

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. Διεθνές πλαίσιο

Σε πολλά μέρη του πλανήτη τα υπόγεια ύδατα αποτελούν την μοναδική πηγή πόσιμου νερού τόσο σε αστικές περιοχές όσο και σε αποκεντρωμένες αγροτικές κοινότητες. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, η αύξηση βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή τοξικών ρύπων, όπως ανόργανα ιόντα, μεταλλικά στοιχεία, συνθετικές οργανικές ουσίες, με αποτέλεσμα να έχει αυξηθεί η ανησυχία του κοινού ως προς την ποιότητα των υπογείων υδάτων, από τα οποία προμηθεύεται πόσιμο νερό.

Τα ανόργανα ανιόντα έχουν μεγάλη σημασία δεδομένου ότι είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο και τα ζώα ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα τοξικά ανόργανα ανιόντα μπορεί να περάσουν απαρατήρητα, αφού, οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις τους δεν επαρκούν ώστε να προξενήσουν συναγερμό στους οργανισμούς που είναι αρμόδιοι για τη διενέργεια δειγματοληπτικών ελέγχων πόσιμου νερού, αυξάνοντας έτσι τους πιθανούς κινδύνους για την υγεία (Velizarov et al, 2004). Ωστόσο, μια σειρά ανόργανων ανιόντων έχει βρεθεί σε δυνητικά επιβλαβείς συγκεντρώσεις σε πηγές πόσιμου νερού (DeZuane,1997; Smith et al, 2002; Petrovic et al, 2003).

Τα νιτρικά άλατα λόγω της υψηλής διαλυτότητας τους στο νερό είναι ίσως ο πιο διαδεδομένος ρύπος στα υπόγεια ύδατα (Thomson, 2001), διότι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην αποστράγγιση αποστράγγιση. Οι νιτρικές ενώσεις παρουσιάζουν σοβαρή απειλή για τα αποθέματα πόσιμου νερού (Majumdar & Gupta, 2000; Tate & Arnold, 1990). στις συνηθισμένες σημειακές και μη σημειακές πηγές νιτρορρύπανσης περιλαμβάνονται: γεωργικές και αστικές απορροές, ανεξέλεγκτη διάθεση ανεπεξέργαστων βιομηχανικών αποβλήτων, διαρροές σηπτικών συστημάτων, αποστράγγιση χώρων υγειονομικής ταφής, κοπριάς ζώων κλπ.

## 1.2. Εθνικό και Ευρωπαϊκό πλαίσιο.

Τα τελευταία χρόνια έχουν ξεκινήσει διάφορα προγράμματα εξυγίανσης των υδάτινων πόρων στην Ελλάδα κυρίως για εσωτερικούς περιβαλλοντικούς λόγους, αλλά και λόγω της δέσμευσης της χώρας να συμμορφωθεί με την κοινή περιβαλλοντική πολιτική της Ε.Ε.

Συγκεκριμένα, τα τελευταία 10 χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στον τομέα της επεξεργασίας ρυπασμένων νερών. Το ποσοστό του πληθυσμού που εξυπηρετείται από κάποια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων από μηδέν το 1978 (Papagrigoρίου κ.α., 1995) εκτοξεύθηκε στο 65% το 2003 (Tsagarakis, 2003).

Αν και η πρόοδος θεωρείται τεράστια, λόγω γραφειοκρατικών εμποδίων και κακής διαχείρισης, το 25% των μονάδων που έχουν κατασκευαστεί έως το 1997 δεν λειτουργεί σωστά, προκαