωγραφικές καί κλιματολογικές περιστάσεις.
* = όλτε άρθρο 8 υπό δ).

22	Μόλυβδος mg/l P'		0,05		0,05		0,05
23	Σελήνιο mg/l Se		0,01		0,01		0,01
24	Υδράργυρος mg/l Hg	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001
25	Βάριο mg/l Ba		0,1		1		1
26	Κυανούχα mg/l Cn		0,05		0,05		0,05

Η οδηγία αναφέρει δύο τιμές για κάθε ποιοτική παράμετρο: την ενδεικτική τιμή-τιμή οδηγό (G) και την επιτακτική (I). Η ενδεικτική τιμή θα πρέπει να ακολουθείται, ωστόσο η παραβίασή της δεν είναι καθοριστική, όπως στην περίπτωση των επιτακτικών ορίων. Τα επιφανειακά ύδατα θεωρούνται ότι πληρούν τα κριτήρια ποιότητας αν το 95% των δειγμάτων του εν λόγω υδάτινου σώματος ικανοποιούν όλες τις επιτακτικές παραμέτρους και το 90% των δειγμάτων τις υπόλοιπες συνιστώμενες παραμέτρους.

Η απόκλιση από τα συνιστώμενα ή επιτακτικά όρια κατά ποσοστό 10% ή 5% αντίστοιχα είναι αποδεκτή μόνο στην περίπτωση που η υπέρβαση αυτή δεν δημιουργεί κινδύνους στην δημόσια υγεία και δεν ξεπερνά κατά ποσοστό μεγαλύτερο του 50% τα συνιστώμενα ή επιτακτικά όρια (εξαιρουμένης της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου

οξυγόνου και των μικροβιολογικών παραμέτρων), ενώ η Υπουργική Απόφαση συμπληρώνει ότι τα διαδοχικά δείγματα νερού που λαμβάνονται σε μεσοδιαστήματα στατιστικά κατάλληλα δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα αντίστοιχα όρια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Παράμετροι Προσδιορισμού Ποιότητας Ύδατος

2.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το νερό περνάει διάφορα φυσικά στάδια πριν ξαναβρεθεί στους ωκεανούς ή πριν καταναλωθεί από τις διάφορες μορφές ζωής. Ο άνθρωπος καταναλώνει ένα κομμάτι των υδάτινων πόρων για προσωπική χρήση στην καθημερινότητά του. Για να διασφαλίζεται η ποιότητα αυτού του νερού, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι και κατάλληλη οργανολογία μεγάλης επιστημονικής ακρίβειας.

2.2 Πηγές ρύπανσης του ύδατος

Ως πηγές ρύπανσης των υδάτων μπορούν να χαρακτηρισθούν

1. **Βιομηχανική δραστηριότητα** με παραγόμενα υγρά και στερεά χημικά απόβλητα όπως

- I. Ρύπανση με οργανικά (βιομηχανίες τροφίμων)
- II. Ρύπανση με θρεπτικά (βιομηχανίες λιπασμάτων)
- III. Ρύπανση με βαρέα μέταλλα (χημικές βιομηχανίες)
- IV. Θερμική ρύπανση από νερά ψύξης.

2. **Γεωργοκτηνοτροφική δραστηριότητα** όπως απόβλητα και λύματα γεωργικών μονάδων. Απορροή και έκπλυση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

3. **Αστική και οικιακή δραστηριότητα** με παραγόμενα υγρά και στερεά οικιακά λύματα, διαφυγές χωματερών.

4. **Φυσικές διεργασίες:** Διείσδυση της θάλασσας στους υπόγειους υδροφορείς.

Τα νερά που συναντάμε στη φύση δεν είναι «καθαρά» από χημικής άποψης. Τα νερά κατά την διαδρομή τους μέσα στην ατμόσφαιρα και το έδαφος εμπλουτίζονται με διάφορα συστατικά ατ οποία μεταβάλλουν συστατικά διάφορα χαρακτηριστικά τους όπως

-pH

Διαλυτό οξυγόνο (D.O)

Σκληρότητα

Ρυθμιστική ικανότητα

Συγκέντρωση σιδήρου, μαγγανίου,

ενώ λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων εμπλουτίζονται με ουσίες όπως νιτρικά λιπασμάτων, θειικά, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες,

αρσενικό.

2.3 Κατηγορίες ρύπων

Οι κύριες κατηγορίες ρύπων που απαντώνται στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι οι ακόλουθοι:

Συμβατικοί ρύποι

Με τον όρο συμβατικοί ρύποι αναφερόμαστε σε ουσίες, όπως οργανική ύλη (αμμωνιακά, νιτρικά και φωσφορικά άλατα), που μπορούν να υπάρχουν σε ένα σύστημα και όταν οι συγκεντρώσεις τους είναι κάτω από κρίσιμες οριακές τιμές δεν αποτελούν ρύπανση. Η αύξηση των συγκεντρώσεών τους πάνω από τις οριακές τιμές, που συνήθως οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα, οδηγεί σε ρύπανση του οικοσυστήματος. Τέτοιες ουσίες περιέχονται τόσο σε σημειακές πηγές ρύπανσης, όπως αστικά λύματα, κτηνοτροφικά απόβλητα, βιομηχανικά απόβλητα χαμηλής όχλησης, καθώς και σε μη σημειακές πηγές όπως επιφανειακές απορροές από υπερλιπασμένες γεωργικές εκτάσεις.

Το σημαντικότερο πρόβλημα που δημιουργούν το άζωτο και ο φωσφόρος είναι ο ευτροφισμός, που συνίσταται στην υπερβολική ανάπτυξη αλγών (φυτοπλαγκτόν). Το φαινόμενο αυτό αποτελεί σοβαρή διαταραχή του υδατικού οικοσυστήματος με διάφορες δυσμενείς συνέπειες, μεταξύ των οποίων η μείωση της διαφάνειας του νερού και την αποξυγόνωση.

Μη συμβατικοί ρύποι

Με τον όρο μη συμβατικοί ρύποι εννοούμε κυρίως τοξικές ουσίες οι οποίες υπό συνθήκες απουσίας ρύπανσης συναντώνται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ή και καθόλου σε υδατικούς αποδέκτες. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει μερικούς από τους σημαντικότερους τοξικούς ρύπους, όπως τοξικές οργανικές ενώσεις: Ζιζανιοκτόνα, Εντομοκτόνα, Παρασιτοκτόνα, Διοξίνες, Φαινόλες, Χλωροφαινόλες, Χλωριωμένοι ΗC, THM, Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB), Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), Ενώσεις του φωσφόρου (PO_4^{3-}), Βαρέα Μέταλλα (Cd, Cr, Hg, Pb, Ni, Cu, Zn, κλπ.), Αρσενικό (As), Θειούχα (S^{2-}), Κυανιούχα (CN^-), Ραδιενεργά στοιχεία. Η ρύπανση μπορεί να μεταδοθεί στον άνθρωπο και μέσω της τροφής με την εκδήλωση του φαινομένου της βιολογικής μεγέθυνσης (π.χ. ψάρια που η σάρκα τους περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου).

Θερμική ρύπανση

Το θερμό απόβλητο νερό ενεργειακών σταθμών και άλλων βιομηχανιών μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας του νερού του αποδέκτη που να μην είναι ανεκτή από το υδατικό οικοσύστημα.

Μικροβιολογική ρύπανση

Κύρια πηγή ρύπανσης των υδατικών σωμάτων με παθογόνους μικροοργανισμούς είναι τα αστικά και κτηνοτροφικά λύματα με τα περιττώματα ανθρώπων και ζώων που περιέχουν.

2.4 Μέθοδοι προσδιορισμού παραμέτρων ποιότητας ύδατος

2.4.1 Ενεργός Οξύτητα

Η ενεργός οξύτητα ή pH είναι ένας εύχρηστος τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου. Ακριβέστερα, ως "pH" συμβολίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξωνίου (κατιόντα υδρογόνου) στο διάλυμα. Δηλαδή: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. Το pH αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας μιας χημικής ουσίας, εξ ου και αναφέρεται ως ενεργός οξύτητα. Η κλίμακα του pH κυμαίνεται από 0 έως 14 στους 25°C και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της οξύτητας ενός διαλύματος. Διαλύματα για τα οποία η τιμή του pH είναι μικρότερη από 7 χαρακτηρίζονται ως όξινα, ενώ διαλύματα με pH μεγαλύτερο από 7 χαρακτηρίζονται αλκαλικά. Το pH μπορεί να μετρηθεί με δύο βασικούς τρόπους:

- Με τη χρήση δεικτών. Προσθέτοντας ένα δείκτη οξέος-βάσης στο διάλυμα.

Οι δείκτες οξέος-βάσης (ονομάζονται και ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες) είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται. Ωστόσο, η χρήση ενός μόνο δείκτη έχει περιορισμένες δυνατότητες, όσον αφορά την ακρίβεια στη μέτρηση του pH. Παρόλα αυτά, η χρήση περισσοτέρων δεικτών (ή ενός δείκτη σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους) μπορεί να οδηγήσει σε ιδιαίτερα ακριβείς μετρήσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται πεχαμετρικό χαρτί, δηλαδή ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μείγμα δεικτών. Το πεχαμετρικό χαρτί εισάγεται στο υπό μελέτη διάλυμα, οπότε ανάλογα με το pH αποκτά συγκεκριμένο χρώμα. Η σύγκριση του χρώματος αυτού με ειδικούς χρωματικούς πίνακες οδηγεί σε μια καλή προσέγγιση για το pH του διαλύματος.

- Με τη χρήση ενός πεχάμετρου. Το πεχάμετρο είναι μία ειδική συσκευή που χρησιμοποιεί την αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH (ηλεκτρομετρική μέθοδος). Το πεχάμετρο βοηθά στην περίπτωση που απαιτείται ιδιαίτερη ακρίβεια στη μέτρηση του pH. Η μέθοδος ISO 10523:2008 κάνει χρήση πεχαμέτρου. Η χρήση του γίνεται εμβαπτίζοντας τις άκρες των ειδικών ηλεκτροδίων του μηχανήματος μέσα στο δείγμα.



Εικόνα 2.1. Ηλεκτρονικό πεχάμετρο.



Εικόνα 2.2. Πεχαμετρικό χαρτί.

2.4.2 Σκληρότητα και Αγωγιμότητα του Ύδατος

Η σκληρότητα του νερού είναι πολύ σημαντική παράμετρος καθορισμού της ποιότητάς του. Η κύρια αιτία της σκληρότητας του νερού οφείλεται στην ύπαρξη των διαλυμένων σε αυτό ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Η αυξημένη ολική σκληρότητα (Σκληρότητα Ασβεστίου + Σκληρότητα Μαγνησίου) προκαλεί πολλά προβλήματα από τις επικαθήσεις αλάτων σε σωληνώσεις, οικιακές συσκευές και φθορές σε επιφάνειες.

Στην Υγειονομική Διάταξη δεν υπάρχουν συγκεκριμένα όρια για την τιμή της σκληρότητας του πόσιμου νερού. Είναι δυνατόν μετρώντας την αγωγιμότητα του νερού να γνωρίζουμε κατά προσέγγιση την σκληρότητα του νερού. Ο κύριος τρόπος για να μετρήσουμε την αγωγιμότητα του νερού είναι με τη χρήση ενός αγωγιμόμετρου. Η μέθοδος ΕΛΟΤ EN 27888:1993 χρησιμοποιεί αγωγιμόμετρο. Για να πάρουμε τη μέτρηση της αγωγιμότητας του δείγματος εμβαπτίζουμε το ηλεκτρόδιο του αγωγιμόμετρου μέσα στο δείγμα τουλάχιστον ως την χαρακτηριστική γραμμή.

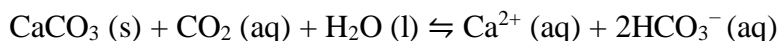


Εικόνα 2.3. Αγωγιμόμετρο

Ολική Σκληρότητα

Η ολική σκληρότητα του νερού είναι παράμετρος ποιότητας του νερού που σχετίζεται με την περιεκτικότητα αυτού σε άλατα ασβεστίου και μαγνησίου. Το σκληρό νερό δεν τίθεται επικίνδυνο για την υγεία. Η σκληρότητα νερού καθορίζεται από την συγκέντρωση των πολυσθενών κατιόντων σε αυτό, Ca^{2+} και Mg^{2+} . Τα κατιόντα εισάγονται στην παροχή νερού από τον υδροφορέα, ενώ το νερό της βροχής και το αποσταγμένο νερό είναι μαλακά.

Η ακόλουθη αμφίδρομη αντίδραση περιγράφει την ισορροπία διάλυσης και σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου :



Το βρόχινο νερό και το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα αντιδρούν με ανθρακικό άλας ασβεστίου προς σχηματισμό ιόντων ασβεστίου, τα οποία μεταφέρονται και επανακαθαρίζουν ως άλατα ασβεστίτης.

Για τη μέτρηση της σκληρότητας θα αναφερθούμε στην προσωρινή σκληρότητα, η οποία οφείλεται σε ανθρακικά και όξινα ανθρακικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου (Jurenka, 2010) και τη μόνιμη σκληρότητα που οφείλεται σε χλωριούχα, νιτρικά, θειικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου. Η ολική σκληρότητα είναι το άθροισμα των δύο, δηλαδή: Ολική σκληρότητα = Προσωρινή σκληρότητα + Μόνιμη σκληρότητα (Καγιάρας Ν., 2014).

Με τη μέθοδο LCK 327 η βασική αρχή εντοπίζεται στο ότι τα ιόντα του μαγνησίου και του ασβεστίου αντιδρούν με τη μεταλική φαινολοφθαλεΐνη (metalphthalein) και δίνουν ένα βιολετί χρώμα. Το εύρος λειτουργίας της μεθόδου δουλεύει για πόσιμο νερό, επιφανειακά ύδατα, νερό λέβητα (boiler) και νερό για

διαδικασίες ελέγχου. Δεν υπάρχουν γνωστές παρεμβολές όταν το αντιδραστήριο χρησιμοποιείται για δοκιμές σε πόσιμο νερό και νερό λεβήτων. Η μονάδα μέτρησης είναι το °dH. Για την ορθή χρήση του αντιδραστηρίου το pH και η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνονται ανάμεσα σε pH 4 με pH 9 και 15°C και 25 °C.

Η ανάλυση αυτή γίνεται με ειδικά έτοιμα σωληνάρια τα οποία περιέχουν ολόκληρο το αντιδραστήριο (kit ανάλυσης). Ξεκινώντας την διαδικασία, τοποθετούμε 4ml από το διάλυμα Α, γίνεται ανακίνηση του αντιδραστηρίου και μετά από 2 λεπτά τοποθετείται στην ειδική υποδοχή, όπου λαμβάνουμε την ένδειξη του τυφλού.

Η επόμενη κίνηση είναι να αφαιρεθεί το δείγμα από την υποδοχή, να ανοίξει το καπάκι και να προστεθεί 0,2ml του δείγματος προς μελέτη. Έπειτα γίνεται ανακίνηση και αφήνετε 30 δευτερόλεπτα, αμέσως τοποθετείτε στην υποδοχή και κλείνοντας το καπάκι λαμβάνεται η επόμενη μέτρηση. Αμέσως μετά, αφαιρείτε ξανά από την υποδοχή και του προσθέτετε 0,2ml από το διάλυμα Β, ανακινείτε και μετά από 30 δευτερόλεπτα λαμβάνουμε την τελευταία μέτρηση. Για να χαρακτηριστεί το νερό ως μαλακό ή σκληρό γίνεται αναφορά του παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.1. Τιμές μέτρησης για τον προσδιορισμό της σκληρότητας του νερού

Χαρακτηρισμός	°d	Ppm
Μαλακό	04/08/21	70-150
Ελαφρώς σκληρό	8-14	150-250
Μέτρια σκληρό	14-18	250-320
Σκληρό	18-24	320-420

Το θαλασσινό νερό είναι πολύ σκληρό, συνήθως της τάξης του 6630 ppm. Το γλυκό νερό έχει σκληρότητα 15 - 375 ppm. Το kit το οποίο χρησιμοποιείται για αυτή την ανάλυση φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.4. ΚΙΤ ανάλυσης σκληρότητας νερού.

Προχωρώντας, η θολερότητα του νερού αναφέρεται στην παρουσία αιωρούμενων

σωματιδίων σε αυτό, είτε ζωντανών οργανισμών, όπως πλαγκτόν, είτε ανόργανων ουσιών, όπως υπολείμματα αποσυντεθημένης οργανική ύλη, ζωικά απορρίμματα ή ιζήματα, κυρίως λάσπη.

Σε ήρεμα και στάσιμα νερά όλα αυτά τα υπολείμματα κατακάθονται στον πυθμένα σχηματίζοντας ιζήματα, ενώ σε τρεχούμενο νερό κάποια αιωρούνται μόνιμα ενισχύοντας την θολότητα. Η μονάδα μέτρησης καθιερώθηκε από το ISO Standard και είναι: FNU (Formazine Nephelometric Unit) και από το EPA: NTU (Nephelometric Turbidity Unit). Η σχέση FTU και NTU είναι η εξής: $1 \text{ FTU} = 1 \text{ NTU}$.

Στην επεξεργασία νερού, η παρακολούθηση του επιπέδου της θολότητας καθορίζει την σωστή φίλτραυση στα διάφορα στάδια της διαδικασίας. Στο πόσιμο νερό η μέτρηση της θολότητας είναι μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για τον καθορισμό της ποιότητας του νερού, καθώς οι απαιτήσεις για πολύ χαμηλά επίπεδα θολότητας καθιστούν απαραίτητη την μέτρησή της με ηλεκτρονικά όργανα. Στην προκειμένη περίπτωση, θα γίνει αναφορά στα αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία μετρούνται με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου.

Μετά την επιλογή της μεθόδου στο μηχάνημα, γίνεται τοποθέτηση των απαιτούμενων ml τυφλού (σε αυτή την περίπτωση απιονισμένο νερό) και του δείγματος σε δύο κυψελίδες. Γίνεται μηδενισμός με το τυφλό και έπειτα λαμβάνεται μέτρηση του δείγματος με την τοποθέτηση του στο φασματοφωτόμετρο.

2.4.3 Φασματοφωτομετρικές Μέθοδοι Ανάλυσης

Ένα πολύ σημαντικό εργαστηριακό μηχάνημα αποτελεί και το φασματοφωτόμετρο. Το φασματοφωτόμετρο είναι όργανο το οποίο μετρά την ένταση μιας επιλεγμένης συχνότητας ακτινοβολίας. Χρησιμοποιείται κυρίως στην Αναλυτική χημεία, αλλά και σε άλλες θετικές επιστήμες (αστρονομία, φυσική κλπ).

Σε ό,τι αφορά την αναλυτική χημεία το φασματοφωτόμετρο είναι εξέλιξη του χρωματοφωτόμετρου. Το πρώτο τμήμα του φασματοφωτομέτρου αποτελείται από την πηγή παραγωγής ακτινοβολίας. Το δεύτερο τμήμα είναι αυτό που διαχωρίζει το επιθυμητό μήκος κύματος (συχνότητα) από τα υπόλοιπα που παράγει η πηγή, παρέχοντας έτσι στο τρίτο μέρος μονοχρωματική ακτινοβολία. Το τρίτο είναι αυτό όπου τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα και το τελευταίο είναι ο μετρητής της ακτινοβολίας που τελικά "περνά" (δεν απορροφάται) από το δείγμα.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φασματοφωτόμετρων τα οποία μπορούν να

πραγματοποιήσουν φασματοφωτομετρία ορατού, υπεριώδους (UV), υπέρυθρου (IR), ατομικής απορρόφησης (AAS). Παρακάτω αναφέρονται πιο λεπτομερώς οι τέσσερις τύποι φασματοφωτόμετρων:

I.Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους- ορατού

Η πιο απλή μορφή φασματοφωτόμετρου είναι το φασματοφωτόμετρο ορατού φάσματος (VIS από το Visible). Σε αυτό η πηγή είναι μια κοινή λάμπα πυράκτωσης. Το σύστημα διαχωρισμού είναι ένα κοινό πρίσμα ή συνηθέστερα ένα παραθλαστικό φράγμα το οποίο απομονώνει την επιθυμητή μονοχρωματική ακτινοβολία (μια συχνότητα ορατή σαν κόκκινο, πράσινο, κίτρινο κλπ φως). Η ακτινοβολία αυτή περνάει μέσα από μια κυψελίδα, δηλ. διαφανές άχρωμο δοχείο, που περιέχει το προς εξέταση δείγμα και όσο φως δεν απορροφά το διάλυμα μετράται από ένα κοινό φωτόμετρο που βρίσκεται από την απέναντι πλευρά της κυψελίδας. Με τον συγκεκριμένο τύπο φασματοφωτόμετρου γίνονται οι περισσότερες από τις παρακάτω αναλύσεις. Για το **φασματοφωτόμετρο υπεριώδους (UV)** η οργανολογία του είναι παρόμοια με αυτήν του ορατού. Οι διαφορές είναι δύο: Η πηγή είναι λυχνία Δευτερίου ή Ξένου (για να παράγει υπεριώδη ακτινοβολία) και όλα τα εξαρτήματα (πρίσμα, κυψελίδα κλπ) δεν είναι από γυαλί (το οποίο απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία), αλλά από χαλαζία. Ως όργανο συνήθως εμπεριέχει και λυχνία πυράκτωσης ώστε να μπορεί να γίνουν μετρήσεις και στο ορατό φάσμα. Τότε αναφέρεται ως UV-VIS.

Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου (IR).

Η οργανολογία του είναι παρόμοια με του ορατού. Οι διαφορές είναι στην κυψελίδα (επειδή δεν πρέπει να απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία) είναι συνήθως από ανόργανα άλατα αλκαλίων και στον τρόπο μέτρησης, συνήθως λαμβάνεται φάσμα απορρόφησης και όχι απορρόφηση σε μια συγκεκριμένη συχνότητα. Χρησιμοποιείται πολύ στον προσδιορισμό της δομής των χημικών ενώσεων.

II.Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS).

Σε αυτό η μονοχρωματική ακτινοβολία παράγεται από ειδικές λυχνίες για κάθε μετρούμενο μέταλλο (είναι εξειδικευμένη αναλυτική τεχνική για προσδιορισμό μετάλλων). Μέσα σε αυτές τις λυχνίες δημιουργείται ατμός του μετάλλου ο οποίος φωτοβολεί συγκεκριμένη συχνότητα. Το δείγμα αεριοποιείται με κάποιο τρόπο (είτε σε φούρνο γραφίτη, είτε με ψεκασμό σε φλόγα) και οι ατμοί του δείγματος μπαίνουν στην πορεία του παραγόμενου από την λυχνία μονοχρωματικού φωτός. Από εκεί απορροφούν μια ποσότητα φωτός ανάλογη της περιεκτικότητας του δείγματος προς το εξεταζόμενο μέταλλο, η οποία

μετράται από τον μετρητή - φωτόμετρο.

Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους (UV-VIS)

Κάποια μόρια όταν ακτινοβοληθούν απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας (στο εξής φως, αν και δεν είναι πάντα έτσι) και μάλιστα κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Όσο περισσότερα μόρια υπάρχουν στην δέσμη του φωτός, τόσο περισσότερο φως απορροφάται. Άρα, μετρώντας την διαφορά της ποσότητας του φωτός με και χωρίς τα προς μέτρηση μόρια μπορούμε να εκτιμήσουμε την ποσότητα τους. Αυτό είναι που κάνουμε χωρίς όργανο (στην ουσία αντί για φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιούμε τα μάτια μας) παρατηρώντας πόσο σκούρο είναι ένα διάλυμα χρωστικής. Σκούρο διάλυμα = πυκνό, ανοικτόχρωμο = αραιό.

Χρησιμοποιώντας μια σειρά πρότυπα διαλύματα, π.χ. 1, 3, 5, 10 ppm, μπορούμε να συγκρίνουμε ένα άγνωστο διάλυμα και να πούμε ότι αυτό είναι μεταξύ 3 και 5 ppm εφόσον η χρωματική του ένταση είναι μεταξύ του 2ου και 3ου προτύπου. Δεν μπορούμε όμως να πούμε ότι είναι 3,2 ή 4,0 ή 4,5 ppm, γιατί απλά δεν μπορούμε να το εκτιμήσουμε. Αυτό γίνεται με το φασματοφωτόμετρο, το οποίο για κάθε πρότυπο δίνει ως αποτέλεσμα έναν αριθμό [το ποσοστό του φωτός που πέρασε (διαπερατότητα T%, T από το transmission) ή το λογάριθμο της ποσότητας του φωτός που απορροφήθηκε (ABS ή απλώς A από το absorbance)], οπότε με απλούς μαθηματικούς υπολογισμούς μπορεί να εξαχθεί ακριβές αποτέλεσμα.

Για παράδειγμα, έστω ότι τα πρότυπα διαλύματα παρουσίασαν απορροφήσεις 1ppm=0,08 3ppm=0,24 5ppm=0,40 10ppm=0,80 και του δείγματος=0,30. Τότε η περιεκτικότητα του δείγματος είναι 3,75ppm. Οι μετρήσεις γίνονται στο μήκος κύματος που παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση η εξεταζόμενη ουσία, ώστε να περιοριστούν οι επιδράσεις από άλλες ουσίες που υπάρχουν στο ίδιο διάλυμα (και απορροφούν σε άλλα μήκη κύματος).

Η φασματοφωτομετρία χρησιμοποιείται ευρέως και για ουσίες που απορροφούν στο υπεριώδες (όπως το σορβικό οξύ), αλλά και για ουσίες που δεν έχουν χρωμοφόρες ομάδες στο μόριο τους (αόρατες), αλλά γίνονται ορατές μετά από σχετικές αντιδράσεις (παραδείγματος χάρη, η προλίνη σχηματίζει πορτοκαλέρυθρο σύμπλοκο με την νινυδρίνη και έτσι μπορεί να μετρηθεί φασματοφωτομετρικά).

Η διαδικασία η οποία χρησιμοποιείται για την φωτομέτρηση είναι η εξής: αρχικά γίνεται επιλογή της ανάλυσης που χρειάζεται στο φωτόμετρο ώστε να μπορέσει να

ρυθμίσει τη λυχνία στην απαραίτητη ισχύ. Γίνεται τοποθέτηση των απαραίτητων ml του δείγματος και του τυφλού (πρότυπο, συνήθως χρησιμοποιείται αφιονισμένο νερό) στην κυψελίδα του μηχανήματος και τοποθετείται στην υποδοχή της μέσα στο μηχανήμα.

Στη συνέχεια, κλείνεται το καπάκι του μηχανήματος και με τη χρήση του κουμπιού ή της οθόνης αφής πιέζεται το κουμπί μηδενισμού ή τυφλού. Αφού το μηχανήμα βγάλει την ένδειξη, η οποία συνήθως είναι 0, αφαιρείται το τυφλό και στη θέση του εισάγεται το δείγμα. Αυτή τη φορά πιέζεται το κουμπί μέτρηση και σημειώνεται το αποτέλεσμα.

Θα αναφερθεί αναλυτικότερα η διαδικασία για κάθε μια από τις παρακάτω αναλύσεις που κάνουν χρήση φωτόμετρου.



Εικόνα 2.5. Φασματοφωτόμετρο



Εικόνα 2.6. Κυψελίδα

2.4.4 Ελεύθερο Χλώριο

Το χλώριο είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο **Cl**, ατομικό αριθμό 17. Είναι το δεύτερο ελαφρύτερο αλογόνο, μετά από το φθόριο (F). Οι ιδιότητές του είναι επί το πλείστον ενδιάμεσες μεταξύ αυτών του φθορίου και του βρωμίου (Br). Το χημικά καθαρό χλώριο, στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C και υπό πίεση 1 atm, είναι κιτρινοπράσινο διατομικό αέριο. Το χλώριο έχει την υψηλότερη ηλεκτρονιακή συγγένεια και την τρίτη υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα από όλα τα χημικά στοιχεία, δηλαδή μετά από το φθόριο και το οξυγόνο μόνο.

Για το λόγο αυτό, το (στοιχειακό) χλώριο είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Ελεύθερο (στοιχειακό) χλώριο είναι σπάνιο στη Γη, και, όταν υπάρχει, συνήθως είναι αποτέλεσμα άμεσης ή έμμεσης οξείδωσης από οξυγόνο (O). Η πιο συνηθισμένη χημική ένωση του χλωρίου είναι το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και είναι γνωστό από τους αρχαίους χρόνους. Εξαιτίας της μεγάλης του δραστηριότητας, σχεδόν όλο το χλώριο που βρίσκεται στο φλοιό της Γης υπάρχει στη μορφή διαφόρων χλωριούχων ιονικών ενώσεων, που

συμπεριλαμβάνουν το γνωστό μας μαγειρικό αλάτι. Είναι το δεύτερο σε αφθονία αλογόνο και το 21ο σε αφθονία χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης.

Το στοιχειακό χλώριο παράγεται βιομηχανικά με ηλεκτρόλυση άλμης. Το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό οδήγησε το ελεύθερο (στοιχειακό) χλώριο να χρησιμοποιείται ως λευκαντικό και ως απολυμαντικό, αλλά έχει και πολλές εφαρμογές ως κομβικής σημασίας αντιδραστήριο για τη χημική βιομηχανία. Το χλώριο χρησιμοποιείται στην παραγωγή μεγάλης ποικιλίας καταναλωτικών προϊόντων, που περιλαμβάνουν περίπου τα 2/3 των (βιομηχανικών) οργανικών χημικών, όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), καθώς και ως ενδιάμεση ουσία για την παραγωγή άλλου είδους πλαστικών, καθώς και άλλων προϊόντων που (τελικά) δεν το περιέχουν (το χλώριο).

Ακόμη, ως συνηθισμένο απολυμαντικό, τόσο το στοιχειακό χλώριο, όσο και αρκετές αντίστοιχες χλωριούχες ενώσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερο απευθείας σε πισίνες, για να τις κρατήσουν καθαρές και υγιεινές, καθώς και για τη χλωρίωση του πόσιμου νερού. Με τη μορφή των χλωριούχων ανιόντων (Cl⁻), το χλώριο είναι απαραίτητο για όλες τις γνωστές μορφές ζωής. Άλλοι τύποι χλωριούχων ενώσεων είναι σπάνιοι σε ζωντανούς οργανισμούς και οι τεχνητές οργανοχλωριούχες ενώσεις ποικίλουν από αδρανείς ως τοξικές.

Στην ανώτερη ατμόσφαιρα, οργανοχλωριούχες ενώσεις, όπως οι φθοροχλωράνθρακες (CFCs) έχουν πιστωθεί τη λεγόμενη καταστροφή του όζοντος. Μικρές ποσότητες στοιχειακού χλωρίου παράγονται με οξείδωση των χλωριούχων ανιόντων σε υποχλωριώδη (ClO⁻) στα ουδετερόφιλα, ως μέρος της ανοσοποιητικής αντίδρασης ενάντια στα βακτήρια.

Το στοιχειακό χλώριο σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι εξαιρετικά επικίνδυνο και δηλητηριώδες για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και χρησιμοποιήθηκε ως χημικό όπλο κατά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο. Το Χλώριο σε αντίδραση με το νερό δίνει υποχλωριώδες οξύ (HOCl) και υδροχλωρικό οξύ (HCl). $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$. Η παραγόμενη ποσότητα σ' αυτά τα οξέα εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την οξύτητα του νερού.

Το υποχλωριώδες οξύ είναι το κύριο απολυμαντικό. Το μόριο ή τα ιόντα του Χλωρίου καταστρέφουν τα κυτταρικά τοιχώματα των μικροοργανισμών και τελικά αντιδρούν με τις πρωτεΐνες των τελευταίων δημιουργώντας τις γνωστές για τις καρκινογόνες ουσίες, τις χλωραμίνες.

Το πιο επικίνδυνο, όμως, είναι η παρουσία αμμωνιακών ενώσεων στο νερό, οπότε

οι χλωραμίνες σχηματίζονται ταχύτερα και σε μεγάλη συγκέντρωση. Για την απολύμανση του νερού στις πισίνες, στα κολυμβητήρια, στα spa και στα υδρομασάζ το χλώριο χρησιμοποιείται με τις παρακάτω μορφές:

- Ως φυσικό αέριο. Η μορφή αυτή, που παλιά αποτελούσε τη βασική τεχνική για την εξυγίανση των δημόσιων πισινών εξαιτίας των προβλημάτων που μπορεί να προκαλέσει στους χρήστες και στο περιβάλλον, βρίσκει σήμερα πολύ περιορισμένη εφαρμογή.

- Ως υποχλωριώδες Νάτριο (NaOCl). Χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στις δημόσιες όσο και στις ιδιωτικές πισίνες.

- Ως δισκία που περιέχουν την χλωριούχο ένωση τριχλωρο-σ-τριαζινετριόνη (trichloro-s-triazinetriene) και το σταθεροποιητή κυανουρικό οξύ (cyanuric acid).

- Ως κοκκώδης ένωση, που περιέχει διχλωρο-σ-τριαζινετριόνη (Dichloro-s-triazinetriene).

- Ως υποχλωριώδες Λίθιο.

- Ως χλωριούχο ασβέστιο που δεν περιέχει τον σταθεροποιητή κυανουρικό οξύ. Η μορφή αυτή είναι και η περισσότερο χρησιμοποιούμενη.

Το χλώριο είναι σημαντικό βιομηχανικό προϊόν. Χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό σε πισίνες και στα συστήματα ύδρευσης των πόλεων. Στην τελευταία αυτή χρήση του έχει αρχίσει να αντικαθίσταται από το όζον, το οποίο έχει το πλεονέκτημα ότι δεν σχηματίζει χλωριωμένες οργανικές ενώσεις και δεν παραμένει στο νερό μετά την απολύμανση.

Το χλώριο χρησιμοποιείται, επίσης, στη λεύκανση υφασμάτων και του χαρτοπολτού. Ενώσεις του χλωρίου χρησιμοποιούνται ευρέως στην καθημερινή ζωή. Τα χλωριολευκαντικά είναι διαλύματα υποχλωριώδους νατρίου (NaClO). Το πλαστικό PVC, από το οποίο είναι κατασκευασμένα πολλά αντικείμενα καθημερινής χρήσης, παράγεται από αιθυλένιο και χλώριο και είναι η κυριότερη χρήση του χλωρίου στην Ευρώπη. Άλατα του χλωρίου, κυρίως χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2) και χλωριούχο νάτριο (NaCl) χρησιμοποιούνται ως αντιπηκτικά τον χειμώνα.

Το υδροχλωρικό οξύ, υδατικό διάλυμα του αερίου υδροχλωρίου (HCl) χρησιμοποιείται ως απορρυπαντικό και ως ενδιάμεσο στη βιομηχανία. Βιομηχανικά, το χλώριο χρησιμοποιείται για την παρασκευή χλωριωμένων διαλυτών, όπως του διχλωρομεθανίου, του τετραχλωράνθρακα και άλλων διαλυτών. Οι χλωροφθοράνθρακες, ενώσεις του χλωρίου και του φθορίου με άνθρακα, χρησιμοποιούνταν ως ψυκτικά.

Στη βιομηχανική οργανική χημεία, τα χλωροπαράγωγα οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούνται πάρα πολύ ως ενδιάμεσα σε συνθέσεις. Οργανικές ενώσεις του χλωρίου χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία πολυμερών, στην παρασκευή διαφόρων ειδών κόλλας και στην παραγωγή διαλυτικών και άλλων προϊόντων για την βιομηχανία χρωμάτων. Ενώσεις του χλωρίου, όπως το DDT, χρησιμοποιούνταν παλιότερα ως εντομοκτόνα. Η χρήση τους όμως έχει απαγορευθεί, καθώς προκαλούσαν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Το χλώριο παράγεται βιομηχανικά από ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Το μεγαλύτερο μέρος χλωριούχου νατρίου προέρχεται από κοιτάσματα ορυκτού άλατος. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης παράγεται και υδροξείδιο του νατρίου, το οποίο επίσης χρησιμοποιείται.

Υπάρχουν τρία είδη διεργασιών παραγωγής χλωρίου: η διεργασία κελιού με μεμβράνη, η διεργασία κελιού με διάφραγμα και η διεργασία με υδράργυρο. Από τις τρεις διεργασίες η παλαιότερη είναι η διαδικασία με υδράργυρο. Πλεονεκτεί στο ότι τα προϊόντα της είναι εξαιρετικά καθαρά, αλλά το πρόβλημα της διαφυγής υδραργύρου είναι εξαιρετικά σημαντικό. Γι' αυτό το λόγο, στις μέρες μας προτιμούνται διεργασίες με ημιπερατές μεμβράνες.

Ο χημικός δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων χλωρίου μπορεί να διασπαστεί ομολυτικά από την θερμότητα ή, συνηθέστερα, από ορατό φως. Οι ελεύθερες ρίζες που προκύπτουν είναι εξαιρετικά δραστικά σώματα, τα οποία μέσα από μία σειρά αντιδράσεων μπορούν να αντικαταστήσουν όλα τα υδρογόνα ενός οργανικού μορίου. Εκτός από τις αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, το μόριο του χλωρίου μπορεί να προστεθεί σε διπλούς ή τριπλούς δεσμούς οργανικών μορίων.

Το μόριο του χλωρίου σε υδατικό διάλυμα παθαίνει αυτοοξειδαναγωγή, σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



Η θέση της ισορροπίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος.

Το υποχλωριώδες ιόν μπορεί με τη σειρά του να δώσει με αυτοοξειδαναγωγή χλωρικά ιόντα. Αυτά, στη μορφή του άλατος με νάτριο χρησιμοποιούνται στον αποχρωματισμό ξυλοπολτού.



Τα χλωρικά ιόντα με ηλεκτρόλυση σε υδατικό διάλυμα μπορούν να δώσουν υπερχλωρικά ιόντα, τα οποία είναι εκρηκτικά και βρίσκουν χρήση σε αντίστοιχες εφαρμογές. Η χημική εξίσωση της ηλεκτρόλυσης έχει ως εξής:



Το χλώριο είναι τοξικό στην επαφή, την κατάποση και την εισπνοή. Απαραίτητη είναι η χρήση γαντιών, γυαλιών ασφαλείας και καλού εξαιρισμού κατά την χρήση του. Συγκεντρώσεις άνω των 500 ppm είναι θανατηφόρες. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στον αέρα για οκτάωρο είναι 1 ppm. Είναι, επίσης, πάρα πολύ τοξικό για τους θαλάσσιους οργανισμούς.

Η χρήση ενώσεων του χλωρίου στα ψυγεία και τα προωθητικά των σπρέι με τη μορφή των χλωροφθορανθράκων προκαλεί την τρύπα του όζοντος. Επίσης, τα εντομοκτόνα με χλώριο, ειδικά το DDT, προκάλεσαν προβλήματα βιοσυσσώρευσης σε οργανισμούς πιο πάνω στην τροφική αλυσίδα. Η χλωρίωση του νερού είναι από τις παλαιότερες μεθόδους επεξεργασία του νερού. Το χλώριο σκοτώνει μικροοργανισμούς και βακτήρια και μας προστατεύει από ασθένειες, όπως η χολέρα και ο τύφος. Το χλώριο σε μεγάλες ποσότητες είναι καταστρεπτικό για ζωτικά όργανα τους σώματός μας, για αυτό πρέπει να γίνεται χρήση πρόσθετων φίλτρων από μέρος του καταναλωτή.

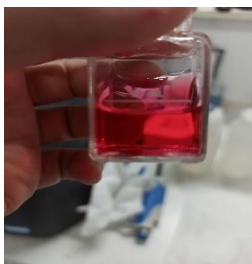
Στο νερό προστίθεται συμπυκνωμένο χλώριο σε ποσότητα 1 λίτρου ανά 1000m³. Σε περίπτωση μεγαλύτερης δόσης υπάρχει πιθανότητα διάβρωσης του δικτύου και η γεύση του νερού γίνεται αποκρουστική, ενώ όπως επισημάνθηκε και παραπάνω μπορεί να γίνει βλαβερό για τον άνθρωπο.

Για αυτούς τους λόγους η χλωρίωση γίνεται με ειδική δοσομετρική αντλία, παράλληλα με την αντλία παροχής νερού προς το δίκτυο συμπληρώνοντας την απαραίτητη δόση, ανάλογα με την ποσότητα νερού που θα περάσει προς το δίκτυο. Και ενώ το χλώριο εξακολουθεί να αποτελεί την κύρια μέθοδο απαλλαγής του πόσιμου νερού από μικρόβια και οργανική ουσία, πολλές έρευνες σε όλο τον κόσμο δείχνουν πως ακόμα και η χλωρίωση του νερού στις πισίνες, στα κολυμβητήρια, στα spa και στα υδρομασάζ αποτελεί σοβαρό κίνδυνο όχι μόνο για τους λουόμενους και κολυμβητές, αλλά και για τους απασχολούμενους με τη διαδικασία εφαρμογής της μεθόδου αυτής.

Η κύρια τεχνική με την οποία μετράται το χλώριο είναι η f & tpp. Στην παρακάτω τεχνική γίνεται χρήση φασματοφωτομέτρου και φάκελοι σκόνης ελεύθερου χλωρίου DPD. Η παραπάνω εξέταση γίνεται για υποχλωριώδες οξύ και ιόν υποχλωριώδους σε νερό, επεξεργασμένα νερά, εκβολές ποταμών και θαλασσινό νερό.

Μετά την επιλογή του προγράμματος στο φασματοφωτόμετρο, τοποθετούμε νερό από το δείγμα σε 2 κυψελίδες των 10ml και στη μία εξ αυτών ρίχνουμε τη σκόνη DPD, γίνεται ανατάραξη του δείγματος για 20 δευτερόλεπτα.

Αμέσως, με το πέρας ενός λεπτού, χρησιμοποιούμε το τυφλό για μηδενισμό του μηχανήματος και καταγράφεται η τιμή αφού μετρηθεί το δείγμα. Το χρώμα το οποίο εμφανίζει η συγκέντρωση του χλωρίου είναι ροζ.



Εικόνα 2.7. Υψηλή συγκέντρωση χλωρίου σε δείγμα νερού

2.4.5 Διαλυμένο Οξυγόνο

Το διαλυμένο οξυγόνο, DO (Dissolved Oxygen), είναι πιθανότατα η πιο σημαντική παράμετρος για τον χαρακτηρισμό της περιβαλλοντικής ποιότητας των υδάτων, αφού η έλλειψη οξυγόνου συνεπάγεται την κατάρρευση των υδάτινων οικοσυστημάτων και τον θάνατο των υδρόβιων οργανισμών από ασφυξία. Συχνά, η εμφάνιση μεγάλων αριθμών νεκρών ψαριών ή άλλων οργανισμών οφείλεται στην μείωση του διαλυμένου οξυγόνου σε μια περιοχή. Η περιορισμένη ανανέωση των νερών μέσω των θαλάσσιων ρευμάτων, η ύπαρξη μεγάλου οργανικού φορτίου από απόβλητα, η εμφάνιση ευτροφικών φαινομένων είναι οι συνηθέστερες αιτίες για την μείωση των συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό.

Άλλος ένας πολύ σημαντικός έλεγχος στο νερό είναι για COD. Με τον όρο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (CHEMICAL OXYGEN DEMAND, C.O.D) ορίζεται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση του συνόλου των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα που μπορούν να οξειδωθούν με ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο.

Ο προσδιορισμός του COD έχει ιδιαίτερη αξία για νερό και απόβλητα που περιέχουν τοξικές ουσίες, οι οποίες σκοτώνουν τους μικροοργανισμούς και εμποδίζουν τον προσδιορισμό του BOD. Έτσι μόνο με το COD ή τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού

άνθρακα, μπορεί να προσδιοριστεί η ολική φόρτιση ενός αποβλήτου σε οργανικές ενώσεις.

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι μια παράμετρος που δεν εξαρτάται ούτε από την ικανότητα των μικροοργανισμών να αποικοδομούν την οργανική ύλη, ούτε από φύση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα λύματα - απόβλητα. Για τον προσδιορισμό του COD ισχύει η παρακάτω φωτομετρική μέθοδος με το αντιδραστήριο LCK 314.

Αρχικά, ανοίγοντας το κουτί στο οποίο υπάρχει το αντιδραστήριο, παρατηρούνται όλα τα απαραίτητα υλικά. Επιλέγεται, στη συνέχεια, ένα σωληνάκι και μέσα τοποθετούνται 2ml του δείγματος προ μελέτη, ανακινείται και τοποθετείται στο θερμοστάτη για δύο ώρες στους 148 °C. Μετά το πέρας των 2 ωρών, ανακινείται ξανά (ταυτόχρονα ανακινείτε και το τυφλό δείγμα) και τοποθετείται υπό σκίαση για περίπου μισή ώρα και μετά πολύ προσεκτικά μεταφέρεται στο φασματοφωτόμετρο, όπου τοποθετείται (πρώτα το τυφλό και μετά το δείγμα), μετράται και καταγράφεται στην ειδική υποδοχή.

Το οξυγόνο διαλύεται ελάχιστα στο νερό (9 ppm στους 20 οC σε 1 atm (1013 mbar). Η διαλυτότητα του, όπως και άλλων αερίων, μειώνεται, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και αυξάνεται, όταν αυξάνεται η πίεση. Το διαλυμένο οξυγόνο, DO (Dissolved Oxygen) είναι συχνά η πιο σημαντική παράμετρος για το χαρακτηρισμό των υδάτων στις μελέτες ρύπανσης, αφού η έλλειψη οξυγόνου συχνά υποδηλώνει μεγάλο ρυπαντικό φορτίο.

Πολύ σημαντικός παράγοντας μόλυνσης αποτελεί η αλόγιστη χρήση λιπασμάτων από τους αγρότες σε ποσότητες που δεν μπορούν να αφομοιώσουν τα φυτά, έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά τους από τη βροχή στους αποδέκτες, δηλαδή στη θάλασσα καθώς και στις λίμνες και στα ποτάμια. Οι αζωτούχες ενώσεις και τα φωσφορικά άλατα που περιέχονται στα λιπάσματα και βοηθούν την ανάπτυξη των φυτών προκαλούν την υπερανάπτυξη του φυτοπλαγκτού και των φυκών που υπάρχουν στους αποδέκτες.

Ως αποτέλεσμα, μερικά φυτά δεν φωτίζονται αρκετά και αρχίζουν να πεθαίνουν. Οι αποικοδομητές των νεκρών φυτών τρέφονται από αυτά, πολλαπλασιάζονται και καταναλώνουν το περισσότερο από το οξυγόνο που είναι διαλυμένο στο νερό, με αποτέλεσμα να μην έχουν τα ψάρια αρκετό οξυγόνο για την αναπνοή τους. Τα ψάρια πεθαίνουν από ασφυξία, όταν η περιεκτικότητα του οξυγόνου στο νερό είναι μικρότερη από 4 ppm. Το φαινόμενο ονομάζεται *ευτροφισμός* και ως αποτέλεσμα έχει το «θάνατο» του αποδέκτη (Φουντουκίδης, 2016).

Η μέθοδος μέτρησης του DO είναι επίσης φωτομετρική και κάνει χρήση των αμπουλών ACCUVAC. Οι αμπούλες ACCUVAC περιέχουν τον ακριβή όγκο αντιδραστηρίου για ένα τεστ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φιαλίδιο μέτρησης. Για τον προσδιορισμό του διαλυμένου οξυγόνου, με τη μέθοδο HRDO. Για την πιο ορθή μέτρηση τα δείγματα πρέπει να εξετάζονται απευθείας μετά τη συλλογή τους ή να συλλέγονται και να φυλάσσονται με τρόπο όπου δεν θα επιτρέψει στον ατμοσφαιρικό αέρα να εισέλθει στο δείγμα. Οι ορθοί τρόποι δειγματοληψίας θα αναφερθούν σε μετέπειτα κεφάλαιο.

Σε αυτή τη μέθοδο γίνεται τοποθέτηση του δείγματος στο μπλε πώμα της αμπούλας και ετοιμάζεται σε ένα δοχείο το δείγμα. Αμέσως η κορυφή της αμπούλας εμβαπτίζεται στο δείγμα και θρυμματίζεται σε ένα από τα τοιχώματα ή τον πάτο του σκεύους με αποτέλεσμα το δείγμα να εισέρχεται πολύ γρήγορα μέσα στην αμπούλα. Τοποθετείτε το πώμα ενώ η αμπούλα ακόμα είναι στραμμένη με τη μύτη προς τα κάτω και αναδεύεται. Σε αυτό το διάστημα, μία κυψελίδα των 10ml, γεμίζεται με απιονισμένο νερό και δρα ως το τυφλό δείγμα. Μηδενίζεται το φασματοφωτόμετρο και μετά το πέρας των δύο λεπτών ανακινείτε ξανά το δείγμα, το τοποθετείτε στην ειδική υποδοχή και καταγράφεται η τιμή.



Εικόνα 2.8. Αμπούλα ACCUVAC

2.4.6 Ανόργανα Άλατα

A. Φωσφορικά

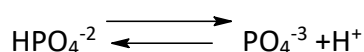
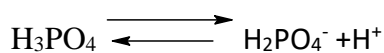
Φωσφορικό (phosphate) (PO_4^{3-}) είναι ένα ανόργανο χημικό άλας του φωσφορικού οξέος. Στην οργανική χημεία, ένα φωσφορικό, ή οργανοφωσφορικό, είναι ένας εστέρας του φωσφορικού οξέος. Από τα διάφορα φωσφορικά οξέα και φωσφορικά, τα οργανικά φωσφορικά είναι σημαντικά στη βιοχημεία και τη βιογεωχημεία (οικολογία) και τα ανόργανα φωσφορικά εξορύσσονται για να ληφθεί φώσφορος για χρήση στην γεωργία και

τη βιομηχανία (Florida Industrial and Phosphate Research Institute. Florida Polytechnic University, 2017). Σε υψηλές θερμοκρασίες στη στερεή κατάσταση, τα φωσφορικά μπορούν να συμπυκνωθούν για να σχηματίσουν πυροφωσφορικά.

Το φωσφορικό ιόν είναι ένα πολυατομικό ιόν με τον εμπειρικό τύπο PO_4^{3-} και σχετική μοριακή μάζα 94,97 g/mol. Αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο φωσφόρου που περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου σε μια τετραεδρική διάταξη. Το φωσφορικό ιόν φέρει ένα τυπικό φορτίο -3 και είναι η συζυγής βάση του όξινου φωσφορικού ιόντος, HPO_4^{2-} , που είναι η συζυγής βάση του δισόξινου φωσφορικού ιόντος, H_2PO_4^- , που με τη σειρά του είναι η συζυγής βάση του φωσφορικού οξέος, H_3PO_4 , .

Ένα φωσφορικό άλας σχηματίζεται όταν ένα θετικά φορτισμένο ιόν συνδέεται με αρνητικά φορτισμένα άτομα οξυγόνου του ιόντος, σχηματίζοντας μια ιονική ένωση. Πολλά φωσφορικά δεν είναι διαλυτά στο νερό στις πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Τα φωσφορικά άλατα του νατρίου, του καλίου, του ρουβιδίου, του καισίου και του αμμωνίου είναι διαλυτά στο νερό. Τα περισσότερα άλλα φωσφορικά άλατα είναι μόνο ελαφρώς διαλυτά στο νερό ή είναι αδιάλυτα. Ως γενικός κανόνας, τα όξινα και τα δισόξινα φωσφορικά είναι ελαφρώς πιο διαλυτά από τα αντίστοιχα φωσφορικά. Τα πυροφωσφορικά είναι κυρίως υδατοδιαλυτά.

Τα φωσφορικά στο νερό βρίσκονται σε τέσσερις μορφές. Σε ισχυρά βασικό περιβάλλον, επικρατεί το φωσφορικό ιόν (PO_4^{3-}), ενώ σε ασθενές βασικό περιβάλλον, επικρατεί το όξινο φωσφορικό ιόν (HPO_4^{2-}). Σε ασθενές όξινο περιβάλλον, πιο συνηθισμένο είναι το δισόξινο φωσφορικό ιόν (H_2PO_4^-). Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, το τρισόξινο φωσφορικό (H_3PO_4) είναι η κύρια μορφή.



Ο φωσφόρος είναι απαραίτητο χημικό στοιχείο για τη ζωή. Η φωσφορική ομάδα είναι συστατικό του DNA, του RNA και του ATP, και επίσης των φωσφολιπιδίων, από τα οποία σχηματίζονται οι κυτταρικές μεμβράνες. Δείχνοντας πόσο στενά συνδεδεμένος είναι ο φωσφόρος με τη ζωή, αυτό το χημικό στοιχείο απομονώθηκε για πρώτη φορά ανθρωπογενώς ως ελεύθερο χημικό στοιχείο από τα ανθρώπινα ούρα και η στάχτη οστών ήταν μια πρώιμη σημαντική πηγή φωσφόρου. Η χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών αποτελεί σημαντικό περιορισμό ανάπτυξης για κάποια υδάτινα οικοσυστήματα.

Σε οικονομική κλίμακα η μεγάλη πλειοψηφία των φωσφορούχων ενώσεων καταναλώνονται ως λιπάσματα. Τα φωσφορούχα λιπάσματα χρειάζονται για να αναπληρώσουν το φωσφόρο που τα φυτά αφαιρούν από το έδαφος. Η ετήσια ζήτησή τους αυξάνει με διπλάσιο ρυθμό από την αντίστοιχη αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού (Philpott Tom, 2013).

Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν το ρόλο κάποιων οργανοφωσφορικών ενώσεων ως απορρυπαντικά, εντομοκτόνα και αέρια νεύρων (Diskowski, 2005). Ο φώσφορος είναι πολύ σύνθετος στοιχείο στις τροφές. Η μέση ημερήσια πρόσληψη φωσφόρου είναι 1200 με 1500 mg ενώ, η απαιτούμενη ημερήσια δόση είναι 800 mg. Η συγκέντρωση φωσφόρου στο πόσιμο νερό είναι συνήθως κάτω από 100 μg/L. Υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου σε επιφανειακά νερά είναι προϊόν βιομηχανικής μόλυνσης ή συνθηκών έντονου ευτροφισμού λόγω ρύπανσης με αστικά λύματα.

Η μέτρηση του φωσφόρου γίνεται με το φασματοφωτόμετρο και με τη χρήση αντιδραστηρίου. Για αυτή την ανάλυση προστίθενται από 10 ml δείγματος σε 2 κυψελίδες. Αφού ρυθμιστεί το φασματοφωτόμετρο για να δεχθεί τη μέτρηση, η σκόνη του αντιδραστηρίου ρίχνεται στη μία από τις δύο κυψελίδες και αναδεύετε, έπειτα αφήνετε να αντιδράσει για δύο λεπτά, ενώ ταυτόχρονα μηδενίζετε το μηχάνημα με το τυφλό δείγμα. Μετά το πέρας των δύο λεπτών, το δείγμα μετράται και καταγράφεται η τιμή του. Σε περίπτωση μεγάλης συγκέντρωσης φωσφόρου το δείγμα παίρνει ένα σκούρο μπλε χρώμα.

B. Αζωτούχες ανόργανες ενώσεις

Το άζωτο είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο N και ατομικό αριθμό 7. Είναι το ελαφρύτερο «πνικτογόνο», δηλαδή είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο της ομάδας 15 (πρώην VA) του περιοδικού πίνακα. Το χημικά καθαρό στοιχειακό άζωτο, στη συνηθισμένη διατομική αλλομορφή του και στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι διαφανές, άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο.

Το άζωτο είναι συνηθισμένο χημικό στοιχείο στο σύμπαν, εφόσον θεωρείται το πέμπτο πιο διαδεδομένο συστατικό του σύμπαντος (Thomas Jefferson, 1992), ενώ εκτιμάται ότι είναι 7ο σε αφθονία στο Γαλαξία μας και στο ηλιακό σύστημα. Στη Γη αποτελεί περίπου το 77% της ατμόσφαιρας του πλανήτη μας και από αυτήν την άποψη είναι το πιο άφθονο ελεύθερο χημικό στοιχείο (στον πλανήτη).

Ελεύθερο άζωτο (δηλαδή «διάζωτο», εφόσον αποτελείται από διατομικά μόρια) έχει βρεθεί σε μετεωρίτες, στον ήλιο, σε άλλα άστρα και νεφελώματα, ενώ είναι επίσης

βασικό συστατικό της ατμόσφαιρας του Τιτάνα. Ενωμένο βρίσκεται σε όλους τους ζωντανούς ιστούς με τη μορφή πρωτεϊνών, αμινοξέων και άλλων χημικών ενώσεων. Επίσης, στην ατμόσφαιρα, στο νερό της βροχής και των θαλασσών, στο έδαφος και στα περιττώματα των ζώων με τη μορφή οξειδίων, αμμωνίας, νιτρικού οξέος, νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων.

Πολλές σημαντικές βιομηχανικές ενώσεις, τόσο ανόργανες, όπως η αμμωνία (NH_3) και το νιτρικό οξύ (HNO_3), όσο και οργανικές, όπως οι νιτροενώσεις (RNO_2 , που είναι προωθητικά και εκρηκτικά) και τα νιτρίλια (RCN), περιέχουν άζωτο. Ο εξαιρετικά ισχυρός τριπλός δεσμός του στοιχειακού διαζώτου ($\text{N}\equiv\text{N}$) κυριαρχεί στη χημεία του αζώτου, κάνοντας δύσκολη τη μετατροπή του στοιχειακού αζώτου σε χρήσιμες ενώσεις του, τόσο για τη βιομηχανία όσο και για τους ζωντανούς οργανισμούς.

Για τον ίδιο λόγο η έκλυσή του απελευθερώνει μεγάλη ποσότητα χρήσιμης (όταν είναι επιθυμητή) ενέργειας, όταν αζωτούχες ενώσεις καίγονται, εκρήγνυνται ή απλά διασπώνται παράγοντας αέριο στοιχειακό άζωτο. Συνθετικά, η αμμωνία και τα νιτρικά είναι νευραλγικής σημασίας για βιομηχανικά λιπάσματα, αλλά ομοίως και νευραλγικής σημασίας ρυπαντές, προκαλώντας πολλές φορές ευτροφισμό σε υδάτινα οικοσυστήματα.

Εκτός από τις κύριες εφαρμογές των αζωτούχων ενώσεων σε λιπάσματα και αποθήκες ενέργειας, το άζωτο σχηματίζει ευέλικτες οργανικές ενώσεις. Το άζωτο είναι μέρος των υλικών που είναι γνωστά ως υφαντικά Κέβλαρ και ως κυανακρυλική υπερκόλλα. Το άζωτο είναι συστατικό για ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε κάθε κύρια φαρμακολογική ομάδα, συμπεριλαμβανομένων των αντιβιοτικών.

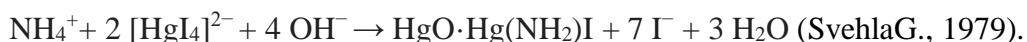
Πολλά φάρμακα είναι μιμητικά ή πρόδρομες ενώσεις φυσικών αζωτούχων ενώσεων. Για παράδειγμα, οι οργανικές νιτροενώσεις όπως η νιτρογλυκερίνη και το νιτροπρουσίδιο ελέγχουν την πίεση του αίματος μεταβολιζόμενα στο φυσικά υπάρχον οξείδιο του αζώτου. Τα φυτικά αλκαλοειδή, που συχνά χρησιμοποιούνται ως αμυντικές ενώσεις, περιέχουν εξ' ορισμού άζωτο, οπότε πολλά αξιοσημείωτα αζωτούχα φάρμακα, όπως η καφεΐνη και η μορφίνη είτε είναι αλκαλοειδή, είτε είναι συνθετικά μιμητικά που δρουν, όπως κάνουν πολλά φυτικά αλκαλοειδή, πάνω στους υποδοχείς των ζωικών νευροδιαβιβαστών. Το τελευταίο ισχύει, για παράδειγμα, για τις συνθετικές αμφεταμίνες.

Στη φύση υπάρχουν δυο σταθερά ισότοπα του αζώτου, τα ^{14}N και ^{15}N . Το πιο άφθονο (99,634%) από αυτά είναι το ^{14}N , που παράγεται από τον κύκλο CNO στα άστρα. Άλλα 10 ισότοπα έχουν τεχνητά παραχθεί. Από αυτά, το ^{13}N έχει ημιζωή 10 λεπτά, ενώ τα υπόλοιπα έχουν ημιζωές της τάξης του δευτερολέπτου και κάτω.

Το 0,73% του διαζώτου στην ατμόσφαιρα της Γης αποτελείται από $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ και σχεδόν όλο το υπόλοιπο από $^{14}\text{N}_2$. Το ολικό άζωτο είναι το άθροισμα του αζώτου υπό οργανική μορφή, του N-NO₃, του N-NO₂ και του N-NH₃.

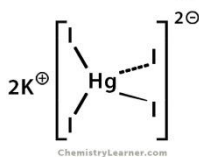
Γ. Μέθοδος προσδιορισμού αμμωνιακών, νιτροδών, νιτρικών

Στη συνέχεια, το αμμώνιο (ή με τη χημική του μορφή NH₄⁺) μετράται εύκολα με τη μέθοδο *HACH method 8038* ή *μέθοδος Nessler*. Το Potassiumtetraiodomercurate(II) ή Τετραϊωδικοϋδρικό κάλιο (K₂HgI₄), προσδιορίζει ένα ανόργανο μόριο, το οποίο αποτελείται από κατιόντα καλίου και ανιόντα τετραϊωδικοϋδρίου(II). Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή του Nessler's reagent, με 0,09 mol/L διάλυμα Τετραϊωδικοϋδρικού καλίου σε 2,5 mol/L υδροξιδίου του καλίου το οποίο χρησιμοποιείται για την ανίχνευση αμμωνίας. (Vogel Arthur, 1979). Η μέθοδος Nessler ονομάστηκε από τον Julius Nessler ο οποίος εξηγεί ότι ένα αλκαλικό διάλυμα K₂HgI₄ [Potassiumtetraiodomercurate(II)] ή αλλιώς *Nessler' s reagent*. Αυτό το χλωμό διάλυμα μετατρέπεται σε σκούρο κίτρινο όταν έρθει σε επαφή με αμμωνία. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να σχηματίσει ένα καφετί ίζημα. Η αντίδραση που προκαλεί τα παραπάνω είναι η εξής:



Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί φασματοφωτόμετρο και γίνεται με τη χρήση κυψελιδών των 25ml. Η πρώτη κυψελίδα γεμίζεται με το τυφλό δείγμα, το οποίο σε αυτή την περίπτωση είναι απιονισμένο νερό, ενώ στις υπόλοιπες τοποθετούνται τα δείγματα νερού. Στη συνέχεια, τοποθετούνται 3 σταγόνες από τα Mineral Stabilizer και Polyvinyl Alcohol καθώς και 2ml Nesslerreagent. Τα δείγματα ανακινούνται καλά και γίνεται μηδενισμός του φωτομέτρου με το τυφλό δείγμα. Αμέσως μετά γίνεται η μέτρηση του δείγματος νερού και καταγράφεται το αποτέλεσμα. Το αμμωνιακό άζωτο εντοπίζεται είτε ως αμμωνιακά ιόντα είτε ως ελεύθερη αμμωνία. Η μορφή του εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος. Ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση: 0,5 mg/L.

Molecular Structure of Nessler's Reagent



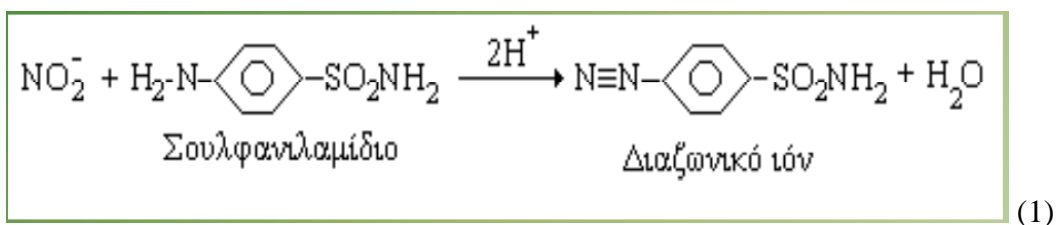
Εικόνα 2.9. Μοριακή δομή του K₂HgI₄

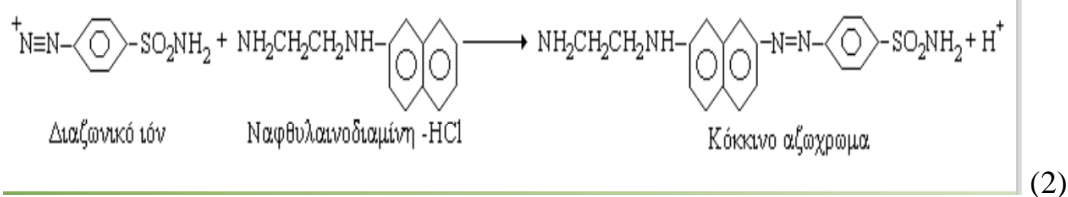


Εικόνα 2.10. Κιτ HACH method 8038

Τα νιτρικά είναι μια πολυατομική ένωση με τη χημική φόρμουλα NO₃⁻. Βρίσκονται κυρίως σε λιπάσματα και εκρηκτικές ύλες (Laue et al., 2006). Σχεδόν όλα τα ανόργανα νιτρικά είναι διαλυτά στο νερό. Σχετικά με τη δομή του NO₃⁻, το ιόν αποτελεί τη συζευκτική βάση του νιτρικού οξέος και είναι φτιαγμένο από ένα κεντρικό άτομο αζώτου, το οποίο βρίσκεται περικυκλωμένο από τρία όμοια ενωμένα άτομα οξυγόνου σε τριγωνική στοίχιση. Τα νιτρικά βρίσκονται στη φύση στη μορφή νιτρατίνης και μπορούν να παραχθούν από νιτροποιητικά βακτήρια, ενώ το νιτρικό οξύ παράγεται όταν διοξείδιο του αζώτου αντιδρά με υδρατμούς. Τα νιτρικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή λιπασμάτων στη γεωπονία εξαιτίας της υψηλής τους διαλυτότητας και βιοαποικοδομησιμότητας. Τα κύρια νιτρικά λιπάσματα είναι τα αμμωνιακά άλατα, άλατα νατρίου, άλατα καλίου, άλατα ασβεστίου και άλατα μαγνησίου. Πολλά εκατομμύρια κιλά παράγονται κάθε χρόνο για αυτό το σκοπό.

Η ανίχνευση των νιτρικών στο νερό βασίζεται στην παραγωγή κόκκινου αζωχρώματος με την προσθήκη των αντιδραστηρίων του σουλφανιλαμιδίου και της N-ναφθυλοαιθυλενοδιαμίνης. Η συγκέντρωση του προϊόντος μετριέται φασματοφωτομετρικά.





Σχεδόν κάθε μέθοδος ανίχνευσης νιτρικών βασίζεται στην μετατροπή του σε νιτρώδες και ακολουθείται από έλεγχο νιτρωδών. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί είναι η APHA 4500-NO₃⁻ Method B η οποία κάνει χρήση φωτομέτρησης UV με εύρος 220 nm και 275 nm. Το εύρος μέτρησης είναι 0.0 – 7.0 mg/l NO₃⁻ -N σε κυψελίδα χαλαζία 10mm. Για τη συγκεκριμένη μέθοδο γεμίζετε ένα δοχείο, για ευκολία ένας ογκομετρικός κύλινδρος, με 50ml του δείγματος και προστίθεται 1ml υδροχλωρικό οξύ 1mol/L. Στη συνέχεια, ανακινείτε καλά. Ως τυφλό χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό στην κυψελίδα χαλαζία και το φωτόμετρο ρυθμίζεται στα 220 nm, η κυψελίδα τοποθετείται στην ειδική υποδοχή και γίνεται μηδενισμός του φωτόμετρου. Γίνεται λήψη της πρώτης ένδειξης στα 220 nm του δείγματος και καταγράφεται το αποτέλεσμα. Επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία και στα 275 nm.

Σχετικά με το πόσιμο νερό και την τοξικότητα στα ύδατα, το μέγιστο επίπεδο μόλυνσης είναι 10mg/L ποσίμου νερού. Η δεκτή καθημερινή δόση για νιτρικά ιόντα βρίσκεται από 0 – 3.7 mg ανά κιλό σωματικού βάρους (Bagheri, 2017). Στα γλυκά νερά και τις εκβολές κοντά στη στεριά, τα νιτρικά μπορούν να φτάσουν συγκεντρώσεις που είναι θανατηφόρες στα ψάρια. Ενώ τα νιτρικά είναι πολύ λιγότερο τοξικά από την αμμωνία (Romano, 2007), επίπεδα πάνω από 30 ppm νιτρικών μπορούν να αναστείλουν την ανάπτυξη, να εξασθενούν το ανοσοποιητικό σύστημα και να προκαλέσουν στρες σε μερικά υδρόβια είδη (Shirlie, 2020).

Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις, το περίσσειμα των νιτρικών στα υδατικά συστήματα έχει ως κύρια πηγή την επιφανειακή απορροή καλλιεργειών που έχουν λάβει περιττές ποσότητες λιπασμάτων. Ο προκύπτον ευτροφισμός οδηγεί σε ανοξία και νεκρές ζώνες. Τέλος, συμπτώματα νιτρικής δηλητηρίασης στα οικόσιτα ζώα, αποτελούν οι αυξημένοι καρδιακοί παλμοί και της αναπνοής. Σε προχωρημένες περιπτώσεις, το αίμα και οι ιστοί παίρνουν μπλε και καφέ αποχρώσεις.

Νιτρώδες ονομάζεται το μόριο με συμμετρική δομή με τους δύο δεσμούς αζώτου-οξυγόνου να έχουν το ίδιο μήκος και γωνία περίπου 115 μοιρών. Στη χημεία αναγράφεται ως NO₂⁻. Το αρνητικό φορτίο του μορίου μοιράζεται ίσα στα δύο άτομα οξυγόνου. Η

παρουσία των νιτρωδών σε δείγματα νερού και φαγητού μπορούν να προκαλέσουν διάφορες ανθρώπινες ασθένειες.

Για παράδειγμα, οι N-νιτροζαμίνες (N-nitrosamines) μπορούν να αντιδράσουν με την αιμοσφαιρίνη δημιουργώντας μεθεμοσφαιρίνη η οποία μειώνει την χωρητικότητα των αιμοσφαιρίων σε οξυγόνο, με συγκέντρωση 50 mg kg^{-1} σε τρόφιμα παιδιών και βρεφών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί και ότι η ύπαρξη των νιτρικών μπορεί να προκαλέσει τα ίδια αποτελέσματα επειδή μετατρέπονται σε νιτρώδη μέσα στο πεπτικό σύστημα και ή από μικροβιακή μείωση μέσα σε προϊόντα φαγητού (Bagheri, 2017).

Η μέτρηση των νιτρωδών θα μελετηθεί με την τεχνική HACH method 8507 η οποία εκτελείται με τα παρακάτω βήματα. Αρχικά τοποθετούνται από 10 ml του δείγματος σε δύο κυψελίδες του φασματοφωτόμετρου. Στην μια κυψελίδα προστίθεται το NitriVer® 3 Reagent Powder Pillow και αναδεύεται καλά. Το δείγμα αφήνεται να αντιδράσει για 20 λεπτά. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού, το τυφλό δείγμα τοποθετείται στην υποδοχή του φασματοφωτόμετρου και μηδενίζεται το μηχάνημα. Μετά τον μηδενισμό, τοποθετείται το δείγμα και καταγράφεται η μέτρηση. Ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση: 50 mg/L NO_3 και $0,1 \text{ mg/L NO}_2$.

Δ. Μέθοδος προσδιορισμού ιόντων καλίου

Το κάλιο είναι ένα από τα βασικά θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών, που το προσλαμβάνουν από το έδαφος σε ποσότητες μικρότερες μόνο από εκείνες του αζώτου και ίσως και του ασβεστίου. Η ολική του περιεκτικότητα στα εδάφη κυμαίνεται μεταξύ 1-2% απαντάται δε με τις παρακάτω μορφές:

❖ Ως ανταλλάξιμο και υδατοδιαλυτό κάλιο είναι οι μορφές του καλίου που μπορούν να αξιοποιήσουν τα φυτά για την ανάπτυξή τους (αφομοιώσιμες ή διαθέσιμες). Το ανταλλάξιμο συγκρατείται από τα κολλοειδή τεμαχίδια του εδάφους, ενώ το υδατοδιαλυτό απαντάται με τη μορφή ιόντων στο εδαφικό διάλυμα. Οι δύο αυτές μορφές του καλίου που συνιστούν το αφομοιώσιμο κάλιο ευρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία και αντιπροσωπεύουν ποσοστό περίπου 1 % του ολικού καλίου. Η σχέση μεταξύ ανταλλάξιμου και υδατοδιαλυτού καλίου είναι συνήθως μεγαλύτερη του 40/1.

❖ Από την άλλη το μη ανταλλάξιμο κάλιο αντιπροσωπεύει το 99% του ολικού καλίου που υπάρχει στο έδαφος. Απαντάται ως δομικό συστατικό και είναι εγκλωβισμένο στις εξαγωνικές κοιλότητες των γειτονικών φύλλων πυριτίου, δηλαδή στους διαστοιβαδικούς χώρους των πρωτογενών μαρμαρυγιακών ορυκτών

(μοσχοβίτης, βιοτίτης), καθώς και των δευτερογενών ορυκτών (ιλλίτης). Το κάλιο αυτό, χαρακτηρίζεται ως διαστοιβαδικό, δεν μπορεί να ανταλλαχθεί εύκολα από άλλα κατιόντα του εδαφικού διαλύματος και ευρίσκεται σε ισορροπία με το ανταλλάξιμο. Αποτελεί πηγή καλίου για τις καλλιέργειες μακροπρόθεσμα και γι' αυτό χαρακτηρίζεται και ως δύσκολα αφομοιώσιμο από τα φυτά. Επιπλέον, δύσκολα αφομοιώσιμο κάλιο απαντάται στο έδαφος και ως δομικό συστατικό του κρυσταλλικού πλέγματος των καλιούχων αστρίων (ορθόκλαστο). Το κάλιο με αυτή τη μορφή συγκρατείται πολύ ισχυρά στο κρυσταλλικό πλέγμα και μόνο με την αποσάθρωση των αστρίων μπορεί να αποτελέσει πηγή καλίου για τα φυτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μέθοδοι Δειγματοληψίας

3.1. Τεχνικές και στόχοι της δειγματοληψίας

Η ορθή δειγματοληψία των υδάτων αποτελεί βασική προϋπόθεση ενός έγκυρου συστήματος υγειονομικής επιτήρησης. Στο δείγμα εξασφαλίζεται ότι θα ληφθεί ορθά, θα ονομαστεί σωστά και θα μεταφερθεί σωστά. Το δείγμα αποτελεί ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα του όγκου νερού προς μελέτη και εξετάζεται για τους παρακάτω λόγους. Αρχικά, σημαντικός τίθεται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φυσικών, χημικών, βιολογικών και ραδιολογικών παραμέτρων στο χώρο και στο χρόνο, εξίσου σημαντικό είναι να ληφθεί μία οπτική ένδειξη του χαρακτήρα του δείγματος. Επίσης, γίνεται εκτίμηση της ροής (φερτών) υλικών. Παράλληλα αξιολογούνται οι τάσεις με την πάροδο του χρόνου αλλά και με αναφορά στο χώρο. Η δειγματοληψία βοηθά και για τη συμμόρφωση ή την επίτευξη στόχων, κριτηρίων και νομικών απαιτήσεων ποιότητας.

Σύμφωνα με το ISO 5667-1, το οποίο καλύπτει την καθοδήγηση για το σχεδιασμό προγραμμάτων δειγματοληψίας και τεχνικές δειγματοληψίας, η δειγματοληψία χωρίζεται στα εξής τμήματα: Περιοδική δειγματοληψία, Χαρτογράφηση μιας περιοχής και Δειγματοληψίας χαρακτηρισμού βάθους.

Πιο συγκεκριμένα, η περιοδική δειγματοληψία αφορά τη λήψη δειγμάτων σε τακτά χρονικά διαστήματα που εξαρτώνται από το χρόνο, τον όγκο ή τη ροή. Επιπλέον η χαρτογράφηση μιας περιοχής, αποτελείται από τη λήψη δειγμάτων σε επιλεγμένες τοποθεσίες σε μια συγκεκριμένη περιοχή, διατηρώντας παράλληλα άλλες παραμέτρους σταθερές όπως για παράδειγμα τον χρόνο.

Τέλος, η δειγματοληψία χαρακτηρισμού βάθους, είναι λήψη δειγμάτων σε επιλεγμένα βάθη σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία, διατηρώντας παράλληλα άλλες παραμέτρους σταθερές, όπως για παράδειγμα το χρόνο και την ροή.

Οι γενικοί κανόνες που αφορούν τη δειγματοληψία περιλαμβάνουν ότι τα δείγματα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικά επί του συνόλου που χαρακτηρίζεται και θα πρέπει να λαμβάνονται όλα τα προληπτικά μέτρα για να διασφαλιστεί ότι τα δείγματα δεν υφίστανται οποιεσδήποτε αλλαγές στο διάστημα μεταξύ δειγματοληψίας και ανάλυσης.

Μερικές φορές κρίνεται αναγκαίο να διενεργηθεί μια προκαταρκτική δειγματοληψία πριν να καθοριστούν οι τελικοί στόχοι. Πρέπει, επίσης, να ληφθούν υπόψη όλα τα σχετικά στοιχεία από προηγούμενα προγράμματα με τις ίδιες ή παρόμοιες θέσεις

και άλλες πληροφορίες σχετικά με τις τοπικές συνθήκες.

Οι βασικοί στόχοι της δειγματοληψίας αφορούν τις μετρήσεις ελέγχου ποιότητας για να αποφασιστεί η συχνότητα βραχυπρόθεσμων διορθώσεων στη διαδικασία. Ένας άλλος στόχος είναι η αποτίμηση μακροπρόθεσμων επιδόσεων σε σχέση με νομικές υποχρεώσεις και κανονικά πρότυπα. Σημαντικός είναι και ο προσδιορισμός και ο έλεγχος των πηγών μόλυνσης και/ή ρύπανσης το νερού.

Για κάθε δειγματοληψία, πρέπει να γίνεται ορθή επιλογή των θέσεων και του διαστήματος μεταξύ δειγματοληψιών. Η επιλογή της θέσης εξαρτάται από το στόχο και μπορεί να αφορά ένα συγκεκριμένο σημείο ή ένα σύνολο σημείων εντός της ίδιας τοποθεσίας όπως τη λεκάνη απορροής ενός ποταμού. Ο εντοπισμός της θέσης δειγματοληψίας παρέχει τη δυνατότητα λήψης συγκεκριμένων δειγμάτων.

Στις περισσότερες περιπτώσεις δειγματοληψίας οι θέσεις μπορούν να καθοριστούν εύκολα με αναφορά σε φυσικά χαρακτηριστικά της περιοχής. Στις ακάλυπτες περιοχές με μη εύκολα αναγνωρίσιμο στατικό σημείο αναφοράς όπως για παράδειγμα, δειγματοληψία εν πλω, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται ενόργανες μέθοδοι για την ταυτοποίηση των τοποθεσιών. Τέλος, αναφορές σε χάρτες ή άλλα τυποποιημένα συστήματα αναφοράς μπορεί να αποδειχθούν πολύτιμα για την επίτευξη αυτού του στόχου.

Η συχνότητα δειγματοληψίας δεν θα πρέπει να αποφασίζεται με βάση υποκειμενικές εκτιμήσεις ούτε με κριτήριο το μέγεθος της προσπάθειας που πρέπει να διατεθεί για τη δειγματοληψία και την ανάλυση. Τα δείγματα θα πρέπει να λαμβάνονται σε διαστήματα τα οποία θα αντιπροσωπεύουν επαρκώς την ποιότητα του νερού και τις παραλλαγές του. Σημαντικό είναι τα προγράμματα δειγματοληψίας να σχεδιάζονται έτσι ώστε να καλύπτουν εποχιακούς και ημερήσιους κύκλους, λαμβάνοντας υπόψη τυχαία ή παροδικά συμβάντα, καθώς και μακροπρόθεσμες τάσεις.

Όσον αφορά τον ποιοτικό έλεγχο, είναι απαραίτητη η συλλογή επαναληπτικών δειγμάτων για έλεγχο της πιστότητας, καθώς και η χρήση τυφλών δειγμάτων για τον εντοπισμό πηγών επιμόλυνσης (Νικολαΐδης, 2006).

3.2 Εξοπλισμός δειγματοληψίας

Ο εξοπλισμός που απαιτείται για την κάθε δειγματοληψία αποτελείται από τα παρακάτω, δοχεία δειγματοληψίας (περιέκτες) αποστειρωμένα γυάλινα ή πλαστικά, κατάλληλα σε όγκο (500ml ή μεγαλύτερα) και αριθμό ανάλογα με την απαιτούμενη ποσότητα του δείγματος (εξαρτάται από τις υπό ανάλυση παραμέτρους) αφού προηγηθεί

συνεννόηση μεταξύ του εργαστηρίου και των υπεύθυνων της δειγματοληψίας.

Περιέκτες αποστειρωμένοι μέσα και έξω (για δειγματοληψία με τη μέθοδο της εμφύσησης). Ειδικές αποστειρωμένες συσκευές δειγματοληψίας που αποτελούνται από τον περιέκτη που στηρίζεται σε κοντάρι μικρού μήκους (για μικρές δεξαμενές). Αποστειρωμένη συσκευή εμφύσησης η οποία αποτελείται από τον περιέκτη, μία αλυσίδα ή σκοινί και πιθανόν και από κλωβό μεταφοράς του περιέκτη, κατάλληλα συσκευασμένη. Γάντια αποστειρωμένα. Ετικέτες, μαρκαδόροι, δελτία δειγματοληψίας. Φλόγιστρο και ανταλλακτική φιάλη αερίου. Αναπτήρας, σπέρτα, αιθανόλη (70%) ή ισοπροπανόλη (70%) ή υποχλωριώδες διάλυμα (1g/l). Βάζα ή ποτήρια, αντισηπτικά μαντηλάκια. Γαλλικά κλειδιά, πένσες, κατσαβίδια, μαχαίρι. Κιβώτια μεταφοράς δειγμάτων (π.χ. ισόθερμα δοχεία για μεταφορά δειγμάτων υπό ψύξη) και υλικά συσκευασίας περιεκτών. Παγοκύστες, φορητά ψυγεία ή ψυχόμενοι θάλαμοι σε οχήματα. Μέσα ατομικής προστασίας. Εξοπλισμός για επιτόπιες μετρήσεις (θερμοκρασία, pH, αγωγιμότητα, υπολειπόμενο χλώριο κτλ). Εξοπλισμός κατάλληλος για επιτόπια διήθηση δειγμάτων (συσκευές διήθησης, χοάνες, φίλτρα κτλ), εφόσον απαιτείται από τις υπό εξέταση παραμέτρους.

3.3 Λήψη του δείγματος

Για τη λήψη του δείγματος εφαρμόζουμε την παρακάτω διαδικασία:

Λαμβάνουμε δείγμα τρεχούμενου νερού (αφήνουμε να τρέξει το νερό για δύο λεπτά). Σε ειδικές περιπτώσεις προτείνεται η άμεση λήψη δείγματος χωρίς προηγούμενη ροή. Ο περιέκτης εκπλένεται τρεις φορές με το προς ανάλυση νερό. Η διαδικασία έκπλυσης παρακάμπτεται, αν ο περιέκτης περιέχει κάποιο συντηρητικό. Ο περιέκτης θα πρέπει να γεμίζεται πλήρως με ήπια ροή, ώστε να αποφεύγεται η ανακίνηση του δείγματος και η επαφή με τον εγκλωβισμένο αέρα. Στον περιέκτη σημειώνονται τα στοιχεία δειγματοληψίας (αριθμός δείγματος, σημείο, ώρα), είτε σε ετικέτα, είτε απευθείας στην επιφάνεια. Αν χρησιμοποιείται συντηρητικό αναγράφεται κι αυτό. Συμπληρώνεται το δελτίο δειγματοληψίας. Η μεταφορά των φιαλών στο εργαστήριο γίνεται με ισοθερμικά δοχεία και παγοκύστες, ώστε να προστατεύονται τα δείγματα από τη θερμοκρασία και το φως.

Στον ακόλουθο πίνακα δίνονται ο απαιτούμενος όγκος δειγματοληψίας ύδατος, το υλικό του περιέκτη καθώς και οι τρόποι και χρόνοι συντήρησης για κάθε παράμετρο ποιότητας του ύδατος.

Πίνακας 3.1. Μέθοδοι συντήρησης και φύλαξης δειγμάτων για κάθε παράμετρο
(ArCLaboratoriesS.A., 2018)

Παράμετρος	Ελάχιστος απαιτούμενος όγκος ανά παράμετρο (mL)	Είδος περιέκτη	Τρόπος και Χρόνος συντήρησης
pH	50	Πλαστικό ή γυαλί	Ψύξη & Σκόταδι t<24h
Αγωγιμότητα, Αλκαλικότητα	200	Πλαστικό ή Βοριοπυριτικό γυαλί	Ψύξη t<24h
Σκληρότητα, Ασβέστιο, Μαγνήσιο	200	Πλαστικό	Ψύξη t<24h Οξίνιση με HNO ₃ σε pH 1-2 και Ψύξη t>24h
Ιόντα φθορίου, Χλωρίου, Βρωμίου, Θειικά και Βρωμικά	200		Ψύξη t<7d
Αμμωνία	50	Πλαστικό ή Γυαλί	Οξίνιση με H ₂ SO ₄ σε pH 1-2 και Ψύξη t<7d
Νιτρικά	50	Πλαστικό ή Γυαλί	Ψύξη t<24h
		Πλαστικό	Οξίνιση με HCl σε pH 1-2 και Ψύξη t<7d
Νιτρώδη	50	Πλαστικό ή Γυαλί	Ψύξη t<24h
Φωσφορικά Ιόντα	50	Πλαστικό ή Γυαλί	Ψύξη t<48h
Ολικός Φώσφορος	100	Πλαστικό ή Γυαλί	Οξίνιση με H ₂ SO ₄ σε pH 1-2 και Ψύξη t<28d
Ολικά	100	Πλαστικό ή Γυαλί	Ψύξη t<7d
Διαελυμένα Στερεά TDS			
Αρσενικό, βάριο, Κάλιο, Μαγγάνιο, Μόλυβδος, Νάτριο, Νικέλιο, Σίδηρος, Χαλκός, Χρώμιο, Ψευδάργυρος	200	Πλαστικό ή Βοριοπυριτικό γυαλί	Οξίνιση με HNO ₃ σε pH 1-2 και Ψύξη t<28d
		Προεργασία έκπλυσης με HNO ₃ 1:1	
Κάδμιο	50	Φιάλη πολυαιθυλενίου Προεργασία έκπλυσης με HNO ₃ 1:1	Οξίνιση με HNO ₃ σε pH 1-2 και Ψύξη t<28d

Υδράργυρος	50	Πλαστικό ή Βοριοπυριτικό γυαλί Προεργασία έκπλυσης με HNO ₃ 1:1	Οξίνιση με HCl σε pH 1-2 και Ψύξη t<28d
Εξασθενές Χρώμιο	50	Πλαστικό ή Βοριοπυριτικό γυαλί Προεργασία έκπλυσης με HNO ₃ 1:1	Προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος (NH ₄) ₂ SO ₄ σε τελικό pH 9,3-9,7 Ψύξη t<28d

Σημειώσεις:

1. Οι πλαστικές φιάλες από πολυαιθυλένιο ή ισοδύναμο.
2. h: ώρες , d: μέρες.
3. Τα οξέα για την έκπλυση και την οξύνιση πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ρύπανση των υδάτων από τη γεωργία

4.1 Γενικά

Οι περισσότερες χώρες του ΟΟΣΑ διαθέτουν δίκτυα παρακολούθησης για τη μέτρηση της πραγματικής κατάστασης της ρύπανσης των υδάτινων σωμάτων, ενώ ορισμένες χώρες χρησιμοποιούν δείκτες κινδύνου που παρέχουν εκτιμήσεις, συνήθως με βάση μοντέλα επιπέδων μόλυνσης.

Ωστόσο, η παρακολούθηση της γεωργικής ρύπανσης των υδάτινων σωμάτων είναι πιο περιορισμένη με λίγο περισσότερο από το ένα τρίτο των χωρών μελών του ΟΟΣΑ να παρακολουθούν τη ρύπανση των θρεπτικών ουσιών και ακόμη λιγότερες χώρες να παρακολουθούν τη ρύπανση των φυτοφαρμάκων. Ορισμένοι γεωργικοί ρύποι καταγράφονται με περισσότερες λεπτομέρειες και με μεγαλύτερη συχνότητα (π.χ. θρεπτικά συστατικά, φυτοφάρμακα), ενώ μια ένδειξη της συνολικής κατάστασης του ΟΟΣΑ για τη ρύπανση των υδάτων από παθογόνα, άλατα και άλλους γεωργικούς ρύπους είναι ασαφής.

Επιπλέον, τα επίπεδα ρύπανσης μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά μεταξύ χωρών και περιοχών, ανάλογα κυρίως με τους τύπους εδάφους και καλλιεργειών, τις αγροοικολογικές συνθήκες, το κλίμα, τις πρακτικές διαχείρισης των γεωργικών εκμεταλλεύσεων και την πολιτική.

Οι περιορισμοί στον εντοπισμό των τάσεων της ρύπανσης των υδάτων που προέρχονται από τη γεωργία είναι η απόδοση του μεριδίου της γεωργίας στη συνολική ρύπανση και ο εντοπισμός περιοχών ευάλωτων στη γεωργική ρύπανση των υδάτων. Επιπλέον, οι διαφορές στις μεθόδους συλλογής δεδομένων και στα εθνικά πρότυπα πόσιμου και περιβαλλοντικού νερού εμποδίζουν συγκριτικές εκτιμήσεις, ενώ η παρακολούθηση της γεωργικής ρύπανσης των υδάτων είναι ανεπαρκώς ανεπτυγμένη, ειδικά για τα φυτοφάρμακα, σε ορισμένες χώρες, όπως η Αυστραλία, η Ιταλία, η Ιαπωνία και η Νέα Ζηλανδία.

Η έκταση της γεωργικής ρύπανσης των υπόγειων υδάτων είναι γενικά λιγότερο καλά τεκμηριωμένη από ό, τι στην περίπτωση των επιφανειακών υδάτων, κυρίως λόγω του κόστους που συνεπάγεται η δειγματοληψία υπόγειων υδάτων και επειδή οι περισσότεροι ρύποι χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να ξεπλυθούν μέσω εδάφους σε υδροφορείς

(Mateo-Sagasta, 2017).

Ένας αυξανόμενος αριθμός αγροτών του ΟΟΣΑ υιοθετεί περιβαλλοντικές πρακτικές διαχείρισης γεωργικών εκμεταλλεύσεων ως αποτέλεσμα εθελοντικών πρωτοβουλιών ιδιωτικής καθοδήγησης που αποσκοπούν να ανταποκριθούν στις ανησυχίες των καταναλωτών, συμπεριλαμβανομένων εκείνων από μεταποιητές τροφίμων και λιανοπωλητές (π.χ. διαχείριση φυτοφαρμάκων) και κυβερνητικά κίνητρα που παρέχονται μέσω πληρωμών και κανονισμών. Ωστόσο, μόνο περίπου το ένα τρίτο έως το ήμισυ των χωρών μελών του ΟΟΣΑ παρακολουθούν τακτικά τις αλλαγές στις πρακτικές περιβαλλοντικής διαχείρισης των γεωργικών εκμεταλλεύσεων, με αξιοσημείωτη εξαίρεση τη βιολογική διαχείριση όπου όλες οι χώρες παρακολουθούν τις τάσεις στη βιολογική γεωργία.

Η υιοθέτηση πρακτικών διαχείρισης θρεπτικών ουσιών είναι ευρέως διαδεδομένη στις χώρες του ΟΟΣΑ, με αύξηση της πρόσληψής τους κατά την περίοδο 1990-2004 για περίπου τις μισές χώρες του ΟΟΣΑ που παρακολουθούν την πρακτική διαχείρισης θρεπτικών συστατικών. Πρόκειται για χώρες με υψηλή και αυξανόμενη απορρόφηση πρακτικών διαχείρισης θρεπτικών συστατικών, που έχουν συνήθως υποστεί μείωση των πλεονασμάτων θρεπτικών ουσιών (Βέλγιο, Τσεχική Δημοκρατία, Δανία, Φινλανδία, Γερμανία, Κάτω Χώρες, Νορβηγία, Σουηδία, Ελβετία), αλλά και για χώρες που έχουν πλεόνασμα θρεπτικών ουσιών, οι οποίες έχουν αυξηθεί ή υπερβαίνουν κατά πολύ τον μέσο όρο του ΟΟΣΑ (σε χιλιόγραμμα θρεπτικών ουσιών / εκτάριο καλλιεργήσιμης γης) - Καναδάς, Ιρλανδία, Ιαπωνία, Κορέα και Νέα Ζηλανδία. Σ' αυτές, τα ποσοστά υιοθέτησης πρακτικών διαχείρισης θρεπτικών ουσιών είναι γενικά χαμηλότερα, αν και αυξάνονται στον Καναδά και την Κορέα.

Το οικονομικό κόστος της γεωργικής ρύπανσης των υδάτων είναι υψηλό σε πολλές περιπτώσεις. Η επεξεργασία του νερού για την απομάκρυνση των θρεπτικών ουσιών και των φυτοφαρμάκων για να διασφαλιστεί ότι η παροχή νερού πληροί τα πρότυπα κατανάλωσης είναι σημαντική σε ορισμένες χώρες του ΟΟΣΑ. Ο ευτροφισμός των θαλάσσιων υδάτων επιβάλλει, επίσης, υψηλό οικονομικό κόστος στην εμπορική αλιεία σε ορισμένες περιπτώσεις.

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν συστηματικές εκτιμήσεις μεταξύ των χωρών σχετικά με το οικονομικό κόστος της γεωργικής ρύπανσης, αν και ο ΟΟΣΑ πραγματοποιεί επί του παρόντος ανασκόπηση στον τομέα αυτόν (ΟΟΣΑ, 2011). Υπάρχουν, ωστόσο, ορισμένες μελέτες που παρέχουν μερικές πληροφορίες για το κόστος που επιβάλλει η γεωργική

ρύπανση των υδάτων στην κοινωνία και το περιβάλλον.

Τα προγράμματα μεταρρύθμισης των υδάτων εφαρμόζονται σε όλο το φάσμα των εθνικών και των λεκανών απορροής σε πολλές χώρες του ΟΟΣΑ, ενώ αυτά τα προγράμματα συνήθως περιλαμβάνουν, αλλά δεν αφορούν ειδικά, τον γεωργικό τομέα. Υπάρχει μια αυξανόμενη αναγνώριση ότι οι πολιτικές για τα ύδατα θα πρέπει να είναι συνεκτικές σε διαφορετικές κλίμακες λήψης αποφάσεων, συμπεριλαμβανομένης της λεκάνης απορροής, σε εθνικό και διεθνές επίπεδο, καθώς και μεταξύ των διαφόρων χρηστών (π.χ. αστικών, βιομηχανικών) και των χρήσεων του νερού (π.χ. υδρόβια οικοσυστήματα, ψυχαγωγικές χρήσεις).

Η ανάγκη για συνοχή των πολιτικών είναι επίσης σημαντική στις γεωργικές, περιβαλλοντικές και υδάτινες πολιτικές, ιδίως για την αποφυγή αντιφατικών σημάτων και κινήτρων στους αγρότες για την επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης των υδάτων. Οι πολιτικές απαντήσεις για την αντιμετώπιση ζητημάτων ποιότητας των υδάτων στη γεωργία πρέπει να αποτελούν μέρος ενός πακέτου πολιτικής που περιλαμβάνει μια σειρά μέσων πολιτικής, θεσμικές μεταρρυθμίσεις και ευρύτερη κοινοτική συμμετοχή.

Οι πολιτικές και τα θεσμικά όργανα για τα ύδατα πρέπει να επικεντρωθούν στο δημόσιο καλό (π.χ. διατήρηση υδάτινων οικοσυστημάτων) και πτυχές αποτυχίας της αγοράς των υδάτινων πόρων (π.χ. εξάντληση πόρων και ρύπανση), διευκολύνοντας τη συμμετοχή των ενδιαφερομένων, αναπτύσσοντας πληροφορίες (δεδομένα) και γνώσεις (επιστήμη) και επιτρέποντας πρόσβαση του κοινού σε αυτές τις πληροφορίες.

Επιπλέον, δεδομένου του υψηλού επιπέδου ευπάθειας των γεωργικών συστημάτων και των υδάτινων πόρων στην κλιματική αλλαγή και την κλιματική μεταβλητότητα, οι πολιτικές θα πρέπει να ανταποκρίνονται όλο και περισσότερο και να είναι ευέλικτες στην προσαρμογή σε αυτές τις αλλαγές.

Υπάρχει μια ποικιλία από προσεγγίσεις πολιτικής για τον έλεγχο της ρύπανσης των γεωργικών υδάτων σε όλες τις χώρες του ΟΟΣΑ (όπως συζητείται λεπτομερέστερα παρακάτω) με διαφορετική έμφαση στη φορολόγηση των ρύπων των υδάτων, καθώς και στις πληρωμές και στις ρυθμιστικές πολιτικές προσεγγίσεις για την επίτευξη στόχων πολιτικής υδάτων.

Υπάρχει, επίσης, αυξανόμενη έμφαση που δίνεται σε πολλές χώρες στη θέσπιση εργαλείων υποστήριξης αποφάσεων και στρατηγικών διαχείρισης κινδύνων για τη βελτίωση της διαχείρισης των υδάτων από τους αγρότες. Η πολιτική εστίαση, ωστόσο, τείνει να είναι στα επιφανειακά ύδατα (ορατά), επομένως πρέπει να ενισχυθεί η προσοχή

στην υπερβολική χρήση και τη ρύπανση των υπόγειων υδάτων (αόρατη) (Mateo-Sagasta, 2017).

Η κατανόηση των δεσμών μεταξύ της γεωργίας, της χρήσης του νερού και της ποιότητας των υδάτων μπορεί να συμβάλει στη στόχευση των κατάλληλων πολιτικών απαντήσεων. Η πίεση στην ποιότητα των υδάτων από γεωργικές δραστηριότητες μπορεί να προκληθεί από κακές πρακτικές διαχείρισης γης (παραδείγματος χάρη, κακή χρονική εξάπλωση κοπριάς, αλατότητα ξηρών περιοχών μέσω υλοτόμησης δέντρων, πρακτικές άροσης που επιδεινώνουν την απορροή της καθίζησης του εδάφους).

Αντίθετα, η πίεση στους υδατινούς πόρους (ποσότητα) είναι σε μεγάλο βαθμό το αποτέλεσμα υπερβολικών εκχυλίσεων, η τροποποίηση των καθεστώτων ροής μέσω της αποθήκευσης, η κακή διαχείριση των αρδευτικών υποδομών και η ανεπαρκής απορρόφηση αποτελεσματικών τεχνολογιών εφαρμογής νερού από τους αρδευτές που οδηγούν σε σπατάλη και αναποτελεσματικότητα του νερού.

Οι χώρες όπου η ρύπανση των υδάτων που συνδέεται με τη γεωργία ήταν έντονη αναγκάστηκαν εκ των πραγμάτων να αναλάβουν δράση νωρίτερα από άλλες χώρες. Ορισμένες χώρες χτίζουν και προσαρμόζουν τις υπάρχουσες θεσμικές δομές για την εφαρμογή προγραμμάτων μεταρρύθμισης του νερού και άλλες, σε προγενέστερο στάδιο με τα μεταρρυθμιστικά τους προγράμματα, βρίσκονται στη διαδικασία δημιουργίας των απαιτούμενων θεσμών.

Η κύρια εστίαση και οι εξελίξεις στις πολιτικές του ΟΟΣΑ για την αντιμετώπιση της γεωργικής ρύπανσης των υδάτων μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Η εστίαση της πολιτικής ασχολήθηκε σε μεγάλο βαθμό με τη ρύπανση των θρεπτικών ουσιών (άζωτο και φώσφορο) και τα φυτοφάρμακα, δίνοντας μικρότερη έμφαση σε άλλους ρύπους.

- Ένας συνδυασμός μέσων πολιτικής χρησιμοποιείται συνήθως για την αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων, αλλά η χρήση των πληρωμών και των ρυθμιστικών μέσων υποστηρίζεται από την εκπαίδευση και τη συμβολή των αγροτών.

- Τα περισσότερα προγράμματα που παρέχουν πληρωμές για τη μείωση της ρύπανσης γίνονται σε εθελοντική βάση, αλλά σε πιο έντονα μολυσμένες ζώνες τα προγράμματα τείνουν να είναι υποχρεωτικά.

- Υπάρχουν συχνά παραβάσεις και κακή επιβολή κανονιστικών μέτρων για τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων που σχετίζονται με τη γεωργία.

•Η εφαρμογή της αρχής «ο ρυπαίνων πληρώνει» στη ρύπανση των υδάτων στη γεωργία αποδείχθηκε δύσκολο να επιτευχθεί, παρόλο που σε ορισμένες χώρες έχουν χρησιμοποιηθεί φόροι επί της ρύπανσης.

•Η χρήση μέσων που βασίζονται στην αγορά, για παράδειγμα η εμπορία θρεπτικών συστατικών, για την αντιμετώπιση της ρύπανσης ήταν πολύ περιορισμένη, αλλά το ενδιαφέρον αυξάνεται σε χώρες του ΟΟΣΑ.

Μια έρευνα του ΟΟΣΑ (2007) σχετικά με τους στόχους και τα μέσα πολιτικής που αφορούν την απορρόφηση γεωργικών θρεπτικών συστατικών και φυτοφαρμάκων κατέδειξε 93 σχετικούς εθνικούς στόχους πολιτικής σε όλες τις χώρες του ΟΟΣΑ. Από αυτούς τους στόχους οι 9, σχεδόν το 50% , αφορούσε απορροή θρεπτικών ουσιών, σχεδόν 40% απορροή φυτοφαρμάκων και το υπόλοιπο 10% αφορούσε και τα δύο ζητήματα.

Στην έρευνα εντοπίστηκαν 346 μέσα πολιτικής, εκ των οποίων σχεδόν το 60% αφορούσε την απορρόφηση θρεπτικών ουσιών, σχεδόν το 35% αφορούσε την απορροή φυτοφαρμάκων και περίπου το 5% αφορούσε και τα δύο ζητήματα. Περίπου το 40% αυτών των μέσων πολιτικής ήταν ρυθμιστικά μέσα, με οικονομικά μέσα το πιο κοινό μέσο πολιτικής που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση και των δύο θεμάτων, που κυριαρχούνται από επιδοτήσεις.

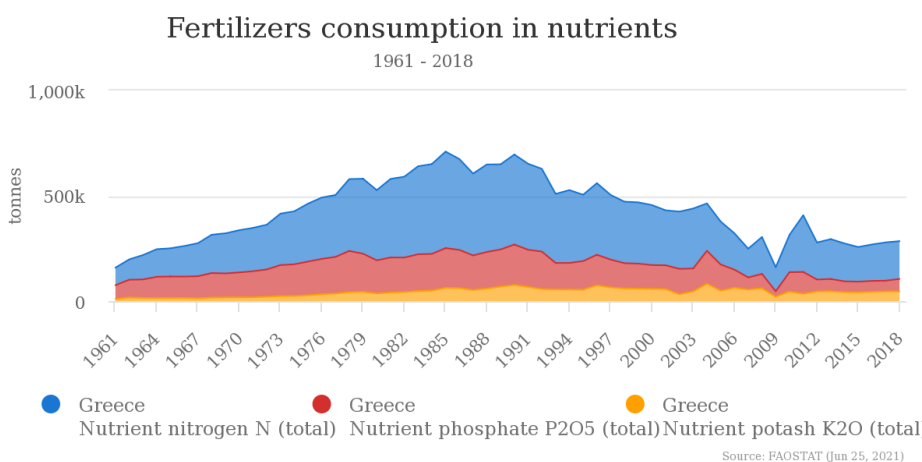
Η χρήση συμβουλευτικών υπηρεσιών αγροτών και άλλων μέσων πληροφόρησης ήταν επίσης κοινώς χρησιμοποιούμενα μέσα πολιτικής. Οι συνολικοί φόροι και οι επιβαρύνσεις διαδραματίζουν δευτερεύοντα ρόλο και, ως εκ τούτου, έχει δοθεί μικρή έμφαση στην επιβολή της αρχής «ο ρυπαίνων πληρώνει» όταν οι κυβερνήσεις έχουν να αντιμετωπίσουν τη ρύπανση των γεωργικών πηγών (Mateo-Sagasta, 2017).

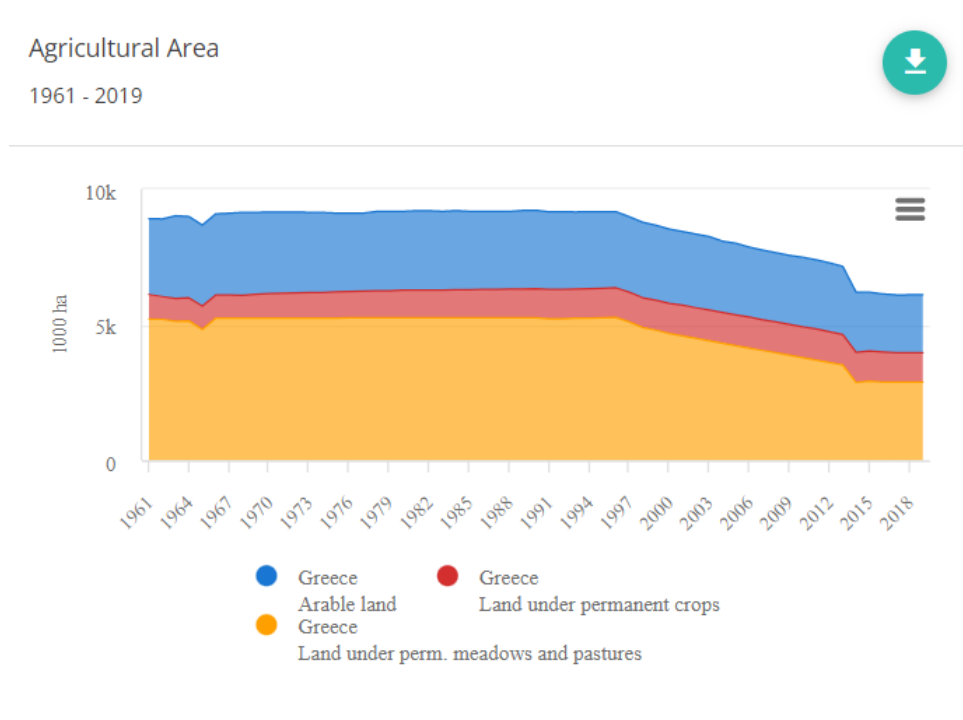
4.2 Λιπάσματα

4.2.1 Χρήση λιπασμάτων

Το λίπασμα με βάση το άζωτο υπήρξε ένας σημαντικός παράγοντας που οδήγησε στην εκβιομηχάνιση της γεωργίας τον περασμένο αιώνα, επιτρέποντας υψηλές αποδόσεις ακόμη και σε υπερβολική γη. Έχει σοβαρά μειονεκτήματα αναφορικά με την παροχή νερού και το κλίμα μας. Το άζωτο αποτελεί δομικό στοιχείο για τα φυτά και το υγιές έδαφος. Με τη μονοκαλλιέργεια το έδαφος εξαντλείται από θρεπτικά συστατικά, απαιτώντας από τους αγρότες να προσπαθήσουν να το αναγεννήσουν μέσω πρακτικών, όπως η φύτευση καλλιεργειών κάλυψης ή η μετάβαση σε πιο αρόσιμη γη.

Η εφεύρεση του συνθετικού αζώτου τον 20ο αιώνα (και, στη συνέχεια, η γρήγορη και εκτοξευόμενη χρήση του) αφαίρεσε αυτόν τον περιοριστικό παράγοντα και επέτρεψε την έκρηξη στις βιομηχανικές γεωργικές πρακτικές υψηλής έντασης. Μια μεγάλη έκρηξη πραγματοποιήθηκε το 1964 με τους αγρότες των ΗΠΑ να εφαρμόζουν περίπου 4,3 εκατομμύρια τόνους αζώτου στις καλλιέργειες τους κάθε χρόνο. Μέχρι το 2007, οι Αμερικανοί αγρότες έριχναν 5,7 εκατομμύρια τόνους λιπασμάτων αζώτου μόνο στο καλαμπόκι (Lindwall, 2019). Στην Ελλάδα το 2018 η κατανάλωση αζωτούχων λιπασμάτων ήταν 179.436 τόνοι, φωσφορικών λιπασμάτων με την μορφή P2O5 59,328 τόνοι ενώ ποτάσας 45,963 τόνοι (Εικόνα 4.1α). Στην Ελλάδα το 2018 η κατανάλωση αζωτούχων λιπασμάτων ήταν 179.436 τόνοι, φωσφορικών λιπασμάτων με την μορφή P2O5 59,328 τόνοι ενώ ποτάσας 45,963 τόνοι. Το 1980 η κατανάλωση αζωτούχων λιπασμάτων ήταν 427.500 τόνοι, φωσφορικών λιπασμάτων με την μορφή P2O5 191800 τόνοι ενώ ποτάσας 76700 τόνοι . Παρατηρείται ελάττωση της χρήσης λιπασμάτων στην Ελλάδα σε σχέση με τις δεκαετίες 60 μέχρι την δεκαετία 1990.





Εικόνα 4.1. α) Κατανάλωση λιπασμάτων στην Ελλάδα β). Έκταση αγροτικής γης στην Ελλάδα κατά την χρονική περίοδο 1961-2018 (πηγή FAOSTAT)

Οι συνθετικές μορφές αζώτου διαφέρουν με ορισμένους βασικούς τρόπους από το άζωτο που απαντάται φυσικά στην ατμόσφαιρά μας. Το φυσικό άζωτο, γνωστό ως N_2 , είναι πιο δύσκολο για χρήση από τα φυτά, απαιτώντας συγκεκριμένα βακτήρια για να το καταστήσουν βιοδιαθέσιμο. Το συνθετικό λίπασμα αποτελείται από μια αμμωνία με βάση άζωτο και υδρογόνο (NH_3) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας από τα φυτά.

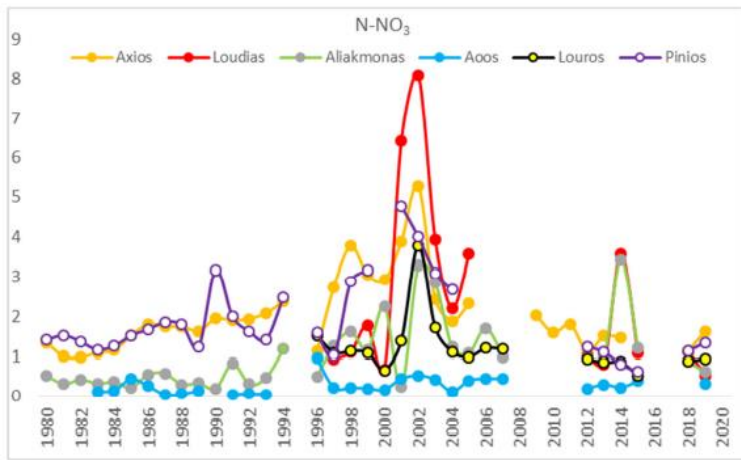
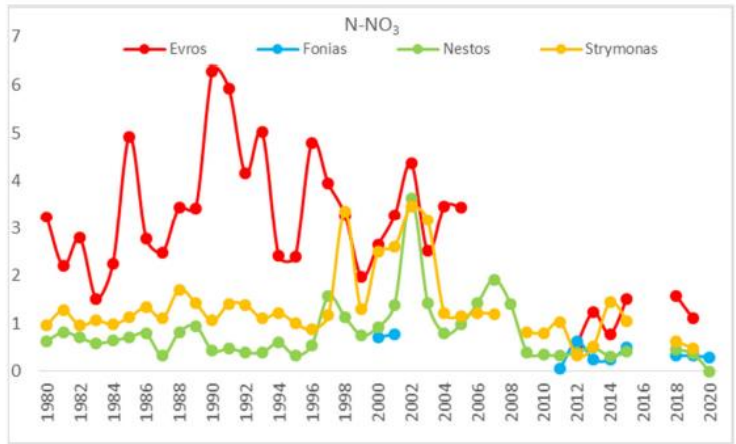
Επιπλέον, όταν η περίσσεια αζώτου εισέρχεται στην ατμόσφαιρα (όπως συμβαίνει συχνά όταν το λίπασμα εφαρμόζεται σε υψηλούς όγκους), μπορεί να γίνει οξείδιο του αζώτου, ένα ισχυρό αέριο θερμοκηπίου ή οξείδιο του αζώτου, το οποίο συμβάλλει στην αιθαλομίχλη. Υψηλή επιφανειακή απορροή από λεκάνες με έντονη αγροτική δραστηριότητα έχει ως αποτέλεσμα να μεταφέρονται υψηλά φορτία διαλυτού ανόργανου αζώτου στα νερά των ποταμών και στη συνέχεια δια μέσου αυτών στο παράκτιο περιβάλλον. Αντίθετα τα φορτία φωσφόρου στους ποταμούς στην Ελλάδα έχει παρατηρηθεί ότι είναι υψηλά κατά τους θερινούς μήνες και αυτό αποδίδεται σε φαινόμενα αραίωσης (dilution effect).

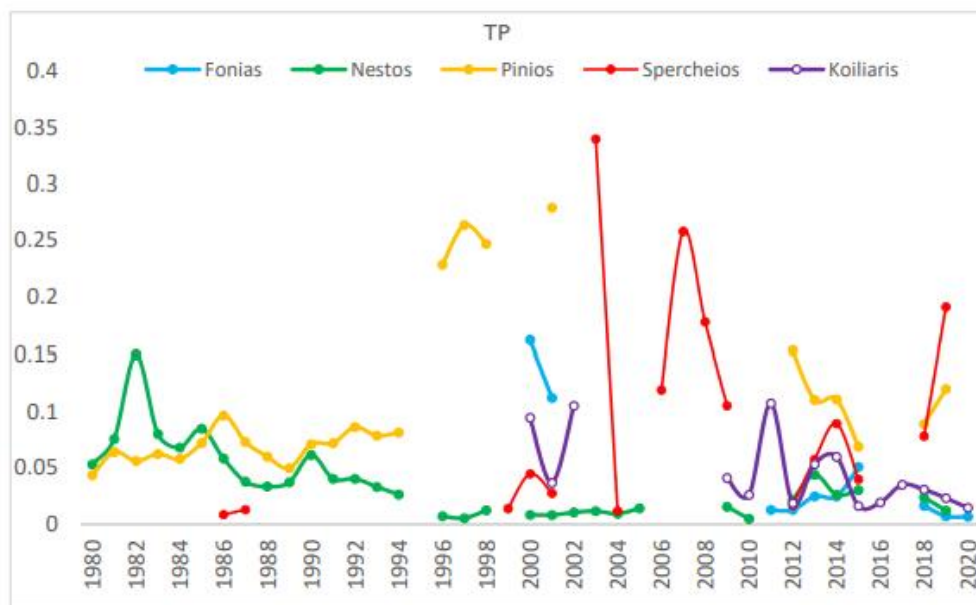
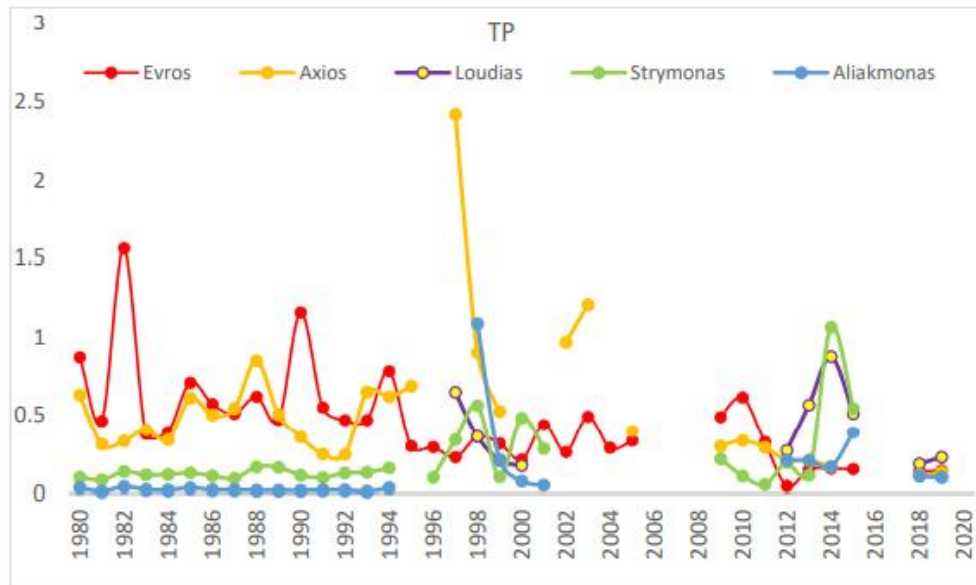
Ως προς τα νιτρικά, η συγκέντρωση των φυσικών υδάτινων μαζών που δεν επηρεάζονται από την ρύπανση είναι χαμηλότερη από 10 mg/l. Οι τιμές των νιτρικών που αναφέρονται ως τοξικές είναι μεγαλύτερες από 90mg/l και εκφράζονται ως NO_3 . Το

κρίσιμο εύρος συγκεντρώσεων κυμαίνεται από 10-20mg/1 εκφραζόμενο ως $\text{N}\cdot\text{NO}_3$ ή 45-90mg/1 εκφραζόμενες ως NO_3 , Τα Διεθνή Πρότυπα Ποιότητας για το πόσιμο νερό είναι 45 mg/1 και τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα για το πόσιμο νερό 50 mg/1 ως NO_3 . Συγκεντρώσεις νιτρικών πάνω από 1.3 mg/1 σε μια λίμνη δημιουργεί ευτροφισμό στα ύδατα της λίμνης.

4.2.2 Ρύπανση από θρεπτικά στα ποτάμια της Ελλάδας

Στην Ελλάδα τις προηγούμενες δεκαετίες τέθηκε σε προτεραιότητα η οικονομική ανάπτυξη χωρίς την ταυτόχρονη προστασία του περιβάλλοντος. Εθνικά προγράμματα υδρολογικά προγράμματα του ύδατος National hydrological monitoring programs started in the 19600 s, connected to hydropower development (Public Power Corporation, PPC), and hydrochemical ones in the 19700 s, connected to agricultural development. Η Κοινοτική Οδηγία για τα νερά ήταν σαθμός και έθεσε το πλαίσιο εθνικής παρακολούθησης των επιφανειακών υδάτων στη χώρα μας, ώστε να αποτυπωθεί η ποιότητα τους και στην συνέχεια να εκπονηθούν τα σχέδια διαχείρισης σε επίπεδο λεκάνης απορροής.





Εικόνα 4.2. Ετήσια διακόμανση μιας μεγάλης σειράς δεδομένων θρεπτικών TP και νιτρικών κατά την περίοδο 1980–2020 (Skoulikidis et al, 2021)

Οι περισσότεροι ποταμοί παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις θρεπτικών στο 2000. Κατά την διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας όλοι οι ποταμοί χαμηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών από ότι σε προηγούμενες δεκαετίες. Εξάίρεση ο Κηφισός. Οι διασυνοριακοί ποταμοί, που εισέρχονται στη Ελλάδα έδειξαν υψηλές συγκεντρώσεις TP κατά την διάρκεια τέλη δεκαετίας 1980 με τέλη δεκαετίας 1990. Οι ποταμοί που κινούνται αποκλειστικά στον Ελλαδικό χώρο έφθασαν μέγιστες συγκεντρώσεις TP ανάμεσα στα τέλη 1990 και νωρίς στα 2000.

4.3 Φυτοφάρμακα

Οι αγρότες χρησιμοποιούν τακτικά φυτοφάρμακα ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, τρωκτικοκτόνα και μυκητοκτόνα, οι οποίες είναι τοξικές χημικές ουσίες, για να αποφύγουν τυχόν ανεπιθύμητα ζιζάνια, έντομα, τρωκτικά και μύκητες. Όλα αυτά μπορούν να προκαλέσουν πολλές χρόνιες ασθένειες όπως ενδοκρινικές (ορμόνες), νευρολογικές διαταραχές και καρκίνο. Λόγω των λιγότερο αναπτυσσόμενων σωμάτων τους, τα παιδιά είναι ιδιαίτερα ευάλωτα στην έκθεση σε τέτοιες ουσίες και αντιμετωπίζουν τις χειρότερες επιπτώσεις στην υγεία τους.

Μερικά από τα πιο τοξικά φυτοφάρμακα, όπως το chlorpyrifos, έχουν συνδεθεί με καθυστερήσεις στην ανάπτυξη, χαμηλότερα IQ και μαθησιακές δυσκολίες. Ποιο επικινδύνα φυτοφάρμακα περιλαμβάνονται dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE), parathion, malathion, chlordane και atrazine (βιβλιογραφία).

Αν και τα φυτοφάρμακα είναι ευεργετικά για τον έλεγχο των παρασίτων, η ανεξέλεγκτη χρήση προκαλεί κίνδυνο για τη δημόσια υγεία, καθώς και για το περιβάλλον. Ο κίνδυνος εξαρτάται από την ευαισθησία των οργανισμών, αλλά και την τοξικότητα του συγκεκριμένου φυτοφαρμάκου. Ο λιπόφιλος χαρακτήρας και η βιοσυσώρευση αποτελούν τις κυριότερες αιτίες του κινδύνου που δημιουργούν για τους οργανισμούς. Η συνεχής χρήση έχει ως αποτέλεσμα την εύρεση συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων στο έδαφος και τα νερά από όπου εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα.

Παρά τις απαγορεύσεις κάποια από τα παραμένοντα και μη αποικοδομήσιμα φυτοφαρμάκα, όπως τα οργανοχλωριωμένα, είναι ακόμα σε χρήση σε πολλές χώρες.

Οι κύριες πηγές ρύπανσης προκύπτουν από την άμεση εφαρμογή τους στην σοδειά, τυχαίες διαρροές κατά τη μεταφορά και κατασκευή τους, ανεξέλεγκτη διάθεση στο περιβάλλον των χρησιμοποιημένων συσκευασιών που περιέχουν υπολείμματα των φυτοφαρμάκων, καθώς και απόβλητα κατά την καταπολέμηση των εκτοπαρασίτων στην κτηνοτροφία βοοειδών.

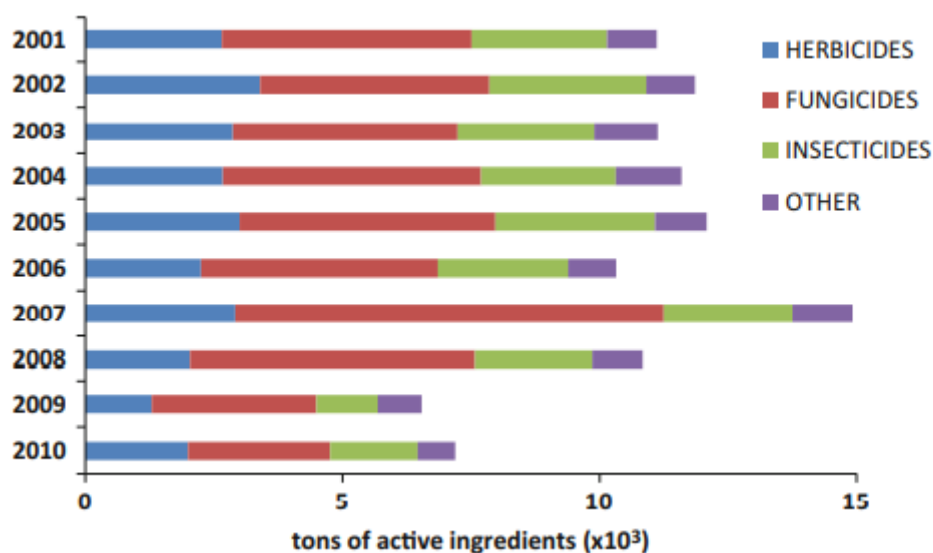
Ανάλογα με τον στόχο τους διακρίνονται στις ακόλουθες τάξεις:

Πίνακας 4.1. Ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων σύμφωνα με τον στόχο τους.

Φυτοφάρμακο	Στόχος
Αλγκικοκτόνα	Άλγη
Πτηνοκτόνα	Πουλιά

Βακτηριοκτόνα	Βακτήρια
Μυκητοκτόνα	Μύκητες
Εντομοκτόνα	Έντομα
Μυτοκτόνα ή ακαρεοκτόνα	Ακάρεα
Μαλακιοκτόνα	Σαλιγκάρια
Νηματοκτόνα	Νηματώδεις
Τρωκτικοκτόνα	Τρωκτικά
Ιοκτόνα	Ιοί

Στην **εικόνα 4.3** αναφέρονται οι τάξεις φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιήθηκαν στην Ελλάδα κατά τα έτη 2001-2010 και η αντίστοιχη ποσότητα αυτών.

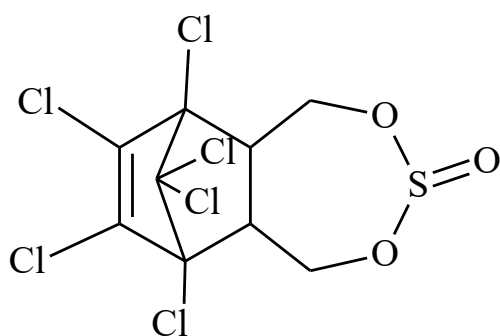


Εικόνα 4.3. Κατανάλωση ειδών φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα κατά την χρονική περίοδο 2001-2010 (Skoulikidis et al, 2018)

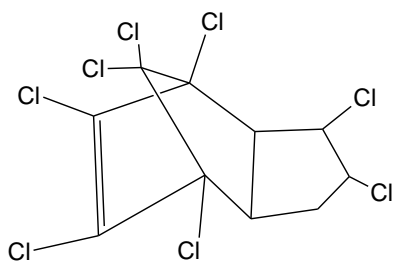
Στα δυσμενή αποτελέσματα της χρήσης των αγροχημικών και της ελευθέρωσης τους στο περιβάλλον συμπεριλαμβάνεται η μείωση της βιοποικιλότητας και η μείωση των πληθυσμών των εντόμων επικονιαστών, η απειλή έναντι των ειδών που κινδυνεύουν και η καταστροφή βιοτόπων για τα πουλιά. Οι πληθυσμοί των εντόμων, όπως η εμβληματική πεταλούδα μονάρχης και οι εγγενείς μέλισσες, όπως η σκουριασμένη μαμπού μέλισσα, έχουν πέσει κατακόρυφα τις τελευταίες δεκαετίες, εν μέρει λόγω αυτών των τοξινών που είναι πανταχού παρούσες (Valavanidis and Vlachogianni, 2015).

4.3.1 Ανίχνευση Φυτοφαρμάκων στο Υδάτινο Περιβάλλον της Ελλάδας

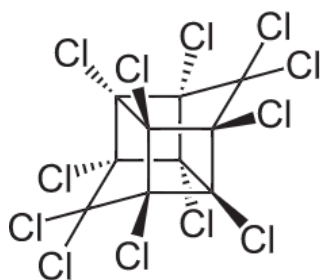
Παρατηρήθηκαν εποχιακές διακυμάνσεις στις ανιχνευόμενες συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων σε ποτάμια και λίμνες της Βόρειας Ελλάδας (Σεπτέμβριος 1999–Φεβρουάριος 2001). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν λίγο μετά από τις πρώτες επιφανειακές απορροές μετά από την χρήση των φυτοφαρμάκων σε παρακείμενες αγροτικές εκτάσεις. (Lambropoulou et al, 2015).



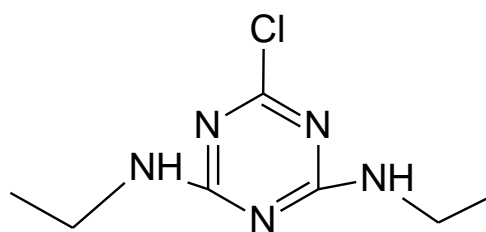
endosulfan



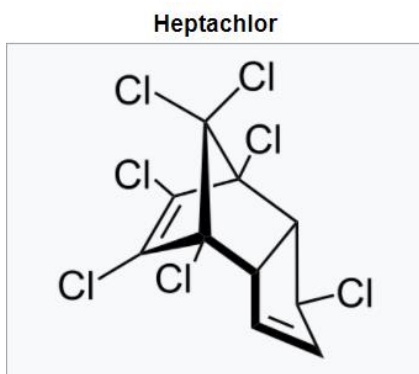
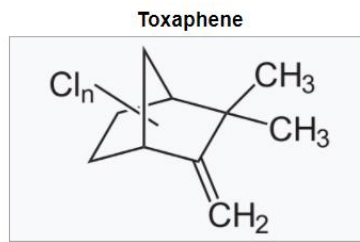
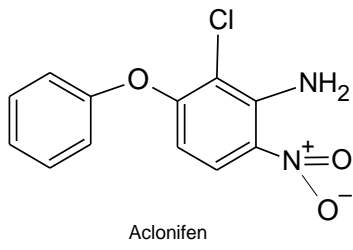
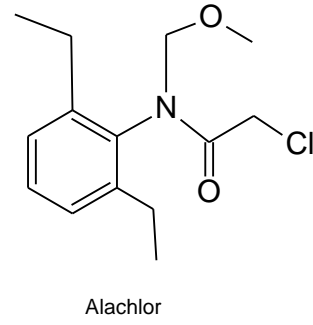
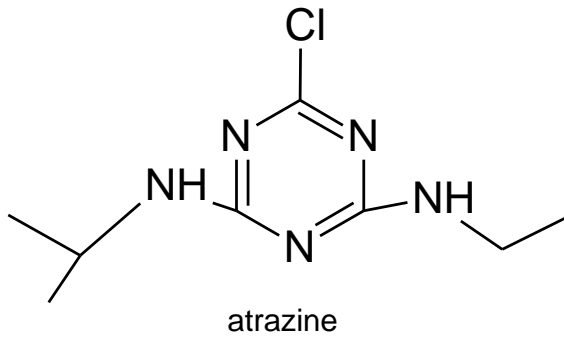
chlordane



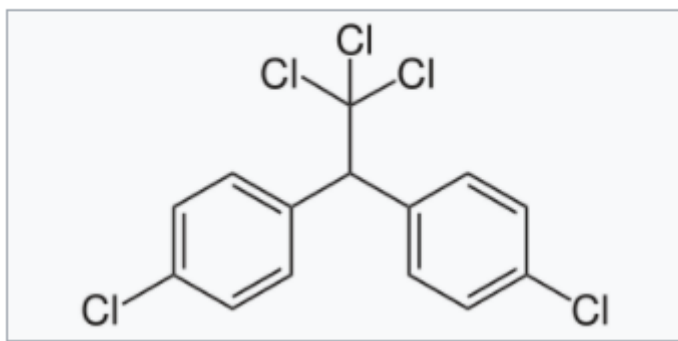
Mirex

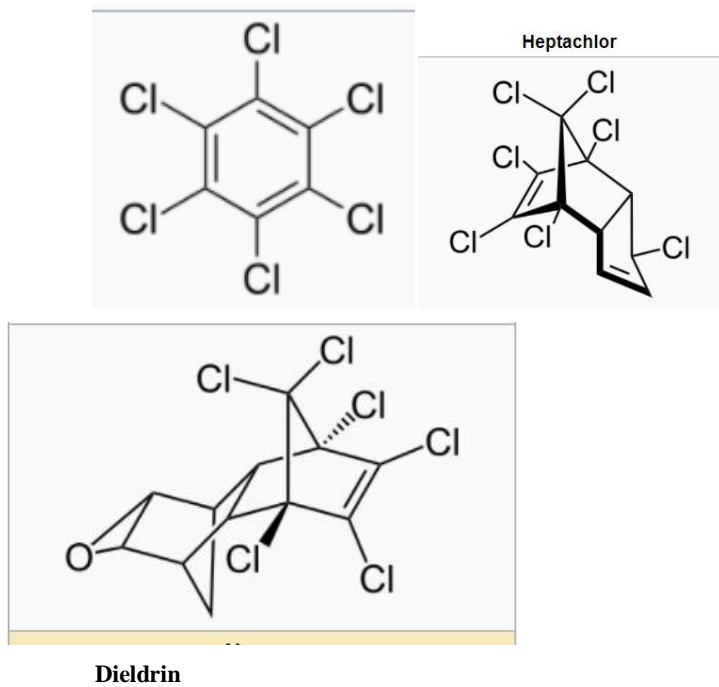


simazine



DDT





Dieldrin

Εικόνα 4.4. Δομές διαδεδομένων προς χρήση οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων

Στις περισσότερες μελετώμενες περιπτώσεις μετρήθηκε αύξηση των συγκεντρώσεων των νερών των ποταμών προς τις εκβολές αποτυπώνοντας έντονη επίδραση από αγροτικές καλλιέργειες στην παραποτάμια ζώνη. Η διασυνοριακή ρύπανση ήταν προφανής λόγω της ανίχνευσης μη εγκεκριμένων φυτοφαρμάκων κυρίως στα ανάντη των ποταμών (Papadakis et al, 2015).

Γενικά τα φυτοφάρμακα που απαντώνται πιο συχνά στους ποταμούς της Ελλάδας είναι αυτά που χρησιμοποιούνται ευρέως στην γεωργία. Τα χαρακτηριστικά τους είναι χαμηλότερες τιμές του συντελεστή κατανομής K_{oc} και παρουσιάζουν μέτριο ή υψηλό χρόνο παραμονής στο περιβάλλον. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα ανιχνεύθηκαν κυρίως κατά την περίοδο 1985–2005.

Ανάμεσα σε αυτά είναι Amongthem, δίχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο (DichloroDiphenylTrichloroethane, DDT ισομερή και μεταβολίτες, ισομερή κυκλοεξανίου (hexachlorocyclohexane, HCH), endosulfan, aldrin, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor, mirex, εξαχλωροβενζένια (hexachlorobenzeneHCB), toxapheneandmethoxychlor κατατάσσονται στους παραμένοντες οργανικούς ρύπους (POPs). Η χρήση των οργανοχλωριωμένων έχει απαγορευθεί από ατ μέσα της δεκαετίας του 70 αλλά για το lindaneandendosulfan η απαγόρευση επήλθε από το 2002. Θεωρούνται παραμένοντες ρύποι και οι χρόνοι ημίσειας ζωής τους στο περιβάλλον κυμαίνονται από μήνες σε έτη και

κάποιες φορές δεκαετίες. Η σταθερότητα τους οφείλεται στον πολύ ισχυρό δεσμό C-Cl που ανθίστανται στην υδρόλυση. Επομένως τα υψηλά αλογονωμένα παράγωγα είναι πιο ανθεκτικά στην αποδόμηση.

Οι συγκεντρώσεις των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων ήταν γενικά πολύ χαμηλές, με τις υψηλότερες να σημειώνονται για τα ισομερή του κυκλοεξανίου (γ -HCH, 4.13 ng/L στον Αξιό ποταμό) και a, b-endosulfan (1.74 ng/L στον Αλιάκμονα) ιδιαίτερα σε ποτάμια από τη Β. Ελλάδα.

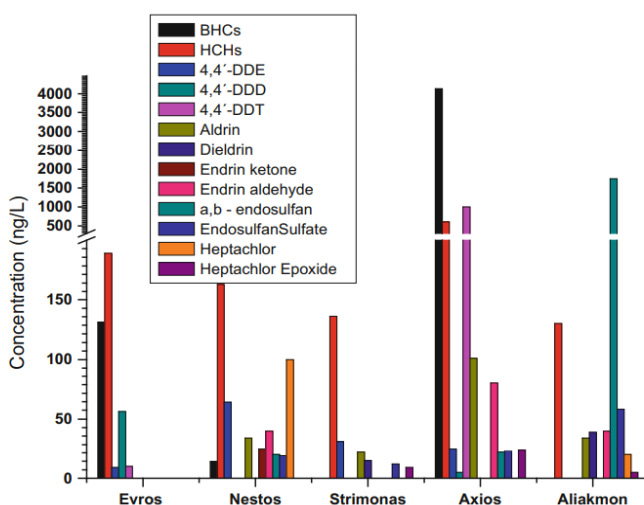


Fig. 5 Maximum concentration levels of organochlorine pesticides in various Greek rivers during the sampling period 1985–2005

Εικόνα 4. 5. Μέγιστες συγκεντρώσεις οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων σε ποταμούς της Ελλάδας την χρονική περίοδο 1985-2005.

Για τους διασυνοριακούς ποταμούς οι υψηλότερες τιμές σημειώθηκαν στα σύνορα, δείχνοντας πιθανή μεταφορά από τις γειτονικές χώρες. Ειδικότερα η παρουσία του lindane (γ -HCH) σε όλα τα δείγματα προς ανάλυση (100%) στον ποταμό Αξιό σε θέσεις δειγματοληψίας στην είσοδο του ποταμού στα ελληνικά σύνορα δείχνει ότι η διασυνοριακή ρύπανση είναι η κύρια αιτία της ύπαρξης του ρύπου στον ποταμό. Επιπρόσθετα μέσω της ξηρή και υγρή εναπόθεση το lindane διαδόθηκε στα επιφανειακά νερά στην Ελλάδα από τις γειτονικές χώρες.

Όσον αφορά τα ζιζανιοκτόνα, τα μέλη της οικογένειας των τριαζινών, atrazineandsimazine, και τα chloroacetanilides, metolachlorandalachlor είναι τα πιο συχνά προσδιορισθέντα στα επιφανειακά νερά Αυτό συμφωνεί με την διαδεδομένη και συχνή

χρήση τους τις φυσικοχημικές του ιδιότητες που τα καθιστούν μη αποικοδομήσιμα και την υψηλή τους διαλυτότητα στο νερό.

Παρόμοια με τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τριαζινών ανιχνεύτηκαν σε ποτάμια στην Βόρεια Ελλάδα. (e.g. Loudias River, alachlor 9.30 ng/L, atrazine 5.90 ng/L; Axios River, alachlor 5.50 ng/L; Aliakmon River, prometryne, 6.10 ng/L, alachlor 5.50 ng/L). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις οργανοφωσφορικών εντομοκτονων στα ελληνικά ποτάμια κατά την περίοδο 1985–2005 ήταν οι ακόλουθες: (ποταμός Λουδίας, alachlor 9.30 ng/L, atrazine 5.90 ng/L; Αξιός ποταμός, alachlor 5.50 ng/L; Αλιάκμονας, prometryne, 6.10 ng/L, alachlor 5.50 ng/L). Επίσης, ανιχνεύθηκαν τα ακόλουθα κατά σειρά ελαττούμενης συγκέντρωσης trifluralin, molinate, prometryne and propanil. Molinate και propanil ανιχνεύτηκαν κυρίως στις λεκάνες απορροής του Αξιού, του Λουδία και του Αλιάκμονα, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως περιοχές με καλλιέργειες ρυζιού (Labropoulou et al, 2018).

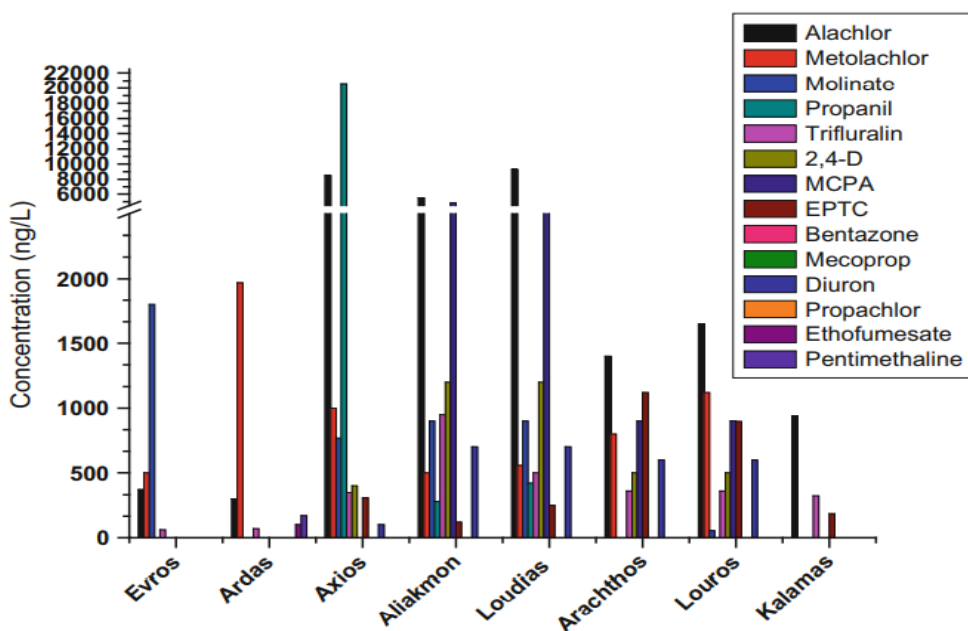


Fig. 7 Maximum concentration levels of other herbicides in various Greek rivers during the sampling period 1985–2005

Εικόνα 4.6. Μέγιστες συγκεντρώσεις ζιζανιοκτόνων σε ποτάμια κατά την περίοδο 1985-2005.

Ιδιαίτερα στην υδρολογική λεκάνη του Αξιού ποταμού αρκετά άλλα φυτοφάρμακα ανιχνεύτηκαν σε ίχνη ή σε χαμηλές συγκεντρώσεις (2%), όπως e. ethofumesate, bromopropylate, desmetryne, mevinphos, furalaxyl, cyanofos, cycloate,

carbophenothionethyl, terbumeton, atraton, coumaphos, napropamide, fluometuron, carbosulfan, methidathion, pirimiphosmethylandcispermethrin την χρονική περίοδο 1993–1994 και 1997–1998. Η ανίχνευσή τους είναι σύμφωνη με την εντατική χρήση τους σε καλλιέργειες όπως βαμβακιού, σιτηρών, ρυζιού, φρούτων, καπνού και ανθέων.

Η παρουσία εντομοκτόνων διερευνήθηκε στα ποτάμια στην Ελλάδα. Diazinon, methylparathion και parathion ήταν τα πιο συνήθη ευρήματα, ακολουθούμενα από fenthion, carbofuranandmalathion. Στον ποταμό Ευρώτα ανιχνεύθηκαν οργανοφωσφορικά αν και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα ζιζανιοκτόνα. Στην περίπτωση των μυκητοκτόνων οι μελέτες έδειξαν σποραδικές απορροές αυτών σε νερά ποταμών Το captan ανιχνεύθηκε στο Λουδία και έτσι, τα κατάλοιπα αυτών των ενώσεων δεν καταγράφηκαν στις πιο πρόσφατες μελέτες.

Στην περίπτωση των μυκητοκτόνων τα αποτελέσματα από τις αναφερόμενες μελέτες δείχνουν σποραδική απορροή ορισμένων μυκητοκτόνων (captan, folpet) στα παρακείμενα υδάτινα σώματα του ποταμού. Μόνο το captan παρακολούθηθηκε στους ποταμούς Λουδία (μέγιστη συγκέντρωση, 24 ng/L) και Αξιώ (μέγιστη συγκέντρωση, 40 ng/L) και folpet (μέγιστη συγκέντρωση, 50 ng/L) στον ποταμό Λουδία σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτές οι επεισοδιακές εμφανίσεις μυκητοκτόνων σχετίζονται με την εποχιακή εφαρμογή τους στην Ελλάδα. Τα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία δείχνουν ότι τα υπολείμματα μυκητοκτόνων κατά την περίοδο 1985-2005 δεν απειλούσαν γενικά μόλυνση του γλυκού νερού και των εκβολών του περιβάλλοντος πιθανώς λόγω της χαμηλής επιμονής τους.

Όπως αποκαλύφθηκε από τις αντίστοιχες μελέτες, οι συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων στα νερά των ποταμών ήταν υψηλότερες κατά την περίοδο της πιο έντονης εφαρμογής τους την άνοιξη και το καλοκαίρι (Μάιος - Αύγουστος). Η παρουσία τους σε αυτές τις χρονικές περιόδους συνδέθηκε επίσης με την υψηλή απορροή των επιφανειών τους και τους χαμηλότερους ρυθμούς ροής των ποταμών. Τα επίπεδα συγκέντρωσης εξαρτώνται, επίσης, από διάφορες παραμέτρους όπως η υποβάθμιση, η αραίωση και οι μετεωρολογικές συνθήκες, κυρίως οι βροχοπτώσεις.

Για παράδειγμα, χαμηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν κατά τη χειμερινή περίοδο λόγω αυξημένων βροχοπτώσεων και εκτεταμένης διάσπασης φυτοφαρμάκων μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα από την επισκόπηση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στους ελληνικούς ποταμούς: εμφάνιση και εφαρμογή στα μέσα της άνοιξης έως τις αρχές του καλοκαιριού. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις, μια χαμηλότερη κορυφή

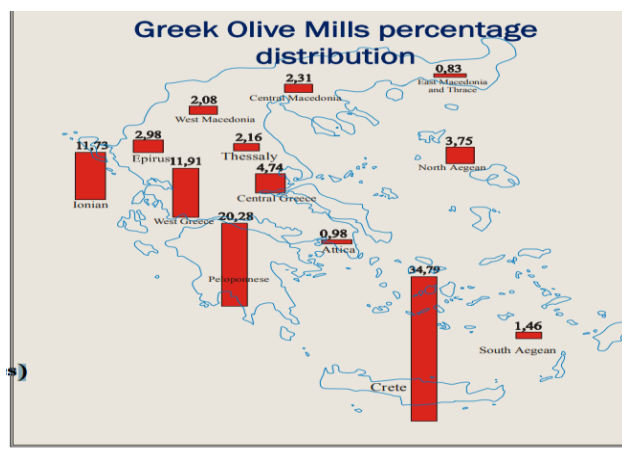
ανιχνεύεται στα τέλη Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου λόγω των πρώτων βροχοπτώσεων μετά την ξηρή καλοκαιρινή περίοδο που προκαλεί εισροές απορροής στα κύρια σώματα του ποταμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αγροτικά Βιομηχανικά Απόβλητα

5.1 Απόβλητα Ελαιοτριβείου

Αν και δεν επιτρέπεται η διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου σε υδάτινα συστήματα εκτιμάται ότι κάθε χρόνο 1,5 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων διατίθενται σε ποτάμια, ρέματα και λίμνες ακόμη και στη θάλασσα. Η συνήθης κατεργασία των αποβλήτων στην Ελλάδα περιλαμβάνει εξουδετέρωση με ασβεστόλιθο και διάθεση σε λεκάνες εξάτμισης (Karellakis et al, 2006). Η ανεπεξέργαστη διάθεση των αποβλήτων επιφέρει σημαντική περιβαλλοντική καταστροφή και υποβάθμιση της ποιότητας των εδαφών, του υπόγειου νερού και του επιφανειακού νερού με σοβαρό κίνδυνο για τους υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς. Η χρήση OMW απευθείας για τις καλλιέργειες δεν συνίσταται επειδή μπορεί να επιφέρει περισσότερο βλάβη από όφελος στην γονιμότητα των εδαφών (Hamdi, 1993).

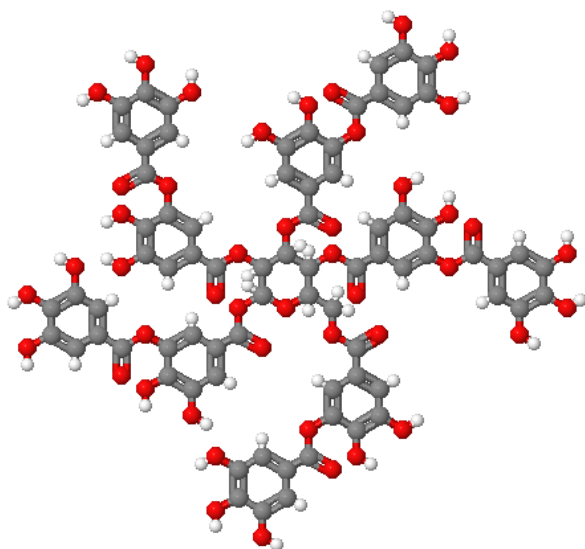
Η ετήσια παραγωγή αποβλήτων ελαιοτριβείων εκτιμάται από 7 έως και 30 εκατομμύρια m^3 . Αν και η ποσότητα που παράγεται είναι πολύ μικρότερη από τα οικιακά απόβλητα η παραγωγή τους είναι εποχιακή και παρουσιάζουν μια ιδιαίτερη χημική σύσταση η οποία σε συνδυασμό με την διάθεση τους στο περιβάλλον τα καθιστά ιδιαίτερος τοξικά (Tsagaraki et al, 2000).



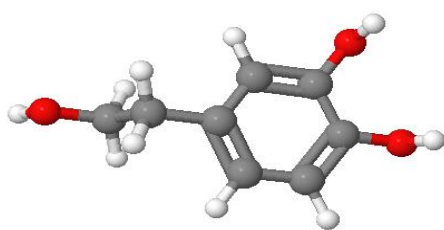
Εικόνα 5.1. Κατανομή των ελαιοτριβείων στον Ελλαδικό χώρο.

Εκτιμάται ότι στην Ελλάδα υπάρχουν 2500 -3000 ελαιοτριβεία. Στην πλειοψηφία τους είναι μικρές επιχειρήσεις που δεν μπορούν να διαθέσουν το κόστος για την απορρύπανση των βαριά ρυπασμένων αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

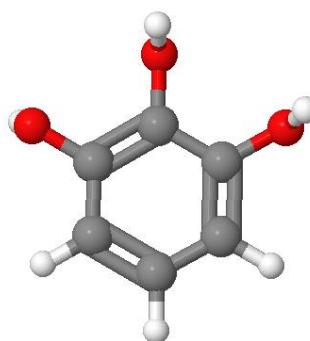
Τα απόβλητα ελαιοτριβείου διατίθενται ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα σε ρέματα και χειμάρρους (Kapellakis et al, 2006). Η πιο σοβαρή επίδραση είναι ο μαύρος χρωματισμός ο οποίος αποδίδεται στην οξείδωση και τον πολυμερισμό των περιεχόμενων ταννινών που δίνουν μαύρου χρώματος πολυφαινόλες. Το κύριο πρόβλημα στην επεξεργασία είναι ότι τα μονομερή ταννίνης και οι απλές οργανικές φαινόλες προκαλούν τοξικότητα στα μεθανογενή βακτήρια που δρουν κατά την αναερόβια επεξεργασία των αποβλήτων. Η συγκέντρωση των ταννινών που προκαλούν 50% αναστολή στα μεθανογενή βακτήρια είναι 350 mg/l (Field, 1989).



Jmol



Jmol



Jmol

Εικόνα 5.2. Α. Τύπος ταννίνης, Β. Υδροξυτυροσόλη Γ. πυρογαλλόλη, μονομέρες ταννίνης

Όσον αφορά την χημική σύνθεση τα απόβλητα (υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, ΥΑΕ) παρουσιάζουν:

- Έντονη οσμή

- Υψηλό ποσοστό οργανικού φορτίου (τιμές COD μέχρι 220 g=L) και λόγω COD/BOD5 να κυμαίνεται μεταξύ 2.5 και 5 (δύσκολα αποικοδομήσιμο)

- pH μεταξύ 3 και 5.9.

- Υψηλό φορτίο πολυφαινολών μέγιστο το 80 g/L) οι οποίες δεν αποικοδομούνται και είναι τοξικές στους μικροοργανισμούς

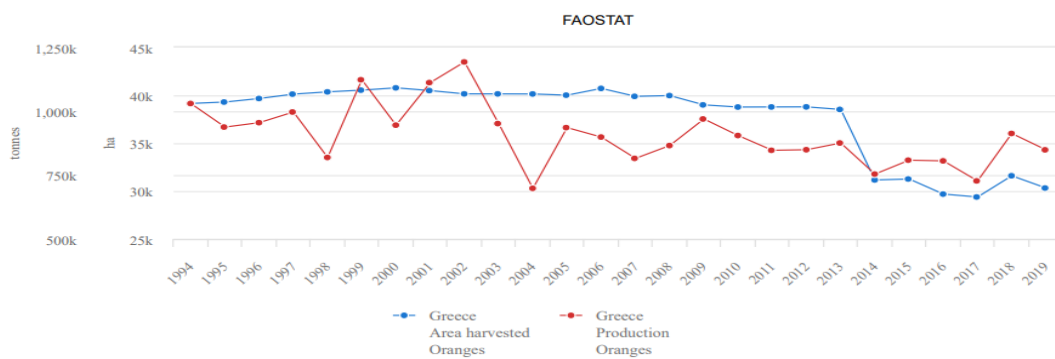
- Μεγάλη ποσότητα στερεών αποβλήτων

Η σύσταση του ΥΑΕ είναι 83–94% νερό, 4–16% οργανικού φορτίου και 0.4–2.5% ανόργανα άλατα, κατά βάρος. Το οργανικό φορτίο 2–15% αποτελείται κυρίως από φαινολικά συστατικά με μέση συγκέντρωση 3–10 g/l (Ozgunetal, 2016).

Τα ΥΑΕ περιέχουν σημαντικές ποσότητες αναγωγικών σακχάρων, υψηλές ποσότητες φωσφόρου και φαινόλες που έχουν τοξική επίδραση σε κάποιους οργανισμούς. Κάποιοι οργανισμοί που μεταβολίζουν σάκχαρα αναπτύσσονται πιο γρήγορα σε σχέση με άλλους μικροοργανισμούς. Η υψηλή συγκέντρωση φωσφόρου των αποβλήτων προκαλεί ανάπτυξη των αλγών και ευτροφισμό στους υδάτινους αποδέκτες. (Özlem et al, 2016)

5.2 Απόβλητα βιομηχανίας χυμού πορτοκαλιών

Η παραγωγή χυμών εσπεριδοειδών παράγει περίπου κατά 70% απόβλητα εκ των οποίων 75-80% στερεό και 20-25% υγρό. Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από φλούδα και πολτό, ενώ τα υγρά προέρχονται από την έκπλυση των φρούτων και τα παραπροϊόντα..

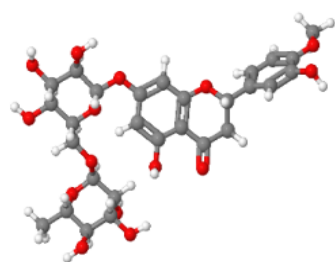


Εικόνα 5.3. Διακύμανση και Συσχετισμός παραγωγής και συγκομιδής πορτοκαλιών στην Ελλάδα
Εκτιμάται ότι ένας τόνος πορτοκαλιών παράγει 1,5 εκατομμύρια λίτρα υγρών αποβλήτων.

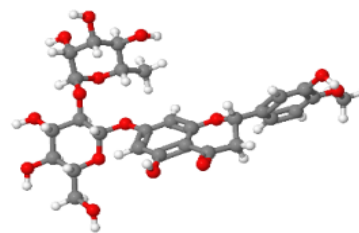
Τα περισσότερα εργοστάσια παραγωγής χυμών διαθέτουν βιολογικό καθαρισμό. Τα στερεά απόβλητα κατευθύνονται στους χώρους υγειονομικής ταφής. Παρά ταύτα, παρατηρείται συχνά η απόρριψη των αποβλήτων σε παράνομους χώρους εναπόθεσης.

απορριμμάτων όπως και η παράνομη διάθεση στερεών αποβλήτων σε ρέματα και ποτάμια μετά την ανάμειξη των αποβλήτων (Karaouzas, 2011).

Τα υγρά απόβλητα που δημιουργούνται από την παραγωγή χυμού πορτοκαλιών έχουν υψηλό οργανικό φορτίο (BOD: 20–1,400 mg/l, COD: 100–2,000 mg/l) και μπορεί να είναι τοξικό λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οργανικού φορτίου συμπεριλαμβανομένων αιθέριων ελαίων τερπενίων και φλαβονοειδών.



Εσπεριδίνη, Hesperidin



Νεοεσπεριδίνη, Neoesperidin

Εικόνα 5.4. Φλαβονόνες που περιέχονται στο χυμό και στον πολτό των πορτοκαλιών

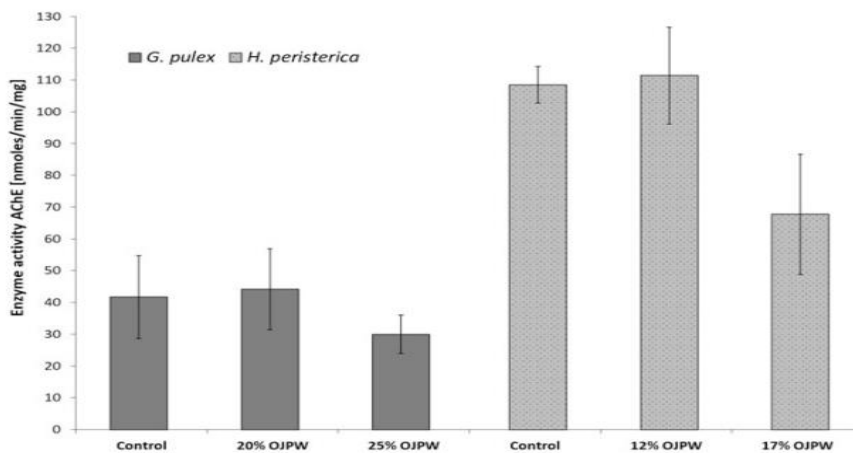
Μέχρι σήμερα, υπάρχει μόνο μία μελέτη διαθέσιμη που τεκμηριώνει την τοξικότητα του OJPW σε υδρόβιους οργανισμούς (Karaouzas, 2011). Σε αυτή τη μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν δύο δοκιμαστικοί οργανισμοί για τον έλεγχο της οξείας τοξικότητας των λυμάτων: *Gammaruspulex* και *Hydropsycheperisterica*. Η θνησιμότητα για το 50% του πληθυσμού amphipod *G. pulex* εμφανίστηκε σε συγκέντρωση αραίωσης λυμάτων 25,26% και 17,16% για το *H. peristerica*. Το τελευταίο έδειξε ότι είναι πιο ευαίσθητο στην τοξικότητα των αποβλήτων από την Παρασκευή των χυμών (Orange Juice Processing Waste, OJPW) από το *G. pulex*.

Με βάση το σύστημα ταξινόμησης κινδύνου πέντε κατηγοριών που χρησιμοποιείται για λύματα που απορρίπτονται στο υδάτινο περιβάλλον (Persoone, 2003), το OJPW ανήκει στην κατηγορία III (οξεία τοξικότητα). Οι επιδράσεις του OJPW αξιολογήθηκαν επίσης στο μοριακό επίπεδο των δύο δοκιμαστικών ειδών με την αξιολόγηση των αλλαγών στις ενζυμικές τους AChE και GST (Karaouzas, 2011). Το OJPW προκάλεσε τη μείωση του AChE του *G. pulex* μετά από 24 ώρες έκθεσης (Εικ. 7).

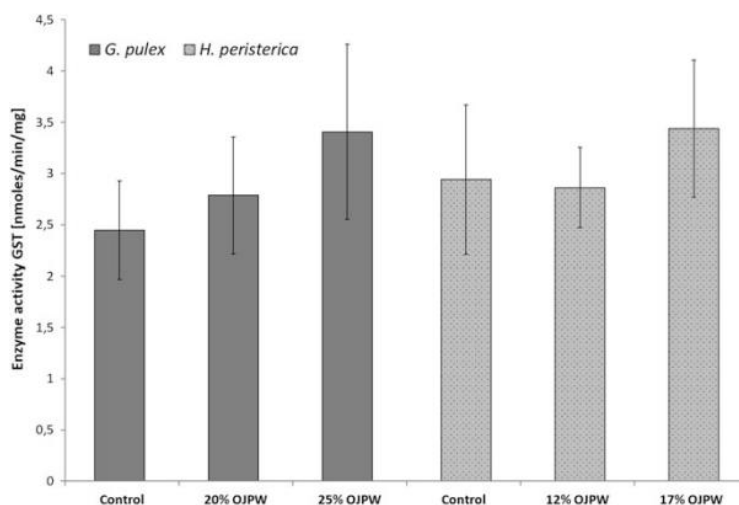
Σε αντίθεση με τη δραστηριότητα του AChE, η δραστηριότητα GST του *G. pulex* αυξήθηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις της εκροής (Εικ. 8). Οι ίδιες αλλαγές

παρατηρήθηκαν επίσης στις ενζυματικές δράσεις του *H. peristerica* μετά από 24 ώρες έκθεσης. Η συγκέντρωση AChE μειώθηκε σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις OJPW (Εικ. 7), ενώ η δραστηριότητα του GST αυξήθηκε σε συνδυασμό με υψηλότερες συγκεντρώσεις λυμάτων (Εικ. 8).

Όπως και στην περίπτωση των ελαιοτριβείων, τα απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας χυμού εσπεριδοειδών μπορούν να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα γλυκού νερού. Δύο ρέματα της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα δέχονται ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα λύματα από δύο εργοστάσια επεξεργασίας χυμού πορτοκαλιού για πολλές δεκαετίες.



Εικόνα 5.5. Οι δραστηριότητες AChE των *G. pulex* (αριστερά) και *H. peristerica* (δεξιά) εκτίθενται σε λύματα επεξεργασίας χυμού πορτοκαλιού για 24 ώρες. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως η μέση τιμή SD ανά δείγματα συγκέντρωσης λυμάτων.



Εικόνα 5.6. Οι δραστηριότητες GST των *G. pulex* (αριστερά) και *H. peristerica* (δεξιά) εκτίθενται σε λύματα επεξεργασίας χυμού πορτοκαλιού για 24 ώρες. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως η μέση τιμή SD ανά δείγματα συγκέντρωσης λυμάτων.

Η παρακολούθηση και η αξιολόγηση της οικολογικής ποιότητας που πραγματοποιήθηκε σε αυτά τα δύο ρεύματα αποκάλυψαν σημαντική απώλεια της βενθικής πανίδας, καθώς σε σχεδόν όλους τους μήνες παρακολούθησης, βρέθηκαν μόνο λίγα άτομα των οικογενειών των Διτεράνων Chironomidae και Simuliidae (Karaouzas, 2011).

Το ρέμα Τυφλό που ρέει μέσω του οικισμού Ριβιότισσα στα προάστια της Σπάρτης εκπροσωπήθηκε αποκλειστικά από τον *Chironomus plumosus-gr* με πολύ περιορισμένη αφθονία (συνήθως 1-3 άτομα / 1,25 m²). Ακόμη και μήνες μετά το τέλος της περιόδου απόρριψης λυμάτων δεν παρατηρήθηκε ανάκαμψη στη σύνθεση της βενθικής πανίδας, ενώ η οικολογική κατάσταση του ρέματος παρέμεινε κακή καθ' όλη την περίοδο παρακολούθησης.

Στο ρέμα Μυλοπόταμος στον οικισμό της Αγίας Κυριακής (3 χλμ νότια της Σπάρτης) η κατάσταση ήταν ίδια με το ρέμα Τύφλο, εκτός από μια έκρηξη του *Chironomus plumosus-gr* και Tubificidae αφθονία σκουληκιών μετά το τέλος της περιόδου απόρριψης λυμάτων (Karaouzas, 2011).

5.3 Κτηνοτροφικά απόβλητα

Αν και η κτηνοτροφία είναι από τις κύριες βιομηχανίες στην Ελλάδα οι επιπτώσεις της στα οικοσυστήματα δεν έχουν καταγραφεί πλήρως. Τα Ηνωμένα Έθνη έχουν

διακηρύξει ότι οι κτηνοτροφικές μονάδες είναι αυτές που προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Φαινόμενα έλλειψης οξυγόνου έχουν παρατηρηθεί στην ποτάμια στην Ελλάδα αλλά και στα υπόγεια ύδατα στα οποία εκρέουν απόβλητα σφαγείων. Το αίμα ένας από τους κύριους ρύπους στα απόβλητα σφαγείων παρουσιάζει χημική απαίτηση σε οξυγόνο COD περίπου 375 g. Επίσης περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων αιωρούμενου υλικού λίπη φτερά, έλαια, κοπριά, σάρκα και περίσσεια τροφών.

Επιπλέον παράγονται μεγάλες ποσότητες κοπριάς οι οποίες παρασέρνονται με τα νερά της βροχής και διαφεύγουν στα υπόγεια ύδατα. Η κοπριά είναι πλούσια σε άζωτο, φωσφόρο και αμμωνία. Όταν μεγάλες ποσότητες από τα συστατικά αυτά φθάνουν στα επιφανειακά ύδατα προκαλούν ευτροφισμό. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε θρεπτικά συστατικά στα νερά του Λούρου συνδέεται με τις εκροές του Βώσα ενός μικρού παραπόταμου του οποίου δέχεται απόβλητα από φάρμες κτηνοτροφίας.

Υψηλές συγκεντρώσεις ($\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$) έχουν ανιχνευτεί στο κανάλι 66 το οποίο διαρρέει την πόλη της Βέροιας και καταλήγει στον Αλιάκμονα. ([Οι ποταμοί – Εθνικό Πάρκο Δέλτα Αξιού \(axiosdelta.gr\)](http://www.axiosdelta.gr)). Η Τάφρος 66 λαμβάνει αγροτοβιομηχανικά απόβλητα κυρίως από κονσερβοποιεία και οι συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες κατά τη διάρκεια της εποχής με χαμηλή ροή.

5.4. Λύματα στους υδάτινους πόρους της Ελλάδας

Η Ελλάδα, με εκτιμώμενο πληθυσμό 10,6 εκατομμυρίων, πρέπει να συμμορφωθεί με την οδηγία ΕΕ 271/91 για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (ΕΕ, 1991). Έτσι, σήμερα 270 Δημοτικές Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων (MWTPs) μπορούν να εξυπηρετήσουν περίπου το 60% του μόνιμου πληθυσμού της χώρας. Για το υπόλοιπο 26%, εκτιμάται ότι 2.000 MWTP εξυπηρετούν περισσότερους από 500 ισοδύναμους πληθυσμούς. Δεκατέσσερα τοις εκατό του πληθυσμού βρίσκεται σε χωριά κάτω των 500 Ρ.Ε. για τις οποίες πρέπει να χρησιμοποιούνται επί τόπου τεχνολογίες υγιεινής (Τσαγκαράκης, 1999). Οι ακόλουθες δράσεις παρουσιάζουν και αναλύουν τις τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων, τους χώρους διάθεσης και την ποιότητα των λυμάτων των MWTP. Επίσης, συζητούνται σύντομα οι περιοχές που υπόκεινται σε πίεση νερού και δεν αξιολογείται η επαναχρησιμοποίηση σε περιφερειακό επίπεδο.

Στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας λυμάτων, η Ελλάδα δεν είχε αναπτύξει τη δική της τοπική γνώση και, ως εκ τούτου, οι μέθοδοι διάθεσης αντιγράφηκαν από άλλες χώρες, οι οποίες είχαν διαφορετικές απαιτήσεις για επαναχρησιμοποίηση νερού λόγω τοπικών κλιματικών συνθηκών. Οι θαλάσσιες εκροές χρησιμοποιήθηκαν ως επί το πλείστον σε ΜWTP κοντά στη θάλασσα για την απόρριψη επεξεργασμένων λυμάτων. Εγκαταστάσεις μακριά από τη θάλασσα συνήθως εκρέουν σε μόνιμους και εφήμερους ποταμούς.

Άλλοι χώροι διάθεσης είναι η άρδευση της γεωργικής και δασικής γης, της λίμνης και της γης. Ο αριθμός των ΜWTP που εμπίπτουν σε κάθε κατηγορία, ο συνολικός σχεδιασμός τους P.E. και τρέχον P.E. (TPE), που αντικατοπτρίζει τον τρέχοντα μέσο ρυθμό ροής κατά την καυτή περίοδο παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Εξαιρέση από αυτήν την αξιολόγηση αποτελούν οι μονάδες που έχουν αποτύχει, καθώς και τα συστήματα φυσικών λυμάτων, επειδή ο ρυθμός ροής των λυμάτων είναι πολύ χαμηλός ή ακόμη και ανύπαρκτος σε σύγκριση με την εισροή. Οι χώροι απόρριψης λυμάτων στην Ελλάδα περιγράφονται επίσης στους Tsagarakis et al. (1998).

Ο Τσαγκαράκης (1999) έχει ταξινομήσει τα ΜWTP σε λειτουργία σύμφωνα με την απόδοσή τους λαμβάνοντας υπόψη τις ποιοτικές παραμέτρους εκροής και τις απαιτήσεις ποιότητας των λυμάτων. Από τα υπάρχοντα ΜWTPs, το 42 τοις εκατό λειτουργούσε καλά, το 41 τοις εκατό μέτρια και το 17 τοις εκατό λειτουργούσε ανεπαρκώς. Γενικά, τα μεγάλα φυτά τείνουν να λειτουργούν καλά. Ποιοτικές και ποσοτικές τιμές από ορισμένα μεγάλα ΜWTP της Ελλάδας παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

❖ Τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων

Για την επεξεργασία του νερού, εφαρμόστηκαν στην Ελλάδα συγκεκριμένες τεχνολογίες για τα αστικά απόβλητα. Μεταξύ αυτών των συστημάτων, η πρώτη κατηγορία ανέρχεται στο 88% που αφορά την ενεργοποιημένη λάσπη-περίπου 44% έχουν αφαίρεση αζώτου και 15% θεωρούν την αφαίρεση του φωσφόρου- και 85% με τα συστήματα εκτεταμένου αερισμού, στο 10% για τα φυσικά και συμβατικά συστήματα καθώς και στο 2% για τα συνδεδεμένα συστήματα ανάπτυξης με 5% αντιδραστήρες κατά σειρά. Ο εκτεταμένος αερισμός είναι το κυρίαρχο σύστημα και παρέχει αρκετά πλεονεκτήματα για τις μεσογειακές κλιματολογικές συνθήκες.

❖ Τοποθεσίες απόρριψης

Στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας λυμάτων, η Ελλάδα δεν είχε αναπτύξει τη δική της τοπική γνώση, και ως εκ τούτου, οι μέθοδοι διάθεσης αντιγράφηκαν από άλλες χώρες, οι οποίες είχαν διαφορετικές απαιτήσεις για την επαναχρησιμοποίηση νερού λόγω των τοπικών κλιματολογικών συνθηκών. Οι θαλάσσιες εκροές χρησιμοποιήθηκαν ως επί το πλείστον σε ΜWTP κοντά στη θάλασσα για την απόρριψη επεξεργασμένων λυμάτων. Εγκαταστάσεις μακριά από τη θάλασσα συνήθως εκρέουν σε μόνιμους και εφήμερους ποταμούς.

Άλλοι χώροι διάθεσης είναι η άρδευση γεωργικής και δασικής γης, λίμνης και γης. Ο αριθμός των ΜWTP που εμπίπτουν σε κάθε κατηγορία, ο συνολικός σχεδιασμός τους P.E. και τρέχον P.E. (TPE), που αντικατοπτρίζει τον τρέχοντα μέσο ρυθμό ροής κατά την καυτή περίοδο. Εξαιρούνται από την αξιολόγηση οι μονάδες που έχουν αποτύχει, τα συστήματα φυσικών λυμάτων, επειδή ο αριθμός ροής τους είναι χαμηλός σε σχέση με την εισροή ή και ανύπαρκτος. Οι χώροι απόρριψης λυμάτων στην Ελλάδα περιγράφονται επίσης στους Tsagarakis et al. (1998).

❖ Ποιότητα αποβλήτων

Ο Τσαγκαράκης (1999) έχει ταξινομήσει τα ΜWTP σε λειτουργία σύμφωνα με την απόδοσή τους, λαμβάνοντας υπόψη τις ποιοτικές παραμέτρους εκροής και τις απαιτήσεις ποιότητας των λυμάτων. Από τα υπάρχοντα ΜWTPs, το 42 τοις εκατό λειτουργούσε καλά, το 41 τοις εκατό μέτρια και το 17 τοις εκατό δεν απέδιδε. Γενικά, τα μεγάλα φυτά «λειτουργούν» κανονικά με ποιοτικές και ποσοτικές τιμές από ορισμένα μεγάλα ΜWTP της Ελλάδας, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Τοποθεσίες απόρριψης λυμάτων και ισοδύναμο πληθυσμού τους. (Konstantinos P. Tsagarakis, 2001)

Τοποθεσίες απόρριψης	Τοποθεσίες ΜWTPs		Ισοδύναμο πληθυσμού		Current P.E.	
	(νούμερο)	(τοις εκατό)	(νούμερο)	(τοις εκατό)	(νούμερο)	(τοις εκατό)
Θάλασσα	93	45.4	6,409,082	79.0	4,832,100	85.6
Εφήμερος ποταμός	49	23.8	577,390	7.1	236,300	4.2
Μόνιμος ποταμός	22	10.7	689,486	8.5	408,500	7.2

Έμμεση άρδευση γεωργικής γης με προηγούμενη αραίωση	17	8.3	238,950	2.8	51,500	0.9
Άρδευση δασικής γης και πυροπροστασία	15	7.3	90,955	1.1	34,800	0.6
Άμεση άρδευση γεωργικής γης	4	2.0	94,000	1.2	76,000	1.3
Λίμνη	3	1.5	14,000	0.2	3,000	0.1
Έδαφος	2	1.0	3,700	0.1	500	0.1
Σύνολο	205	100.0	8,117,563	100.0	5,642,700	100.0

Πίνακας 5.2. Μέσα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων από διαφορετικά ΜΤWΡ στην Ελλάδα.

(Konstantinos P. Tsagarakis, 2001) **α.** Μέσες τιμές για το 1999, **β.** Χωρίς απολύμανση, **γ.** Qe: Μέσος ημερήσιος ρυθμός ροής αποβλήτων.

Παράμετροι	Τιμές στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας								
	Άγιος Νικόλαος ^a	Ηράκλειο ^a	Ρέθυμνο ^{αβ}	Χανιά ^β	Ρόδος	Ιωάννινα ^a	Λάρισα ^α	Λαμία ^{αβ}	Καβάλα ^β
Τρέχουσα P.E.	14,000	110,000	57,500	0,500	20,000	110,000	13,000	0,000	0,000
Qe(m ³ /d) ^γ	,500	15,000	7,500	0,400	,000	17,089	9,000	,500	2,000
BOD5(mg/l)	16	8	8			8	1	1	8
COD (mg/l)	54	15	40	9	5	38	8		90
TDS (mg/l)	-	950	1,500		1,250	-			-
SS (mg/l)	20	8	13			13	20		23
NTU	-	-	7,5			-		10.0	-
EC (μS/cm)	-	1.55	2.35			0.95		.80	1.00
pH	7.70	7.65	7.75	.50	7.60	7.69	7.80	.90	7.35
TKN (mg/l)	-	20.00	2.50	.50		11.50			-
NH ₄ -N (mg/l)	2.10	4.50	0.65	.40	.50	9.65	.00	.10	1.50
NO ₃ -N (mg/l)	0.90	6.00	0.65	7.10	3.50	4.66	.50	.30	4.00
NO ₂ -N (mg/l)	-	-	0.15	0.47		0.30			0.65
Total P (mg/l)	-	12.50	5.00	7.90	.60	4.28	8.00	8.00	4.00

Total K (mg/l)	-	25.00	-			-			
Cl-(mg/l)	-	-	500		00	-			
Cu (mg/l)	-	-	-	0.013		-			
Fe (mg/l)	-	-	-	0.15		-			
Mn (mg/l)	-	-	-	0.02		-			
FC(MPN/10 0 cm3)	-	0	1,000,000	275		0			
TC(MPN/10 0 cm3)	1,000	15	23,000,00 0			25			

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Βιοαποκατάσταση φυτοφαρμάκων

6.1 Εισαγωγή

Τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ουσίες οι οποίες σκοτώνουν τα παράσιτα. Τα φυτοφάρμακα ταξινομούνται σύμφωνα με την τοξικότητά τους, τη χημική σύστασή τους και το στόχο τους. Η διάδοση στο περιβάλλον συμβαίνει μέσω των επιφανειακών απορροών, της κατείδυσης στο υπόγειο ύδωρ, την εξαέρωση, την μεταφορά μέσω των ανέμων, τα ατυχήματα διαρροής αυτών, την εντατική εφαρμογή τους στις καλλιέργειες.

Τα περισσότερα προκαλούν τοξικότητα στους οργανισμούς που είναι ανάλογη με τη δόση, τον οργανισμό και τον χρόνο που παραμένει στο περιβάλλον, όπως και από το ίδιο το περιβάλλον (Φως, θερμοκρασία, υγρασία). Παράλληλα με τις παραδοσιακές φυσικές και χημικές μεθόδους, οι βιοχημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται στην αποδόμηση των φυτοφαρμάκων.

Δύο είναι οι κύριοι τρόποι μεταβολισμού ξενοβιοτικών ουσιών στο περιβάλλον:

1.Καταβολισμός ή Ανοργανοποίηση, όπου οι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να μεταβολίζουν τις ξενοβιοτικές ουσίες σε διοξείδιο του ανθρακα και νερό να χρησιμοποιούν την ενέργεια που παράγεται για την ανάπτυξη τους. Στον καταβολισμό οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ως τροφή τους τα οργανικά ξενοβιοτικά.

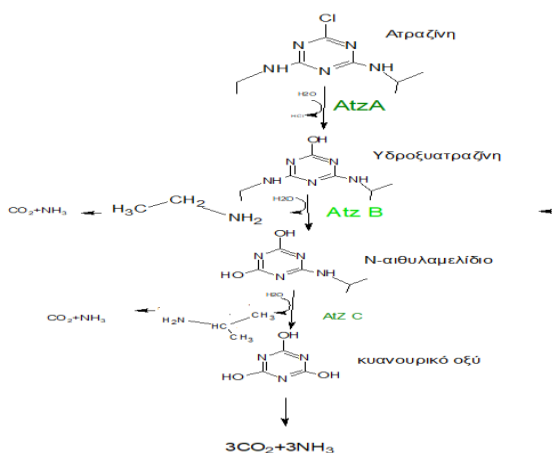
Στον καταβολισμό οι μικροοργανισμοί κατέχουν εξειδικευμένα ενζυμικά συστήματα για την αποδόμηση των συγκεκριμένων ξενοβιοτικών ουσιών. Οι μικροοργανισμοί συνεχίζουν να χρησιμοποιούν τα ξενοβιοτικά ως βασικό τους υπόστρωμα ακόμα και με την παρουσία εύκολα διαθέσιμων εναλλακτικών πηγών C και N. Κάποιοι μικροοργανισμοί κυρίως βακτήρια και μύκητες μπορούν να μεταβολίζουν πλήρως το φυτοφάρμακο σε διοξείδιο, νερό, ανόργανο άζωτο και άλλα ανόργανα συστατικά και αυτό καλείται ανοργανοποίηση. Η ανοργανοποίηση είναι μια διαδικασία με πολλά στάδια όπου ο αρχικός καταβολισμός πραγματοποιείται με αντιδράσεις υδρόλυσης ή αναγωγής και οξείδωση των αρωματικών δακτυλίων. Δεν είναι σύνηθες ένα είδος βακτηρίων να επιτελεί την ανοργανοποίηση και στα φυτά είναι ακόμη πιο σπάνιο.

Ένα παράδειγμα είναι το φυτοφάρμακο της ατραζίνης. Η ατραζίνη και τα μέλη της οικογένειας των τριαζινών είναι σε εμπορική χρήση για πάνω από 40 χρόνια. Η ευρεία χρήση τους είχε ως αποτέλεσμα την ανίχνευση τους στα υπόγεια ύδατα και στα εδάφη ως

πηγές σημειακής ρύπανσης όπου αυτά είχαν εφαρμοστεί. Στο χρονικό διάστημα 1960 έως 1980 η ατραζίνη εθεωρείτο ως μη βιοαποικοδομήσιμο φυτοφάρμακο.

Βακτήρια του εδάφους βρέθηκε ότι αναπτύσσονται σε υποστρώματα όπως μελαμίνη, κυανουρικό οξύ ως αποκλειστική πηγή αζώτου αλλά δεν αναφερόταν η ατραζίνη ως τέτοια. Τη δεκαετία του 90 πολλά εργαστήρια απομόνωσαν βακτήρια που καταβολίζουν την ατραζίνη ως πηγή αζώτου και απελευθερώνουν τα άτομα C του δακτυλίου ως CO₂. Το στέλεχος *Pseudomonas* sp. Strain ADP ήταν το πρώτο βακτήριο που βρέθηκε να μεταβολίζει την ατραζίνη σε διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία και χλώριο. Με αυτό το βακτήριο το μεταβολικό μονοπάτι προχωρά με τρεις διαδοχικές αντιδράσεις υδρόλυσης, οι οποίες απομακρύνουν διαδοχικά τα χλώριο, N-αιθυλαμίνη και N-ισοπροπυλαμίνη μετατρέποντας την ατραζίνη σε κυανουρικό οξύ.

Τα ένζυμα που καταλύουν την αντίδραση είναι τα χλωρουδρολάση της ατραζίνης (AtzA), υδοξυατραζίνηαιθυλαμινουδρολάση (AtzB), και ισοπροπυλαμελιδιοισοπροπυλοαμινουδρολάση minohydrolase (AtzC), αντίστοιχα (Εικόνα). Τα προαναφερθέντα ένζυμα είναι μέλη της οικογένειας των αμιδουδρολασών (Wacketetal, 2001).



Εικόνα 6.1. Διαδοχικές αντιδράσεις στον καταβολισμό της ατραζίνης.

2. **Συμμεταβολισμός** καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο μικροοργανισμοί έχουν ενζυμικά συστήματα ευρέως φάσματος τα οποία χρησιμοποιούνται για τον μεταβολισμό διαφόρων φυσικών υποστρωμάτων αλλά ταυτόχρονα μπορούν να μεταβολίζουν και ξενοβιοτικές ουσίες στο περιβάλλον. Τα χαρακτηριστικά του είναι: Βραδύς μεταβολισμός με σταθερό ρυθμό αποδόμησης,

Οι μικροοργανισμοί δεν αποκομίζουν ενεργειακό όφελος από την αποδόμηση των ξενοβιοτικών ουσιών για την ανάπτυξη τους. Παρουσία εναλλακτικών πηγών C ή N αναστέλλεται ο μεταβολισμός των ξενοβιοτικών ουσιών. Ο συμμεταβολισμός οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων μεταβολισμού που δεν μπορούν να μεταβολισθούν παραπέρα από τους μικροοργανισμούς. Ο συμμεταβολισμός βιομετατροπής μπορεί ιδανικά να καθιστά το ρύπο λιγότερο τοξικό για τους οργανισμούς και μπορεί να ενισχύει το δυναμικό αποσύνθεσης του ρύπου περαιτέρω μέσω φυσικών ή χημικών μεταβολών.

Στις βιοχημικές διεργασίες αποδόμησης συμμετέχουν περισσότεροι μικροοργανισμοί, ο καθένας από τις οποίους συνεισφέρει στις βιοχημικές αντιδράσεις αποικοδόμησης, αλλά η ανοργανοποίηση αυτών συχνά δεν επιτυγχάνεται από ένα βακτηριακό στέλεχος. Φαίνεται ότι είναι απαραίτητη μια κοινοπραξία μικροοργανισμών για την επάρκεια της βιοαποικοδόμησης. Στο έδαφος και στη ριζόσφαιρα του φυτού οι κοινωνίες των μικροβίων περιέχουν κάποια είδη που συμπληρώνουν τις μεταβολικές ή συμμεταβολικές λειτουργίες άλλων ειδών διευκολύνοντας την ανοργανοποίηση του φυτοφαρμάκου. Στο έδαφος και στην ριζόσφαιρα των φυτών οι κοινωνίες των μικροβίων περιέχουν είδη που συμπληρώνουν και συνεργάζονται για τον μεταβολισμό διευκολύνοντας την ανοργανοποίηση του φυτοφαρμάκου.

Για παράδειγμα η ανοργανοποίηση του παραθείου διεξάγεται από μια κοινοπραξία δύο βακτηριδίων, *Pseudomonas stutzeri* και *Pseudomonas aureiginosa*. Το *P. stutzeri* strain επιτελεί την υδρόλυση αλλά δεν μπορεί να μεταβολίσει την π-νιτροφαινόλη που είναι προϊόν της αρχικής υδρόλυσης L. Το στέλεχος *P. aureiginosa* ανοργανοποιεί την π-νιτροφαινόλη και παρέχει τροφή για το *P. stutzeri*.

6.2 Βιοαποδόμηση και Βιομετατροπή

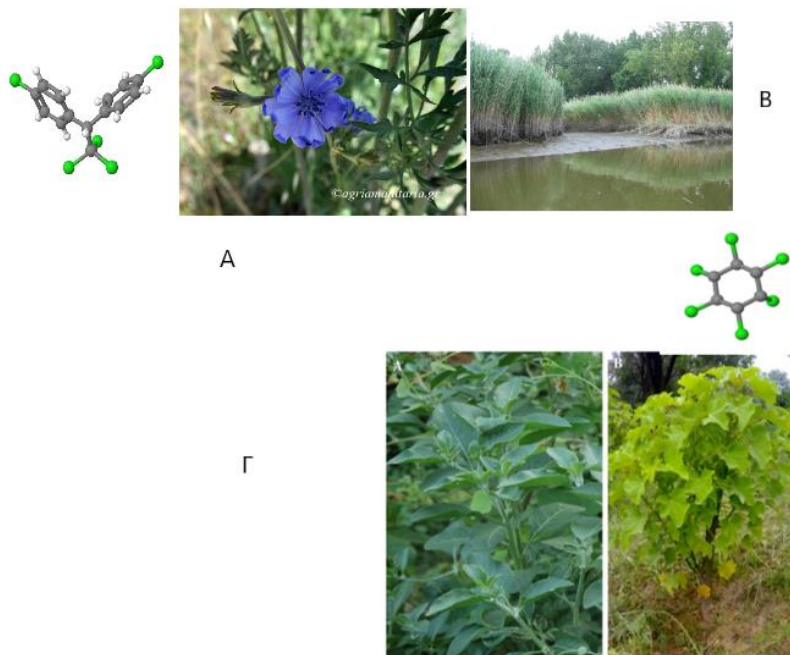
Οι όροι βιοαποδόμηση και βιομετατροπή αν και έχουν αλληλοεπικάλυψη περικλείονται στον όρο βιοαποκατάσταση. Ως βιοαποδόμηση ορίζονται οι βιοχημικές αντιδράσεις που τροποποιούν την χημική δομή του ρύπου με συνέπεια τη μείωση της τοξικότητάς του. Ο όρος ανοργανοποίηση αναφέρεται στην βιοαποδόμηση που μετατρέπει το ρύπο σε CO₂ και NH₃. Σε αντίθεση η βιομετατροπή ελαττώνει την συγκέντρωση του ρύπου είτε με τροποποίηση αυτού είτε με απομάκρυνση. Τοιούτοτρόπως ο βιομετασχηματισμός μπορεί να ελαττώνει ή να αυξάνει τις τοξικές συνέπειες.

Οι μικροοργανισμοί που αναφέρονται ως βιοαποικοδομητές ανήκουν στην τάξη των βασιδιομυκήτων ή τις βακτηριακές ομάδες: gamma-proteobacteria (*Pseudomonas*,

Aerobacter, Acinetobacter, Moraxella, Plesiomonas), beta-proteobacteria (v.gr.: Burkholderia, Neisseria), (Hayatsu, et al, 2000) alpha-proteobacteria (Sphingomonas), actinobacteria (Micrococcus) και βασιδιομυκήτων και flavobacteria (Flavobacterium). Οι μύκητες γενικά βιομετατρέπουν τα φυτοφάρμακα επιφέροντας μικρές δομικές αλλαγές που καθιστούν τους ρύπους μη τοξικούς. Στη συνέχεια το φυτοφάρμακο που έχει υποστεί βιομετατροπή απελευθερώνεται στο περιβάλλον και τα βακτήρια συντελούν στην ανοργανοποίηση του.

Η Φυτοαποκατάσταση ή «πράσινη βιοαποκατάσταση» μπορεί να γίνει μέσω των ακόλουθων μηχανισμών

- Φυτοεκχύλιση ή φυτοσυσσώρευση
- Φυτοβιομετασχηματισμός
- Φυτοεξάτμιση
- Ριζοαποδόμηση



Εικόνα 6.2. Α. *Kichorium intybu* αγριοραδίκι Β. *Phragmites australis* καλάμι των υγροτόπων προσλαμβάνει στις ρίζες του DDT Γ. *Solanum Torvum* υγροτόπων προσλαμβάνει στις ρίζες ισομερή HCHs.

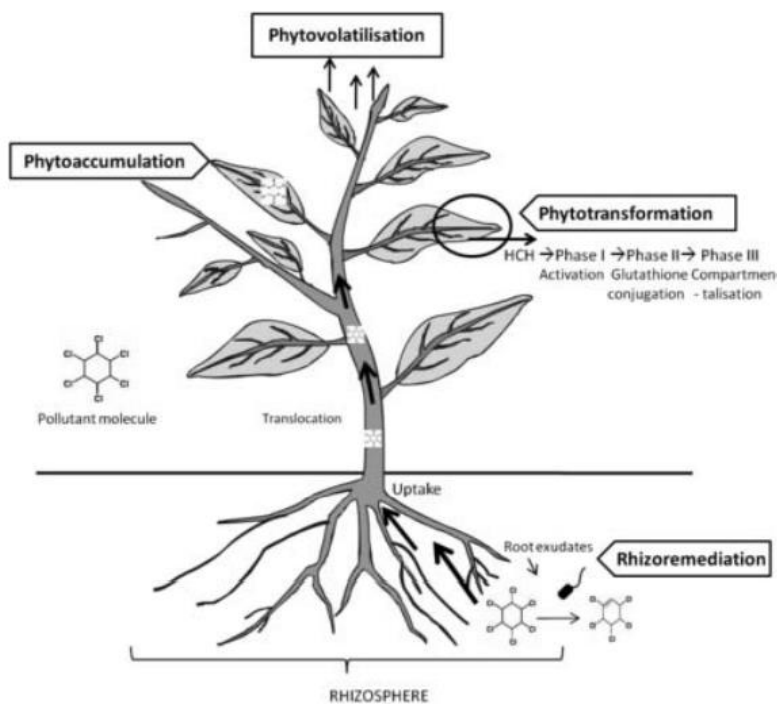
✓ Πρόσληψη από το φυτό δια μέσου διαπνοής ή στρωματοποίηση και μεταβολισμού με ένζυμα που υπάρχουν στους φυτικούς ιστούς. Τα φυτά μπορούν να προσλαμβάνουν σχετικά εύκολα μετρίως υδροφοβα συστατικά με K_{ow} 0.5-3. τα οποία

μεταφέρουν μέσω του ξυλώματος στα υπέργεια μέρη του φυτού. Εκεί βιομετασχηματίζονται σε λιγότερο τοξικά προϊόντα και αποβάλλονται ή εξατμίζονται από την επιφάνεια του φύλλου, ενώ πιο λιπόφιλα συστατικά κατανέμονται στο ριζικό ιστό, αλλά είναι πιο δύσκολα στην μεταφορά.

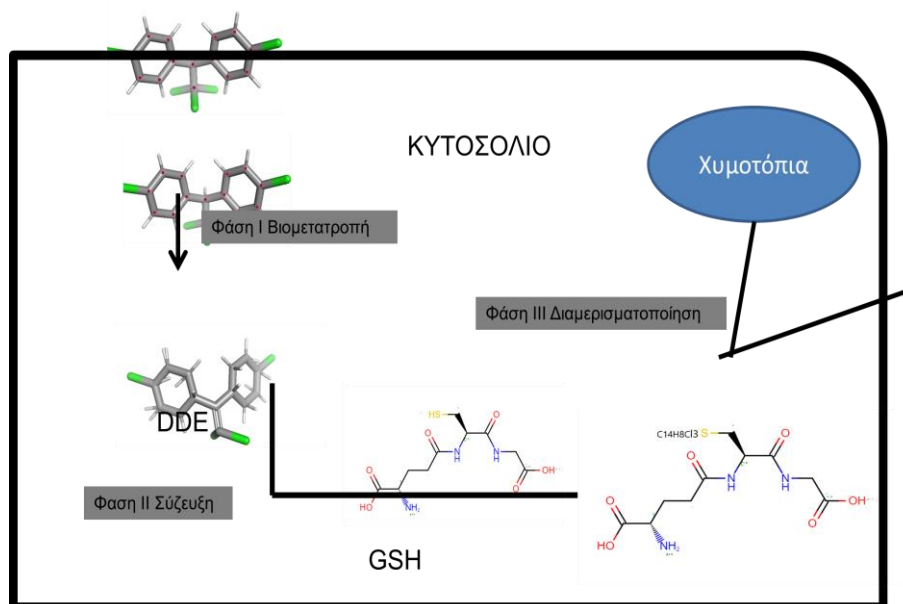
B. Ριζοαποδόμηση: Ορίζεται ως η μικροβιακή αποδόμηση ή εξάλειψη των οργανικών ρύπων στη ριζόσφαιρα (το έδαφος πλησίον των ριζών), η οποία έχει τεράστια δυνατότητα να αποκαθιστά έδαφος ρυπασμένο από φυτοφάρμακα. Τα φυτά σε συνεργασία με τα μικρόβια, της ριζόσφαιρας αλλά και τα ενδοφυτικά, έχουν το δυναμικό να ανοργανοποιούν τα φυτοφάρμακα (Singh et al, 2017).

Αποδόμηση των ξενο-βιοτικών μπορεί να συμβεί στην ριζόσφαιρα των φυτών δια μέσου των ενζύμων που εκκρίνει το ίδιο το φυτό ή δια μέσου των μικροβίων που ζουν στην ριζόσφαιρα ή των ενδοφυτικών μικροοργανισμών μικροβίων που μπορεί να χρησιμοποιούν τα φυτοφάρμακα ως πηγή άνθρακα και θρεπτικών, ενώ για κάποια άλλα οι ουσίες αυτές είναι τοξικές. Τα παρέχουν εκκρίματα, όπως οργανικά οξέα, φαινολικά συστατικά, χημικά συστατικά, πολυσακχαρίτες, γλυκοπρωτεΐνες και γλυκερολιπίδια, έχουν επιφανειοδραστικές ιδιότητες και βοηθούν στην αποπροσρόφηση των υδρόφοβων

συστατικών από το έδαφος.



Εικόνα 6.3.
Μηχανισμοί
φυτοαποκατάστασης



Εικόνα 6.4. Μηχανισμοί αποτοξίνωσης μέσα στο φυτικό κύτταρο. Φάση I μετασχηματισμός του DDTσε DDE. Φάση II σύζευξη με γλουταθειόνη. Φάση III Διαμερισματοποίηση, μεταφορά στα χυμοτόπια ή απέκκριση από το κύτταρο.

Βιομετατροπή των ρύπων οδηγείται από την ανάγκη των μικροοργανισμών για τροφή από την ανάγκη για αποτοξίνωση (Bernardino Velázquez-Fernández, et al, 2012).

6.3 Ένζυμα που χρησιμοποιούνται στην Βιοαποικοδόμηση των Φυτοφαρμάκων

Τα ένζυμα παίζουν κεντρικό ρόλο στην βιολογία πολλών φυτοφαρμάκων. Τα ένζυμα που καταλύουν την αποδόμηση ή μετασχηματίζουν τα φυτοφάρμακα μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικά από τις υπάρχουσες χημικές μεθόδους.

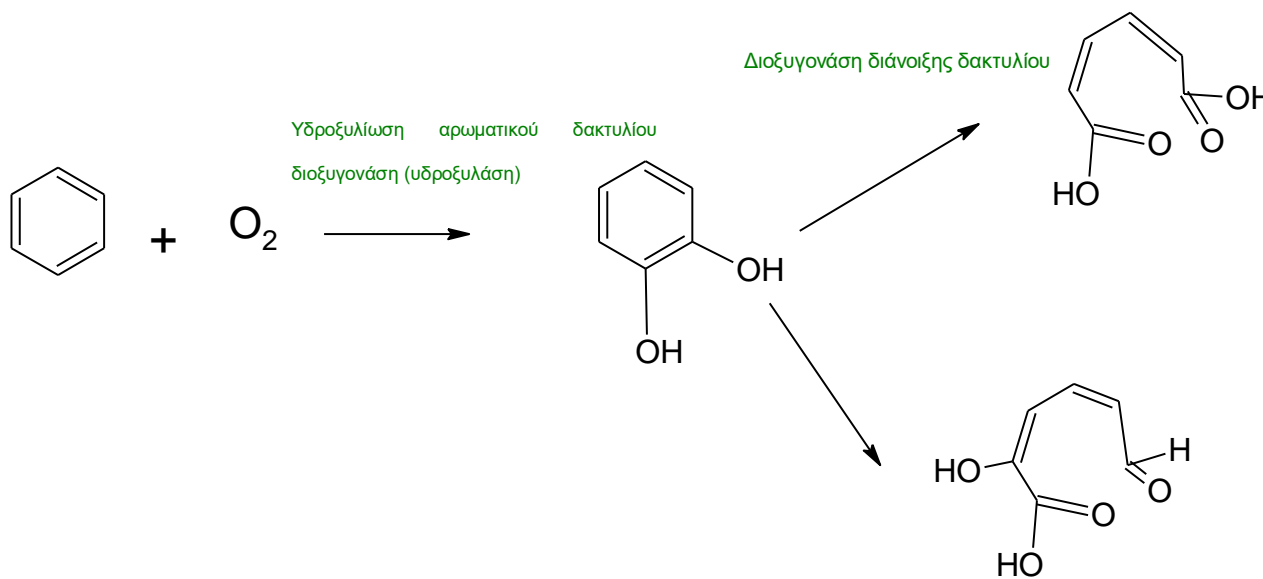
Κάποια φυτοφάρμακα ενεργοποιούνται από την δράση των ενζύμων και πολλά δρουν εναντίον των ενζυμικών συστημάτων με συγκεκριμένο βιολογικό ρόλο. Από την άλλη τα ένζυμα αυτά ανήκουν στον οργανισμό στον οποίο απευθύνεται το φάρμακο δια μέσου εσωτερικών μηχανισμών αποτοξικοποίησης και μεταβολικής αντίστασης είναι υπεύθυνα για την αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων αλλά και από το ευρύτερο περιβάλλον δια μέσου βιοαποικοδόμησης από μικροοργανισμούς του νερού και του εδάφους.

Η ξενοβιοτική ουσία υπόκειται σε έναν σύνολο βιοχημικών μετασχηματισμών εισερχόμενη στον οργανισμό. Αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός υδατοδιαλυτών προϊόντων, χημικά διαφόρων από τη μητρική ουσία. Τα προϊόντα βιομετατροπής

απεκκρίνονται ευχερέστερα από τον οργανισμό. Δεν συνοδεύεται από παραγωγή ενέργειας τα ένζυμα τις βιομετατροπής ταξινομούνται ανάλογα με την φάση τις διεργασίας. Παρατηρούνται τρεις φάσες βιομετατροπής. Η I φάση, όπου τα ένζυμα καταλύουν αντιδράσεις τροποποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων των ξενοβιοτικών, τη II Φάση, όπου τα ένζυμα που συμμετέχουν καταλύουν αντιδράσεις που μεταφέρουν ομάδες ή ολόκληρα βιομόρια στον ρύπο και τη φάση III που περιλαμβάνει διεργασίες μετατόπισης καθιστώντας τους ρύπους και τις μεταβολίτες της μη βιοδιαθέσιμους. Για την βιομετατροπή των φυτοφαρμάκων οι κατηγορίες ενζύμων που εμπλέκονται είναι εστεράσες, οξειδάσες μικτής λειτουργίας (MFO, Mixed Function Oxidase) σε πρώτη φάση. Στη δεύτερη φάση γλουταθειόνες S-τρανσφεράσες, μεθυλτρανφεράσες, ακετυλοτρανσφεράσες. Μόνο δύο τρανσλοκάσες που συμμετέχουν σε αντιδράσεις βιοαποκατάστασης έχουν ανιχνευθεί.

Αρκετά ένζυμα καταλύουν αντιδράσεις που τις υδρόλυση, οξείδωση, προσθήκη οξυγόνου σε διπλό δεσμό, οξείδωση αμινο ομάδας σε νιτροομάδα, προσθήκη υδροξυλίου σε έναν πυρήνα βενζενίου, αφυαλογόνωση, αναγωγή νιτρομαάδας σε αμινο ομάδα αντικατάσταση τις ατόμου S με άτομο O, μεταβολισμό των πλευρικών ομάδων, διάνοιξη δακτυλίου. Η δυνατότητα της βιοαποικοδόμησης εξαρτάται από τη μεταβολική δυνατότητα να αποικοδομεί το ρύπο.

Μία χαρακτηριστική αντίδραση στην ανοργανοποίηση των φυτοφαρμάκων είναι η διάνοιξη των αρωματικών δακτυλίων με υποκαταστάτες (αλογόνα, αμινο, νιτρο και αλκυλομάδες) που προσδίδουν ιδιαίτερη σταθερότητα στον ρύπο και δεν βιοαποικοδομούνται εύκολα. Η αερόβια διάνοιξη των δακτυλίων απαιτεί ως πρώτο βήμα είναι η δις-υδροξυλίωση αυτών με την δράση των ενζύμων των διοξυγονασών.



Εικόνα 6.5. Υδροξυλίωση των αρωματικού δακτυλίου μέσω του ενζύμου της διοξυγονάσης ή υδροξυλάσης.

Η υδροξυλίωση των αρωματικών δακτυλίων μπορεί επίσης να καταλυθεί με τα ένζυμα μονοοξυγονασών του κυτοχρώματος P450 (CYP450) και Μικτής λειτουργίας μονοοξυγονάσες (Mixed Function Oxygenases, MFO), τις οποίες μόνο ένα άτομο οξυγόνου ενσωματώνεται στο δακτύλιο και το άλλο ενσωματώνεται σε μόρια νερού (Sevrioukova, 2010).

6.4 Χαρακτηριστικά Ένζυμα

Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες τάξεις ενζύμων που συμμετέχουν στην βιοαποδόμηση των φυτοφαρμάκων και δίνονται παραδείγματα αυτών:

A. Υδρολάσες

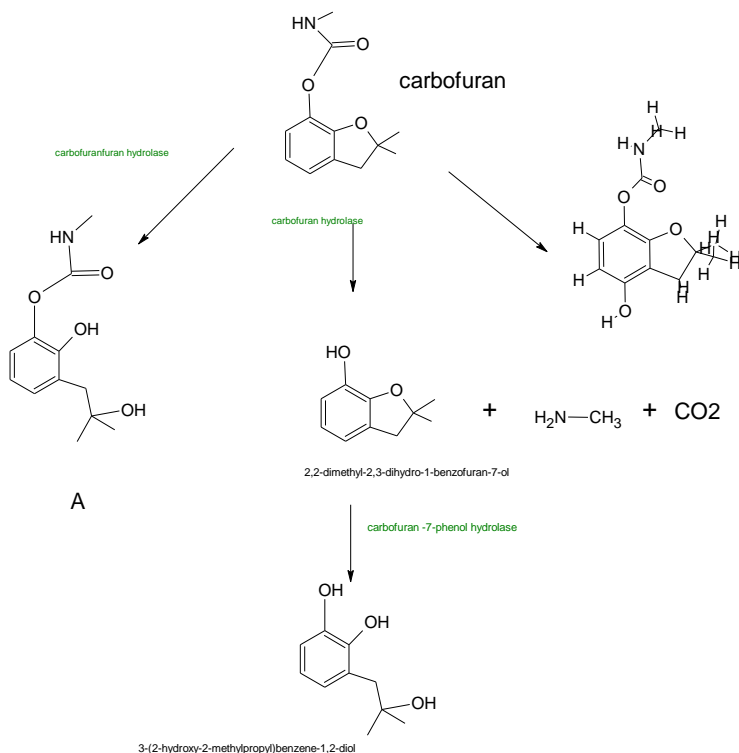
Οι υδρολάσες (EC 3.1.1.1 έως 3.13.1.8). είναι μια μεγάλη κατηγορία ενζύμων που συμμετέχει στην βιοαποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων. Με την δράση των ενζύμων υδρολύονται οι χαρακτηριστικές ομάδες των φυτοφαρμάκων που περιέχουν εστέρες, πεπτιδικούς δεσμούς, δεσμούς άνθρακα-αλογόνου, ουρία, θειοεστέρες κλπ). Τα ένζυμα αυτά λειτουργούν απουσία συμπαραγόντων, γεγονός που τα καθιστά υποψήφια για συμμετοχή σε πολλές μεταβολικές πορείες των φυτοφαρμάκων από μικροοργανισμούς.

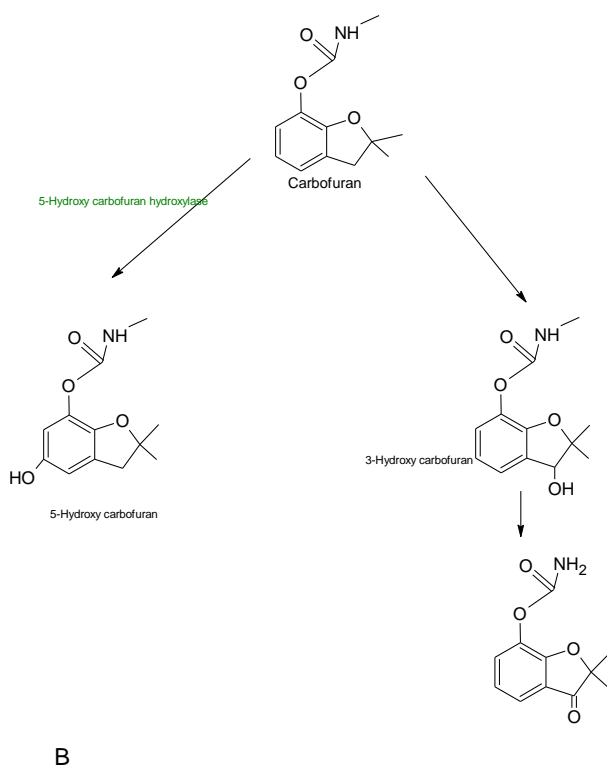
Ένα παράδειγμα ενζυμικής υδρόλυσης είναι ο μεταβολισμός του καρβοφουρανίου. Το φυτοφάρμακο μπορεί να μετασχηματιστεί σε μια σειρά μεταβολιτών που συσσωρεύονται σε ρυπασμένες θέσεις (έδαφος, νερά και ιζήματα). Διαφορετικοί

οργανισμοί απομονώνονται από ρυπασμένες περιοχές και χαρακτηρίζονται ως αποδομητές του καρβοφουρανίου γεννώντας διαφορετικούς μεταβολίτες. Λόγω της εντατικής χρήσης του στη γεωργία οι μικροοργανισμοί έχουν αναπτύξει αντίσταση και ποικίλα καταβολικά μονοπάτια για να επιβιώνουν από την δράση του φυτοφαρμάκου.

Η μικροβιακή αποδόμηση καταλήγει σε μετατροπή του καρβοφουρανίου σε ανόργανα θρεπτικά. Για την εξάλειψη του καρβοφουρανίου αρχικά ακολουθούνται αντιδράσεις οξείδωσης και υδρόλυσης (Εικόνα Α και Β). Οι αντιδράσεις υδρόλυσης οδηγούν σε διάσπαση των εστερικών δεσμών της καρβονυλομάδας που προσαρτάται στη φαινόλη και του αμιδικού δεσμού στη συνέχεια για να παραχθεί ως μεταβολίτης η carbofuran 7-phenol (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranol) CO₂ και μεθυλαμίνη. Η μεθυλαμίνη χρησιμοποιείται ως τροφή αζώτου από άλλα βακτηρια και άνθρακα για την αποικοδομησης του ακρβοφουρανίου.

Ανάμεσα στα βακτηρια αποδομητες του καρβοφουρανίου τα carbofurandegradingbacteria, Sphingomonads έχουν την δυνατότητα να ανοργανοποιούν το φυτοφάρμακο (Mishraetal, 2020). Το Carbofuran-7 phenol είναι ο αρχικός κύριος μεταβολίτης που είναι λιγότερο τοξικός από το μητρικό συστατικό.





Εικόνα 6.6. Μονοπάτι αποδόμησης καρβοφουρανίου. Α. Αρκετά βακτήρια συμμετέχουν στην υδρόλυση των μεταβολιτών Β. Αποδόμηση μέσω μυκήτων δια μέσου υδροξυλίωσης και οξείδωσης στην 3-θέση τις κετοκαρβο-φουράνιο.

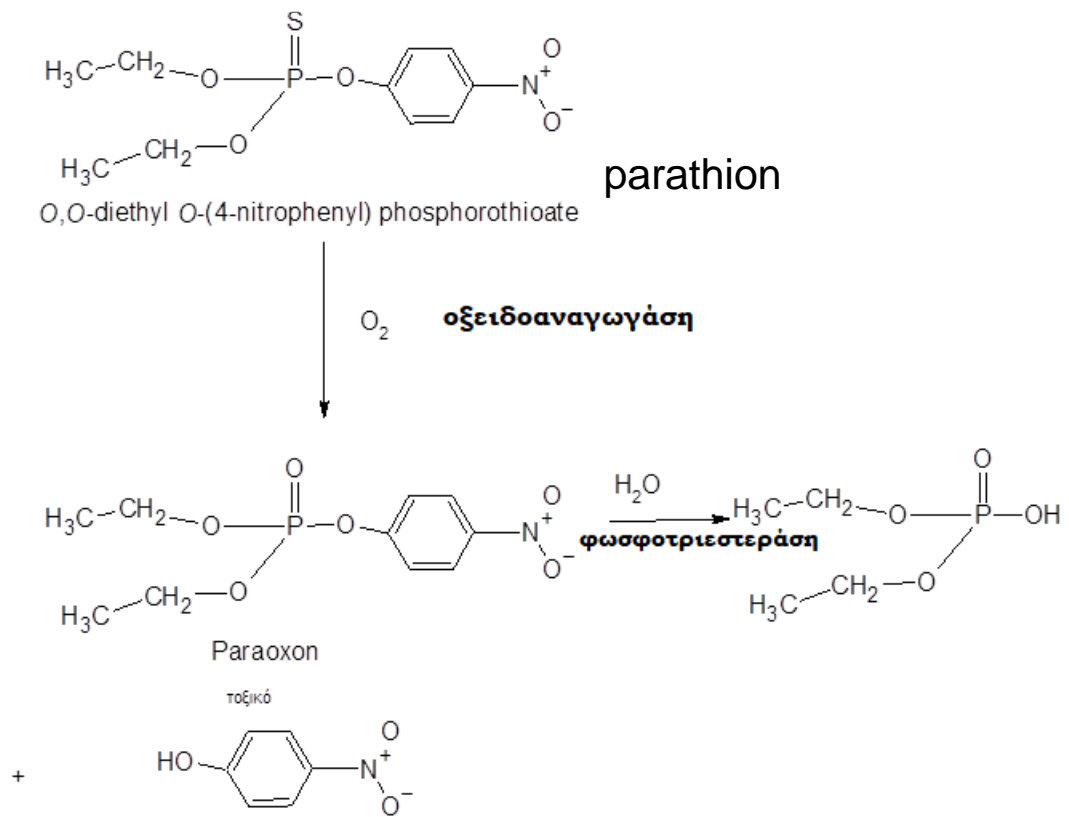
Β.Φωσφοτριεστεράσες

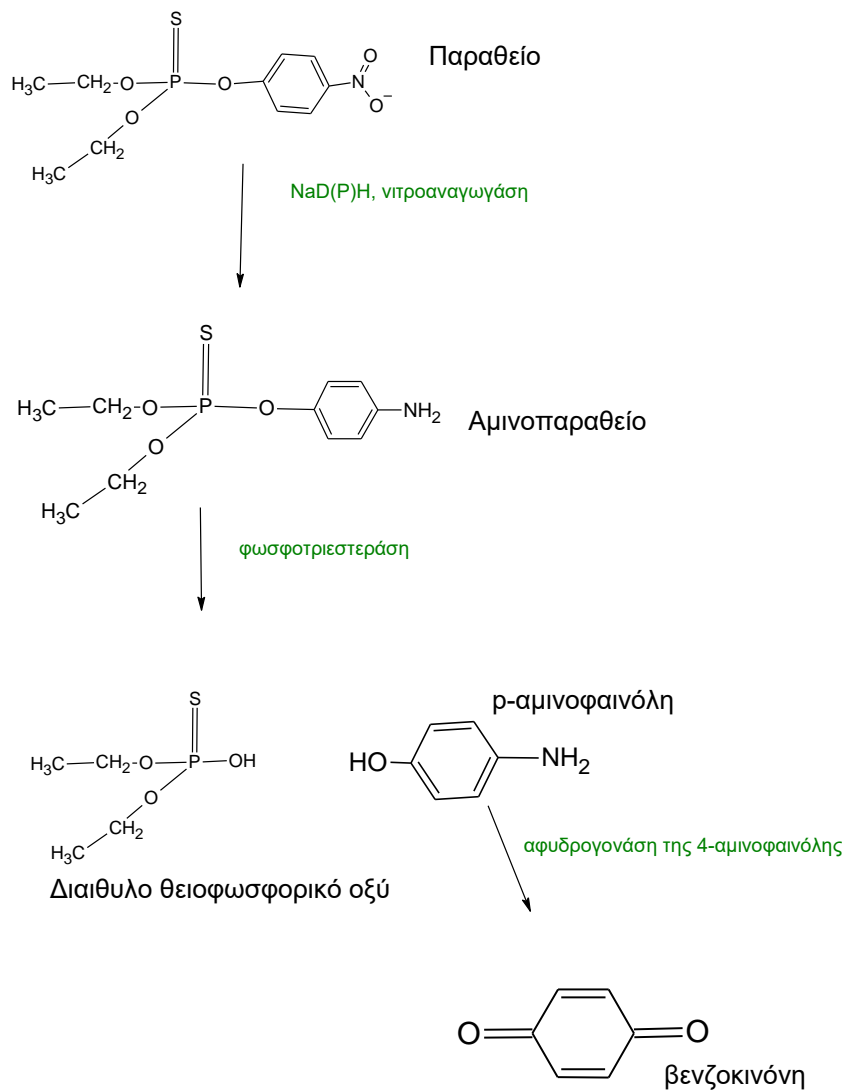
Συγκαταλέγονται στα πιο μελετώμενα ένζυμα που εμπλέκονται με την αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων. Έχουν απομονωθεί από διάφορους μικροοργανισμούς και επιτελούν αντιδράσεις υδρόλυσης και αποτοξίνωσης οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων (Organophosphates, Ops) (Εικόνα). Μετά την υδρόλυση τα Ops έχουν μειωμένη ικανότητα απενεργοποίησης τις ακετυλοχολινεστεράσης.

Τα ένζυμα αυτά καταλύουν την υδρόλυση δεσμών P–O, P–F, P–NC , και P–S. Η υδρολάση των οργανοφωσφορικών (OPH) ή φωσφοτριεστεράση αποτελεί το πιο καλά μελετημένο ένζυμο που εμπλέκεται στην αποικοδόμηση οργανοφωσφορικών ουσιών. Οι Α-εστεράσες περιλαμβάνουν ένζυμα τις μονοφωσφατάσες, φωσφοδιεστεράσες και φωσφοτριεστεράσες.

Ο χαρακτηρισμός του ενζύμου αυτού έγινε από το βακτήριο εδάφους *Flavobacterium* sp. Στέλεχος ATCC 27551, το οποίο απομονώθηκε από ορυζώνες τις

Φιλιπίνες (Yoshida, 1973). Έ. Παράδειγμα δράσης του ενζύμου είναι η υδρόλυση του παραθείου.





Εικόνα 6.7. Μονοπάτι μεταβολισμού του παραθειού. Α) Αερόβια αποδόμηση με υδρόλυση σε p-νιτροφαινόλη και διαιθυλοθειοφωσφορικό οξύ. Β) Αναερόβιο μονοπάτι το παραθειό ανάγεται σε αμινοπαραθειό, το οποίο υδρολύεται σε p-αμινοφαινόλη και διαιθυλοθειοφωσφορικό οξύ (Hernandezetal, 2013)

C. Καρβοξυεστεράσες

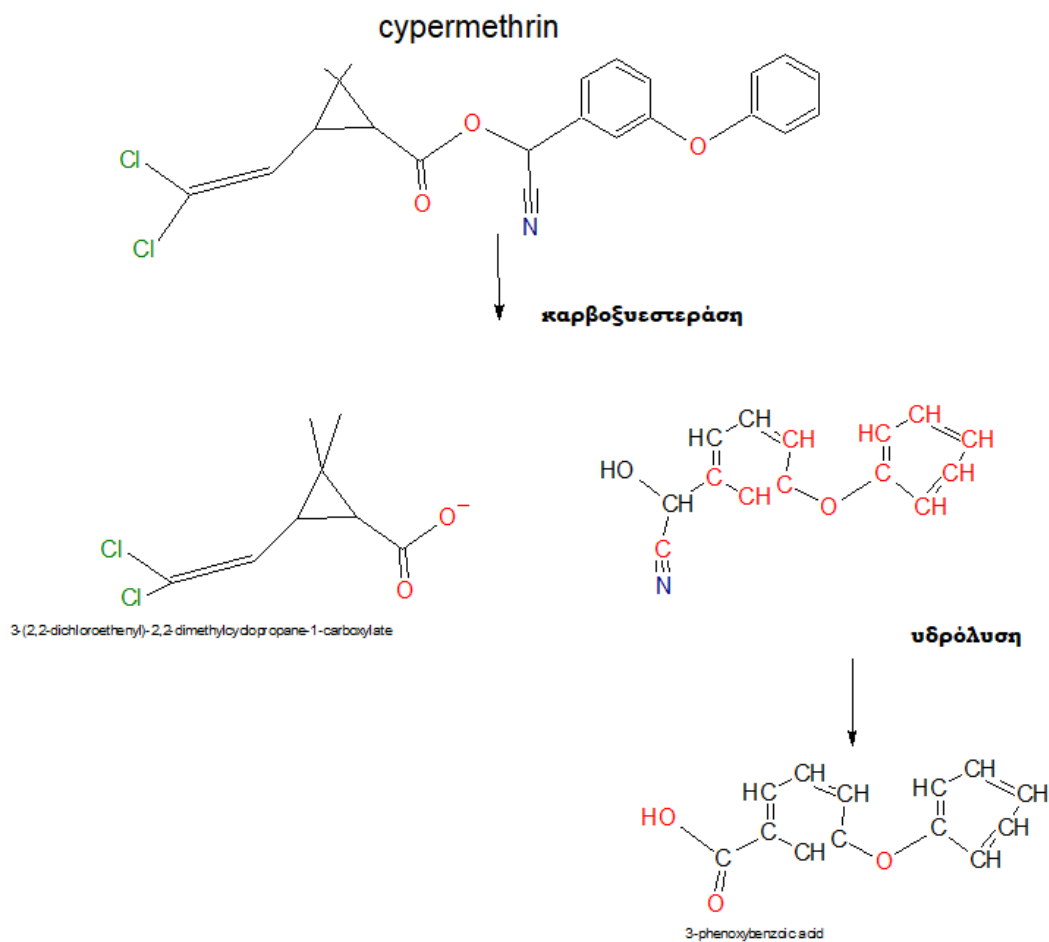
Οι εστεράσες είναι ένζυμα τα οποία καταλύουν αντιδράσεις υδρόλυσης σε καρβοξυλικούς εστέρες (καρβοξυεστεράσες). Πολλά εντομοκτόνα (οργανοφωσφορικά, καρβαμιδικά, πυρεθρινίνες) περιέχουν στην δομή τις ένα καρβοξυλικό εστέρα και τα ένζυμα που μπορεί να υδρολύουν αυτό το δεσμό ονομάζονται καρβοξυεστεράσες.

Σύμφωνα με την IUBMB (International Union of Biochemistry and Molecular Biology), οι εστεράσες κατατάσσονται στις υδρολάσες. Μια άλλη κατηγοριοποίηση είναι ανάλογα με την αλληλεπίδραση με τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα. Οι

καρβοξυεστεράσες που αλληλεπιδρούν με τα οργανοφωσφορικά ονομάζονται Α εστεράσες και Β εστεράσες. Οι Α-εστεράσες καταλύουν την υδρόλυση των οργανοφωσφορικών ή καρβαμιδικών παραγώγων ενώ οι Β-εστεράσες αναστέλλονται από τα οργανοφωσφορικά. Ο τρόπος δράσης των εστερασών είναι ότι προστατεύουν το ένζυμο τις ακετυλοχολινεστεράσης καταλύοντας την υδρόλυση των εντομοκτόνων ή ως τυφλά.

Η κυπερμυθρίνη είναι ένα τοξικό συνθετικό πυρεθροειδές με μια κυανοομάδα στη δομή της που χρησιμοποιείται ως αγροτικό σκεύασμα για τον έλεγχο των εντόμων. Αναχνεύεται συχνά στο στα νερά και στο έδαφος λόγω των γεωργικών απορροών. Αναφέρεται ως τοξικό στην υδρόβια ζωή αλλά κυρίως στην υγεία του ανθρώπου μέσω τις βιοσυσσώρευσης και τις βιομεγέθυνσης στην τροφική αλυσίδα.

Προϊόντα υδρόλυσης μέσω του ενζύμου τις καρβοξυλοεστεράσης που οδηγεί στον σχηματισμό του 3-φαινοξυ φαινυλακετονιτρίλιο και 3-(2, 2-διγλωροαιθενυλ)-2, 2-διμεθλοκυκλοπροπανοκαροξύλιο (DCVA). Το προϊόν 3 –φαινοξυφαινυλακετονιτρίλιο περιέχει μια ομάδα κυανυδρίνης η οποία είναι ασταθής στο νερό. Έτσι η κυανυδρίνη απομακρύνεται σε HCN μέσω μιας μη ενζυματικής υδρόλυσης και μετατρέπεται σε 3-φαινοξυβενζαλδεΰδη (PBA). Τα PBA και DCVA υπόκειται περαιτέρω σε ανοργανοποίηση (Εικόνα).



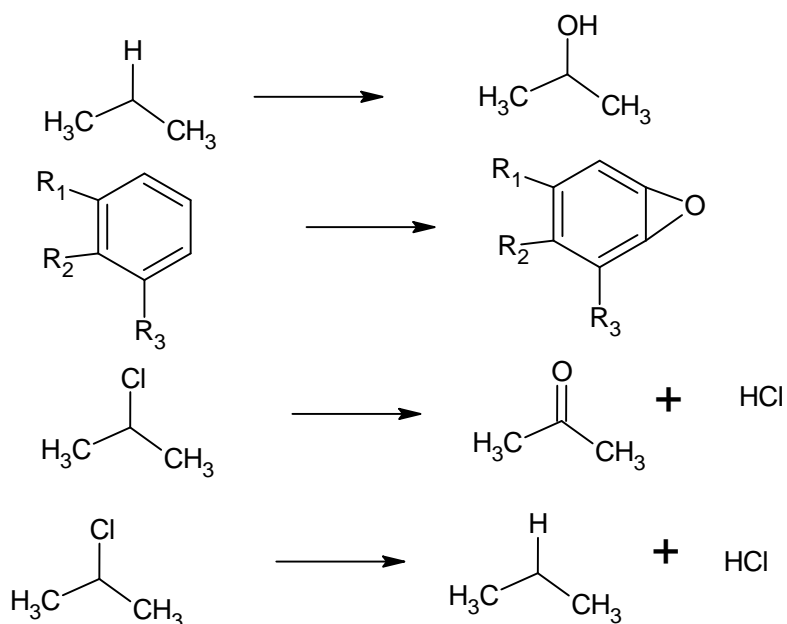
Εικόνα 6.8. Προτεινόμενο μονοπάτι αποδόμησης της cypermethrin από το στέλεχος byBacillus sp. ISTS2 i σε μικρόκοσμους εδαφών.

D.Οξειδοαναγωγάσες

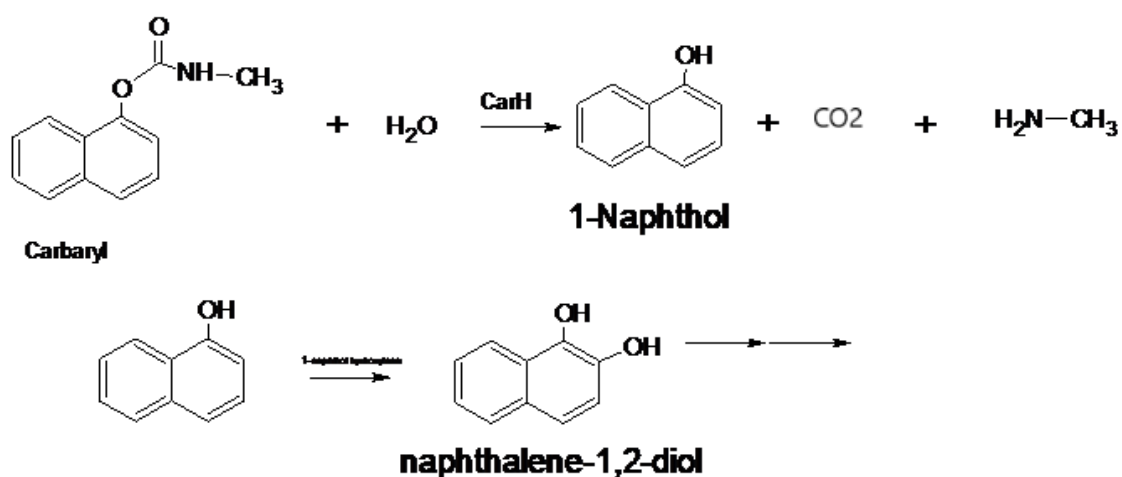
Οι οξειδοαναγωγάσες (E.C1. -E.C 1.21) είναι μια ομάδα ενζύμων που καταλύουν την μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα μόριο (αναγωγικό μέσο, δίνει ηλεκτρόνια) σε ένα άλλο (οξειδωτικό μέσο, δέκτης ηλεκτρονίων). Πολλά από τα ως άνω ένζυμα απαιτούν την παρουσία συμπαραγόντων, οι οποίοι δουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων ή και τα δύο μαζί. Οι οξειδοαναγωγάσες διαιρούνται σε 22 υποτάξεις (EC 1.1-1.21 και 1.97). Αρκετά από τα ένζυμα, αν και έχουν ανάγκη τις συμπάραγοντες έχουν εφαρμογή στην βιοαποκατάσταση. Υπάρχουν ένζυμα που καταλύουν την προσθήκη ηλεκτρονίων στο μοριακό O₂. Σε αυτές τις αντιδράσεις, το μοριακό οξυγόνο ανάγεται σε νερό H₂O ή υπεροξείδιο του υδρογόνου, H₂O₂. Οι οξειδάσες είναι υποτάξη των οξειδορεδοκτασών.

Ένζυμο Κυτόχρωμα (Cytochrome) P450 (CYP): Αποτελείται από μια υπεροικογένεια μονοοξυγονοσών με προσθετική ομάδα αίμης. Μπορούν να καταλύσουν αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής ή οξειδωτικής διάσπασης των ξενοβιοτικών (Εικόνα 9). Φαίνεται ότι διατηρούνται εξελικτικά καθώς τα γονιδιώματα από ιούς, βακτήρια, φύκια, φυτά, μύκητες και ζώα έχουν ισομορφές CYP κωδικοποιημένες (Lamb DC, 2009/ Gonzalez and Lee, 1996).

Στους ευκαρυωτικούς οργανισμούς, το CYP βρίσκεται στο λείο ενδοπλασματικό δίκτυο και μπορεί να βιομετασχηματίσει ένα ευρύ φάσμα ρύπων. Μια ανασκόπηση για τη βιολογία του CYP μπορεί να βρεθεί αλλού (Sevrioukon and, Poulos, 2010). Το CYP καταλύει τη βιοαποικοδόμηση αρωματικών ή αλκυλικών ενώσεων και μπορεί να ενεργοποιήσει τοξικά, δηλαδή, η δράση του CYP σε βιομόρια μπορεί να τα κάνει τοξικά ή να αυξήσει την τοξικότητά τους.



Εικόνα 6. 9. Αντιδράσεις που καταλύεται από CYP: A) οξείδωση (μονοοξυγόνωση), B) οξειδωτική και C) αναγωγική αφυαλογόνωση.



Εικόνα 6.10. Μεταβολικό μονοπάτι του Carbaryl

Η μεταβολική οδός για την αποικοδόμηση των καρβαμιδικών ενορχηστρώνεται από ένζυμα που ανήκουν στην τάξη των υδρολασών και των οξειδοοδουκτασών. Οι υδρολάσες συμμετέχουν σε αντιδράσεις υδρόλυσης του εστερικού ή αμιδικού δεσμού της δομής. Τα καρβαμικά όπως το Carbaryl που φέρουν αρωματικούς δακτύλιους που τα καθιστούν εξαιρετικά υδρόφοβα και ανθεκτικά στη βιοαποικοδόμηση εξαιτίας της δομής συντονισμού του αρωματικού δακτυλίου. Τα βακτήρια «υπερνικούν» αυτό το εμπόδιο με οξυγόνωση (υδροξυλίωση) του αρωματικού δακτυλίου με την δράση των οξυγονασών (μονοοξυγονάσες, διοξυγονάσες, υδροξυλάσες) αυξάνοντας τον βαθμό οξείδωσης.

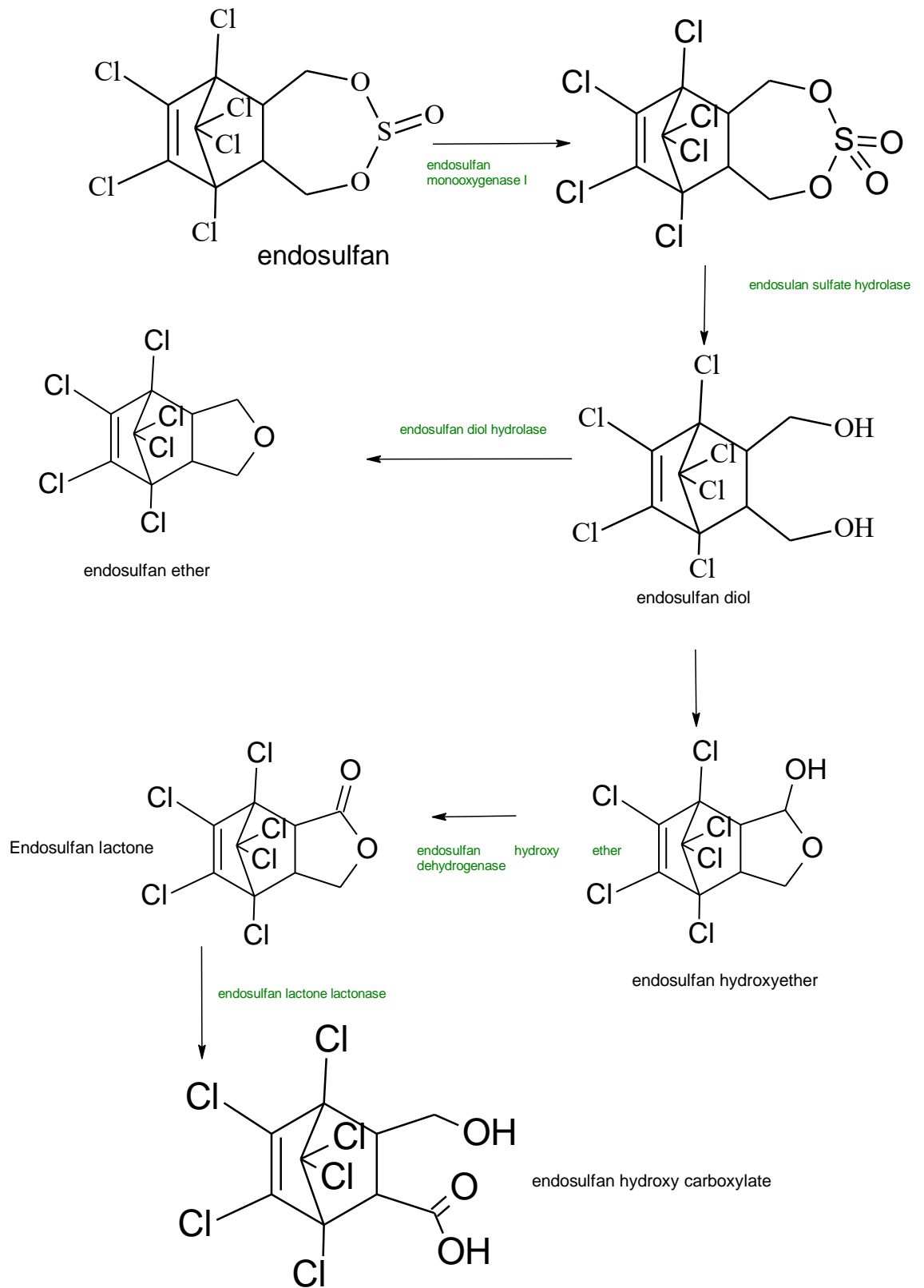
Ένα άλλο παράδειγμα της λειτουργίας αυτών των ενζύμων είναι η αποικοδόμηση του endosulfan μέσω των ενζύμων των οξειδασών. Στο μεταβολικό μονοπάτι βιοαποδόμησης συμμετέχουν διαφορετικοί οργανισμοί που με τα ένζυμα που παρέχουν μπορεί να οδηγήσουν σε πλήρη ανοργανοποίησης του οργανοχλωριωμένου εντομοκτόνου.

Είναι ιδιαίτερα τοξικό και ορμονικός διαταράκτης για αυτό έχει απαγορευθεί η χρήση του στην Ευρωπαϊκή Ένωση και σε άλλα κράτη. Λόγω της εντατικής χρήσης του μπορεί αν ανιχνευθεί σε μεγάλη απόσταση από την αρχική θέση που εφαρμόζεται. Ο κίνδυνος να μολύνει τα τρόφιμα και το νερό αλλά και να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην άγρια ζωή είναι μεγάλος.

Η μοριακή δομή του παρουσιάζει δυο στερεοϊσομερή το α και β endosulfan σε αναλογία 2:1. Οι μικροοργανισμοί παίζουν ρόλο κλειδί στην απομάκρυνση του endosulfan από ρυπασμένες θέσεις λόγω των δυναμικών πολύπλοκων ενζυμικών συστημάτων που διαθέτουν μέσω των οποίων απομακρύνουν χαρακτηριστικές ομάδες στη δομή του ρύπου

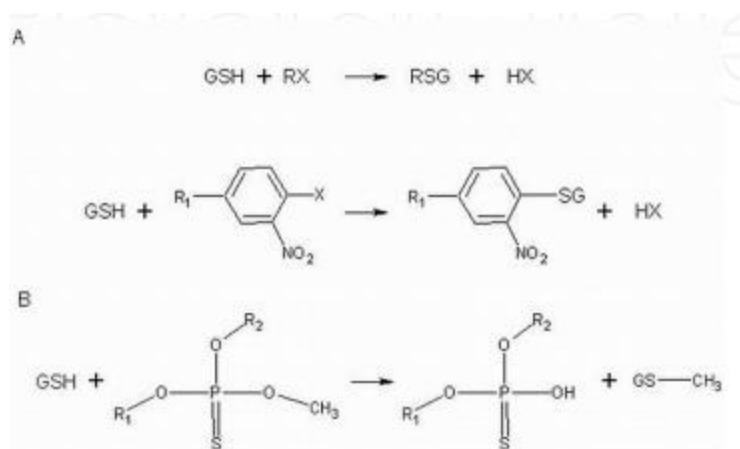
Το φυτοφάρμακο θα υποστεί αντιδράσεις υδρόλυσης και οξείδωσης. Μελέτες στο εργαστήριο που αναπαριστούν τις βιοχημικές μεταβολές στον φυσικό κόσμο δείχνουν την ύπαρξη μεταβολιτών όπως endosulfansulfate και endosulfandiol (endodiol). Αν το endosulfansulphate απελευθερώνεται στα νερά προσροφάται στο ίζημα και βιοσυσσωρεύεται στους υδρόβιους οργανισμούς. Αυτός ο μεταβολίτης έχει παρόμοια τοξικότητα με το μητρικό φυτοφάρμακο και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στο έδαφος συγκρινόμενο με αυτό. Ο σχηματισμός ως αποτέλεσμα της κατάλυσης της μονοοξυγονάσης συνιστά ένα μεγάλο οικολογικό κίνδυνο. Η Endodiol είναι λιγότερο τοξική στα ψάρια και σε άλλους οργανισμούς από το μητρικό συστατικό.

Κάποια ενζυμικά συστήματα δρουν εξειδικευμένα στο ένα από τα δύο ισομερή ή καταλύουν με διαφορετικό ρυθμό το καθένα. Για παράδειγμα, το ένζυμο *Mycobacteriumtuberculosis* ESD αποικοδομεί το beta-endosulfan σε μονοαλδεΐδη και υδροξυαιθέρα, αλλά μετασχηματίζει το alpha-endosulfan στη τοξική μορφή του endosulfansulfate. Εναλλακτικά η υδρόλυση του endosulfan από κάποια βακτήρια (*Pseudomonasaeruginosa*, *Burkholderiacepaeia*) (Hayatsu, et al, 2000) επιφέρει τον λιγότερο τοξικό μεταβολίτη endosulfandiol. Η διόλη μπορεί να μετατραπεί σε αιθέρα ή υδροξυαιθέρα και μετά σε λακτονή του endosulfan, η υδρόλυση της λακτονής σχηματίζει το υδροξυακρβοξυλικό endosulfan.



Εικόνα 6.11. Μεταβολίτες από βιοαποδόμηση του endosulfan μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων

Τρανσφεράσες (Transferases E.C 2.1.1.1 έως E.C 2.10.1.1): Μεταξύ όλων των γνωστών τρανσφερασών, η γλουταθειόνη S-τρανσφεράση (GST) εμπλέκεται κυρίως στη βιοαποικοδόμηση για σκοπούς βιοαποκατάστασης και αποτοξίνωσης ρύπων. Το GST περιλαμβάνει μια υπεροικογένεια ενζύμων που έχουν βρεθεί σε βακτήρια, μύκητες, φύκια, φυτά και ζώα (Herveetal, 2008; Toribio et al, 1996). Παρόλο που καταλύουν τη μεταφορά της γλουταθειόνης σε ηλεκτροφιλικά φυτοφάρμακα, μπορούν επίσης να δείξουν υδρολυτική και υπεροξειδάση δράση (Toribio et al, 1996, (Bansal et al 2013). Είναι ενδιαφέρον ότι το GST μπορεί επίσης να καταλύσει την απο-αλογόνωση των δακτυλίων (Εικόνα 6.12).



Εικόνα 6.12. Σχήμα αντιδράσεων που καταλύεται από GST: A) αφυλογόνωση, B) O-αποαλκυλίωση, (Habig et al,1974).

Μετοπιστές (Translocases): Η μετατόπιση των μορίων από ένα διαμέρισμα κυττάρων σε ένα άλλο καταλύεται από αντλίες που ονομάζονται μετατοπιστές. Ορισμένοι μετατοπιστές εμπλέκονται στη βακτηριακή αντίσταση στα φάρμακα, αλλά αυτή η δραστηριότητα φαίνεται να στερείται σημασίας για τη βιοαποκατάσταση. Αν και δεν αποτελεί βιοαποικοδόμηση, η μετατόπιση είναι ίσως το μόνο βήμα της βιομετατροπής της φάσης III. Στα φυτά, η μετατόπιση είναι μέρος του δευτερογενούς μεταβολισμού και της ανοχής στα ζιζανιοκτόνα. ενδιαφέρον, έχει προταθεί ότι απαιτείται προηγούμενη γλουταθειοποίηση για μετεγκατάσταση σε κενοτόπια (Martinoia et al 1993, Marrs et al , 1995)

6.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την μικροβιακή αποδόμηση

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό της βιοτικής αποδόμησης των φυτοφαρμάκων διακρίνονται σε εσωτερικούς που εξαρτώνται από την χημική δομή του φυτοφαρμάκου και τον μικροβιακό πληθυσμό και σε εξωτερικούς.

Αναφέρονται οι ακόλουθοι:

1. Η αποδόμηση και ο μετασχηματισμός των φυτοφαρμάκων εξαρτάται από τα είδη μικροβίων, την μεταβολική δραστηριότητα και την προσαρμογή.

Τα πειράματα έχουν δείξει ότι οι αντιδράσεις διαφορετικών ειδών μικροοργανισμών ή διαφορετικά στελέχη από το ίδιο είδος με το οργανικό υπόστρωμα ποικίλλουν και ότι οι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να προσαρμόζονται στις συνθήκες του περιβάλλοντος. Οι περισσότεροι ρύποι είναι συνθετικές ετερόλογες ενώσεις που δεν υπάρχουν στην φύση και γι αυτό επιδεικνύουν μια ισχυρή αντίσταση στην βιοαποικοδόμηση. Εξαιτίας της σχετικά πρόσφατης εισόδου τους στη φύση δεν έχει εξελιχθεί ένας μικροοργανισμός βιοαποικοδομητής. Κατά την διαδικασία της προσαρμογής τα ξеноβιοτικά διεγείρουν τους μικροοργανισμούς να παράγουν τα ένζυμα εκείνα που απαιτούνται ή να δημιουργήσουν νέα ένζυμα για την αποδόμηση τους.

Οι ρύποι μπορούν να υποστούν αντιδράσεις αποδόμησης όπως οξείδωση, σχάσης δακτυλίου αφυδρολογόνωση, αναγωγή από διαφορετικά ένζυμα. Τα ένζυμα κατέχουν εξέχουσα θέση στην διαδικασία της αποδόμησης, και έχουν εξελιχθεί σε αποδομητές

Οι μικροοργανισμοί που αποδομούν τα φυτοφάρμακα μπορούν να ευρεθούν σε απόβλητα και εδάφη και είναι βακτήρια, μύκητες ακτινομύκητες άλγη και άλλα μικροβιακά στελέχη. Τα βακτήρια είναι *Pseudomonas*, *Klebsiella* sp., *Bacillus subtilis*, etc. Μύκητες είναι *Trichoderma* spp., *Aspergillus* spp., white rot fungi, κλπ

Όσο πιο μικρός είναι ο χρόνος ο χρόνος διπλασιασμού του πληθυσμού των μικροοργανισμών τόσο πιο πιθανό είναι ο οργανισμός να αναπτύξει ένζυμα βιοαποδομητές. Τοιούτρόπως τα βακτήρια με χρόνο διπλασιασμού στην τάξη των min είναι περισσότερο πιθανό να προσαρμοστούν στην εξέλιξη της αντίστασης στα φυτοφάρμακα σε ένα ρυπασμένο περιβάλλον.

Γνωρίζοντας τον μεταβολισμό των ειδών των βιοαποδομητών ή στελεχών θα βελτιώσει την επιλογή της στρατηγικής της βιοαποκατάστασης είτε με διέγερση των υπαρχόντων βιοαποδομητών είτε προσθέτοντας εξωγενείς πληθυσμούς στην ρυπασμένη περιοχή.

Επιπλέον χάρη στην Μοριακή Βιολογία η μεταβολική ικανότητα βιοαποδόμησης μπορεί να μεταφερθεί από ένα είδος βιοαποδομητή σε έναν άλλο οργανισμό, βελτιώνοντας το δυναμικό αποδόμησης του ρύπου. Για παράδειγμα με την γενετική μηχανική ολόκληρο το μονοπάτι βιοαποδόμησης του παραοξον ενός οργανοφωσφορικού φυτοφαρμάκου «σχεδιάστηκε» για να το εκτελεί ένα μόνο στέλεχος *Pseudomonas putida*

Κάθε βιοαποδομητής δεν μπορεί να αποδομήσει όλα τα είδη των φυτοφαρμάκων ή ακόμη όλα τα φυτοφάρμακα που ανήκουν στο ίδιο είδος. Για παράδειγμα ο βιοαποδομητής του παραθείου, δεν είναι σίγουρο ότι μπορεί να αποδομήσει όλα τα άλλα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα.

2. Επίδραση της δομής των φυτοφαρμάκων

Τα χαρακτηριστικά των ουσιών όπως το Μοριακό Βάρος, η στερεοχημική διάταξη, ο αριθμός και το είδος των υποκαταστατών, η θέση και το είδος υποκαταστάτη επηρεάζουν την ταχύτητα και το βαθμό αποδόμησης. Γενικά τα πολυμερή είναι πιο ανθεκτικά στην διάσπαση από τα μονομερή.

Αν και κάποια επικίνδυνα συστατικά αποδομούνται αργά διαμέσου της ανοργανοποίησης και του συμμεταβολισμού εν τούτοις αποτελούν μία νέα πρόκληση για τον μικροβιακό πληθυσμό.

3. Περιβαλλοντικοί παράγοντες

Η θερμοκρασία, υγρασία, αλατότητα, pH, θρεπτικά, διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο, συγκέντρωση υποστρώματος επιφανειοδραστικής ουσίας επηρεάζουν την αποδόμηση.

Τα βακτήρια ή τα ένζυμα αυτών χρειάζονται κατάλληλη θερμοκρασία, pH και συγκέντρωση υποστρώματος. Η έλλειψη θρεπτικών είναι περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη του μικροβιακού πληθυσμού. Η τήρηση της σωστής αναλογίας C:N:P στο περιβάλλον ρύπανσης μπορεί να προωθήσει την αποδόμηση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Τα βακτήρια δεν παράγουν ενέργεια και χρειάζονται πηγή άνθρακα και ενέργειας, τα θρεπτικά είναι απαραίτητα στην διαδικασία του συμμεταβολισμού. Με σκοπό την αύξηση της ταχύτητας αποδόμησης η αμμωνία και τα φωσφορικά συχνά προστίθενται ώστε να ρυθμίσουν την βιοαποκατάσταση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : Συμπεράσματα

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας είχε ως στόχο την ανάδειξη της επίδρασης της γεωργίας στην ποιότητα των υδάτων, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο επιτυγχάνεται η αποκατάσταση των αποβλήτων. Ιδιαίτερη μνεία έγινε στη γεωργική ρύπανση, της οποίας ο έλεγχος είναι εξαιρετικά δύσκολος, που συνίσταται στην ιδιαίτερα αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών, φωσφόρου και φυτοφαρμάκων με αποτέλεσμα να διαταράσσεται η ποιότητα του ύδατος και να απειλείται η βιωσιμότητα πολλών φυτών και ζώων.

Τα φυτοφάρμακα που απαντώνται πιο συχνά στους ποταμούς της Ελλάδας είναι αυτά που χρησιμοποιούνται ευρέως στην γεωργία. Τα χαρακτηριστικά τους είναι χαμηλότερες τιμές του συντελεστή κατανομής K_{oc} και παρουσιάζουν μέτριο ή υψηλό χρόνο παραμονής στο περιβάλλον.

Ως εκ τούτου, αντιλαμβανόμαστε ότι ενώ τα ρυπασμένα νερά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη γεωργία με βάση ορισμένες τεχνολογίες ασφαλούς χρήσης, ωστόσο προκύπτουν σημαντικά θέματα ανησυχίας σχετικά με την υγεία των καλλιεργητών και των καταναλωτών. Για την επίλυσή τους έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες για την προκαταρκτική επεξεργασία λυμάτων, ώστε αυτά να καθίστανται κατάλληλα για άρδευση (Tsagarakis K. et al, 2001). Τα κύρια ζητήματα στην άρδευση λυμάτων περιλαμβάνουν τους τομείς της επισιτιστικής ασφάλειας, της υγείας, του περιβάλλοντος, της απασχόλησης και της διαβίωσης.

Η γεωργία της Ελλάδας έχει βελτιωθεί σημαντικά από το 1980 και η πρόσθετη γεωργική ανάπτυξη εξαρτάται κυρίως από τη διαθεσιμότητα νερού. Η ζήτηση για νερό άρδευσης είναι υψηλή, καθώς εκτιμάται ότι η μέση ετήσια αύξηση της χρήσης γεωργικών υδάτων κυμαίνεται μεταξύ 1,0 και 1,5 τοις εκατό.

Από τις κυριότερες αγροβιομηχανίες στη χώρα μας είναι τα ελαιοτριβεία, τα εργοστάσια παραγωγής χυμού εσπεριδοειδών και η κτηνοτροφία. Εξετάζονται ενδελεχώς τα απόβλητα των ελαιοτριβείων, της βιομηχανίας χυμού πορτοκαλιών και της κτηνοτροφίας με απώτερο στόχο να αναδειχθούν γενικώς οι τακτικές που ακολουθούνται στη χώρα μας αναφορικά με τη διαχείριση των λυμάτων. Η ετήσια παραγωγή αποβλήτων ελαιοτριβείων εκτιμάται από 7 έως και 30 εκατομμύρια m^3 . Αν και η ποσότητα που παράγεται είναι πολύ μικρότερη από τα οικιακά απόβλητα η παραγωγή τους είναι εποχιακή και παρουσιάζουν μια ιδιαίτερη χημική σύσταση η οποία σε συνδυασμό με την διάθεση τους στο περιβάλλον τα καθιστά ιδιαίτερος τοξικά.

Τα απόβλητα ελαιοτριβείου διατίθενται ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα σε ρέματα και χείμαρρους. Η παραγωγή χυμών εσπεριδοειδών παράγει περίπου κατά 70%

απόβλητα εκ των οποίων 75-80% στερεό και 20-25% υγρό. Τα υγρά απόβλητα που δημιουργούνται από την παραγωγή χυμού πορτοκαλιών έχουν υψηλό οργανικό φορτίο (BOD: 20–1,400 mg/l, COD: 100–2,000 mg/l) και μπορεί να είναι τοξικό λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οργανικού φορτίου συμπεριλαμβανομένων αιθέριων ελαίων τερπενίων και φλαβονοειδών. Αν και η κτηνοτροφία είναι από τις κύριες βιομηχανίες στην Ελλάδα οι επιπτώσεις της στα οικοσυστήματα δεν έχουν καταγραφεί πλήρως. Φαινόμενα έλλειψης οξυγόνου έχουν παρατηρηθεί στην ποτάμια στην Ελλάδα αλλά και στα υπόγεια ύδατα στα οποία εκρέουν απόβλητα σφαγείων. Το αίμα, ένας από τους κύριους ρύπους στα απόβλητα σφαγείων, παρουσιάζει χημική απαίτηση σε οξυγόνο COD περίπου 375 g. Επίσης περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων αιωρούμενου υλικού λίπη φτερά, έλαια, κοπριά, σάρκα και περίσσεια τροφών.

Γενικά τα φυτοφάρμακα που απαντώνται πιο συχνά στους ποταμούς της Ελλάδας είναι αυτά που χρησιμοποιούνται ευρέως στην γεωργία. Τα περισσότερα προκαλούν τοξικότητα στους οργανισμούς κι όταν αποικοδομούνται αφήνουν ρύπους στο περιβάλλον. Η διάδοση στο περιβάλλον συμβαίνει μέσω των επιφανειακών απορροών, της κατείδυσης στο υπόγειο ύδωρ, την εξαέρωση, την μεταφορά μέσω των ανέμων, τα ατυχήματα διαρροής αυτών, την εντατική εφαρμογή τους στις καλλιέργειες. Εκτός από τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας για την απορρύπανση των εδαφών και των υδάτων με υπολείμματα φυτοφαρμάκων εξαιρετικά χρήσιμες είναι η βιοαποκατάσταση.

Η βιοαποκατάσταση των φυτοφαρμάκων επιτυγχάνεται μέσω των ενζυμικών αντιδράσεων των βακτηρίων και των μυκητών, αλλά και των φυτών και των φυκών Δύο είναι οι κύριοι τρόποι μεταβολισμού ξενοβιοτικών ουσιών στο περιβάλλον: Α) καταβολισμός ή ανοργανοποίηση και Β) συμμεταβολισμός. Η γνώση μεταβολισμού των ειδών των βιοαποδομητών θα βελτιώσει την επιλογή της στρατηγικής της βιοαποκατάστασης, είτε με διέγερση των υπαρχόντων αυτόχθονων πληθυσμών βιοαποδομητών, είτε προσθέτοντας εξωγενείς πληθυσμούς στην ρυπασμένη περιοχή.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της βιοαποκατάστασης είναι το χαμηλό κόστος, ότι είναι οικολογικά φιλική και καταναλώνει ελάχιστη ενέργεια. Για τα βακτήρια και τους μύκητες το pH, η θερμοκρασία, η υγρασία ο αριθμός των κυττάρων των μικροοργανισμών, η διαθεσιμότητα του υποστρώματος είναι κάποιοι παράγοντες που καθορίζουν το δυναμικό της βιοαποκατάστασης. Τα φυτά απαιτούν λιγότερη επιθεώρηση, αλλά η εύρεση του κατάλληλου φυτού μπορεί να είναι χρονοβόρα και δύσκολη. Δεν απαιτείται ιδιαίτερη υποδομή. Ο χρόνος βιοαποκατάστασης είναι μέτριος για τους μικροοργανισμούς και μεγάλος για τα φυτά. Για τα

φυτά δεν απαιτείται έλεγχος των μικροβιακών πληθυσμών και είναι η τεχνολογία εκείνη που μπορεί να αποκαταστήσει ρύπους από το έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα. Είναι απαραίτητη και περαιτέρω έρευνα στους μηχανισμούς βιοαποικοδόμησης και βιομετασχηματισμού στα φυτά.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A) ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

1. Bagheri, H.; Hajian, A.; Rezaei, M.; Shirzadmehr, A. (2017). «Composite of Cu metal nanoparticles-multiwall carbon nanotubes-reduced graphene oxide as a novel and high performance platform of the electrochemical sensor for simultaneous determination of nitrite and nitrate». *Journal of Hazardous Materials*.
2. Balan V., 2014, «Current challenges in commercially producing biofuels from Lignocellulosic biomass», *ISRN Biotechnol*.
3. Bansal N. and Kanwar S.S., (2013). Peroxidase(s) in Environment Protection. *The Scientific World Journal* Volume Article ID 714639, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/714639>
4. Barkha V., et al. 2019. «Energy and nutrient recovery from agro-wastes: Rethinking their potential possibilities». Department of Environment and Sustainable Development, Institute of Environment and Sustainable Development (IESD), Banaras Hindu University (BHU), Varanasi-221005, India.
5. Bernardino Velázquez-Fernández J. et al, 2012 «Biodegradation and Bioremediation of Organic Pesticides» Laboratory of Toxicological Biochemistry, Autonomous University of Nayarit, Mexico.
6. Brunet R. & M. Bourbigot M. (2008). «The Influence of the Ozonation Dosage on the Structure and Biodegradability of Pollutants in water, and its Effect on Activated Carbon Filtration». *Science & Engineering*, 4:1, 15-32, DOI: [10.1080/01919518208550935](https://doi.org/10.1080/01919518208550935)
7. Diskowski H., Hofmann T., (2005). «Phosphorus» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.
8. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT. Agricultural Environmental Indicators—Fertilizers Indicators. Available online: <http://www.fao.org/faostat/en/#compare> (accessed on 12 February 2021)
9. Fergus C., January 01, 2002, «The Science of Spring Water». web.archive.org.
10. Field, J. A., 1989, «The Effect of Tannic Compounds on Anaerobic Wastewater Treatment.» Doctoral Thesis. Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands.

11. Florida Industrial and Phosphate Research Institute. Florida Polytechnic University, 2017 «Phosphate Primer». Ανακτήθηκε από [Phosphate Primer \(floridapoly.edu\)](http://Phosphate Primer (floridapoly.edu)) 12-9-2021.
12. Go AW, et al. 2019. «Potentials of agricultural and agro-industrial crop residues for the displacement of fossil fuels: A Philippine context. *Energ. Strateg.*» ISRN Biotechnol.
13. Gonzalez FJ and Lee YH, 1996 «Constitutive expression of hepatic cytochrome P450 genes». *FASEB journal: official publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology*. 1996;10(10):1112-7.
14. Habig Wh et al., 1974 «Glutathione S-transferases. The first enzymatic step in mercapturic acid formation» *The Journal of biological chemistry*. 1974; 249(22):7130-9.
15. Hamdi M., (1993). Future prospects and constraints of olive mill wastewaters use and treatment: a review. [*Bioprocess Engineering*](#) volume 8, pp. 209–214
16. Hayatsu M et al, 2000, «Involvement of two plasmids in fenitrothion degradation by *Burkholderia* sp. strain NF100». *Applied and environmental microbiology*. 2000; 66(4):1737-40.
17. Herve C et al, 2008 «New members of the glutathione transferase family discovered in red and brown algae» *The Biochemical journal*. 2008;412(3):535-44.
18. Jurenka B., 2010, «lime softening»
19. Kapellakis I.E, Tsagarakis K., Avramaki Ch., Angelakis A., (2006). Olive mill wastewater management.
20. Karaouzas N., (2016). Agro-Industrial Wastewater Pollution in Greek River Ecosystems. In Skoulikidis et al. (eds.), «The Rivers of Greece: Evolution, Current Status and Perspectives», *Hdb Env Chem* 59: 169–204, DOI 10.1007/698_2016_453, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016.
21. Karaouzas, I. Et al., 2011. «Bioassays and biochemical biomarkers for assessing olive mill and citrus processing wastewater toxicity». *Environmental Toxicology*, 26, 669–676. In river basins: a case study in Greece». *Agric. Water Manag.* 82:354–370.
22. Lamb DC et al., 2009 «The first virally encoded cytochrome P450. *Journal of virology*». 2009; 83(16):8266-9.
23. Lambropoulou D., et al (2015). Overview of the Pesticide Residues in Greek Rivers: Occurrence and Environmental Risk Assessment.

24. Laue W, Thiemann M, Scheibler E, Wiegand KW (2006). «Nitrates and Nitrites». Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH.
25. Lindwall C., (2019), «From fertilizer runoff to methane emissions, large-scale industrial agriculture pollution takes a toll on the environment». Ανακτήθηκε από [Industrial Agricultural Pollution 101 | NRDC](#)
26. Mali S. et al, 2015, «Water Pollution and Agriculture», στο βιβλίο: Water Pollution and Agriculture-Water, pp.39-47, έκδοση 2015.
27. Martinoia EG et al, 1993 «ATP-dependent glutathione S-conjugate "export" pump in the vacuolar membrane of plants. Nature» 1993; 364:247-49.
28. Marrs KA et al, 1995. «A glutathione S-transferase involved in vacuolar transfer encoded by the maize gene Bronze-2» Nature. 1995;375(6530):397-400.
29. Marecos do Monte, M.H.F., Angelakis, A.N. and Asano, T. (1996). Necessity and basis for the establishment of European guidelines on wastewater reclamation and reuse in the Mediterranean region. Wat. Sci. Tech., 33(10–11), 303–316.
30. Mishra et al, (2020). Carbofuran toxicity and its microbial degradation in contaminated environments. Chemosphere 259 127419.
31. Molalign Medfu T., et al, 2020 «Microbes used as a tool for bioremediation of heavy metal from the environment», Cogent Food & Agriculture, 6:1, 1783174, DOI: 10.1080/23311932.2020.1783174.
32. OECD (ΟΟΣΑ) 2008. Environmental performance of agriculture in OECD countries since 1990. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD).
33. OECD. (ΟΟΣΑ) 2012a. Water quality and agriculture: meeting the policy challenge. OECD Studies on Water. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (available at <http://doi.org/10.1787/9789264168060-en>).
34. OECD. (ΟΟΣΑ) 2012b. New and emerging water pollutants arising from agriculture, prepared by Alistair B.A. Boxall. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Publishing
35. Ornsby D., 1998 «What is a Spring? Suwannee River Water Management District».
36. Özlem Karahan Özgün et al, 2016. «Characteristics and biodegradability of olive mill wastewaters», Environmental Technology, 37:10, 1240-1248, DOI: 10.1080/09593330.2015.1110204.

37. Papadakis E. et al, 2015. «A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 116, 1-9.
38. Persoone G, Marsalek B, Blinova I, Třorčokne A, Zarina D, Manusadzianas L, Nalecz-Jawecki G, Tofan L, Stepanova N, Tothova L, Kolar B (2003) «A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters.» *Environ Toxicol* 18:395–402.
39. *Phragmites australis* (fs.fed.us) <https://www.fs.fed.us/database/feis/plants/graminoid/phraus/all.html>. Accessed on 20-2-2022.
40. Philpott T., 2013. «You Need Phosphorus to Live—and We're Running Out». MotherJones.
41. Romano N., Zeng C. 2007. «Acute toxicity of sodium nitrate, potassium nitrate, and potassium chloride and their effects on the hemolymph composition and gill structure of early juvenile blue swimmer crabs (*Portunuspelagicus* Linnaeus, 1758) (Decapoda, Brachyura, Portunidae)». *Environmental Toxicology and Chemistry*.
42. Sevrioukova I.F, Poulos T.L., (2010). Structural biology of redox partner interactions in P450 cam monooxygenase: a fresh look at an old system». *Archives of biochemistry and biophysics*. 2011;507(1):66-74.
43. Shirlye S., 2020, «Nitrates in the Aquarium». About.com.
44. Singh T., & Singh D.K., (2017) Phytoremediation of organochlorine pesticides: Concept, method, and recent developments, *International Journal of Phytoremediation*, 19:9, 834-843, DOI: 10.1080/15226514.2017.1290579
45. Skoulikidis N. et al. (eds.), *The Rivers of Greece: Evolution, Current Status and Perspectives*, *Hdb Env Chem* (2018) 59: 205–240, DOI 10.1007/698_2015_428, © Springer International Publishing Switzerland 2015, Published online: 24 September 2015.
46. Skoulikidis, N.T.; Karaouzas, I.; Amaxidis, Y.; Lazaridou, M. Impact of EU Environmental Policy Implementation on the Quality and Status of Greek Rivers. *Water* 2021, 13, 1858. <https://doi.org/10.3390/w13131858>
47. Svehla, G. 1979. «Vogel's Textbook of Macro and semimicro qualitative inorganic analysis» (5th ed.). London: LongmanGroup).
48. Todd, K. 1980, «ΠΗΓΕΣ». [www.geo.auth.gr. -of-Environmental-Engineering-1943-7870](http://www.geo.auth.gr/-of-Environmental-Engineering-1943-7870).

49. Toribio F et al, 1996 «Methods for purification of glutathione peroxidase and related enzymes», Journal of chromatography B, Biomedical applications. 1996;684(1-2):77-97.
50. Tsagaraki e. et al, (2006). «Olive Mill Wastewater Treatment» in book: *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*
51. Tsagarakis K. et al, 2001, «Water Resources Status Including Wastewater Treatment and Reuse in Greece Related Problems and Perspectives», Water International.
52. Valavanidis A., Vlachogianni T., (2015). Environmental Pollution of Rivers, Lakes and Wetlands in Greece. Environmental Research and Reports on the State of Greek Freshwater Resources. Recovered from www.chem.uoa.gr.
53. Vogel, Arthur I.; Svehla, G., 1979, «Vogel's Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis,» London: Longman.
54. Yoshida H et al, 1989. «A novel acid phosphatase excreted by *Penicillium funiculosum* that hydrolyzes both phosphodiester and phosphomonoesters with aryl leaving groups», Journal of biochemistry. 1989;105(5):794-8.
55. Zahi et al (2022)., State of knowledge on chemical, biological and nutritional properties of olive mill wastewater). Food Chemistry, 381 132238.

B) ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ

1. ArCLaboratoriesS.A., 2018 «Οδηγία δειγματοληψίας νερού ανθρώπινης κατανάλωσης για χημική ανάλυση» www.arclabs.eu
2. Καγιάρας Ν., (2014). «Προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας του νερού», Ε.Κ.Φ.Ε., Ν. Ευρυτανίας.
3. Νικολαΐδης, Χ., 2012, «Δειγματοληψία νερού και τροφίμων», ΠΕΔΥ ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης.
4. *Cichorium intybus* Πικροράδικο Ραδίκι Άγρια χόρτα | Άγρια Μανιτάρια (agriamanitaria.gr). Πρόσβαση στις 21-2-2022.
5. Φουντουκίδης Ε., 2016, «Χημική Τεχνολογία, Ενότητα 6: Διαλυμένο Οξυγόνο», Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. Πανεπιστημίου Πειραιά, Πειραιάς.

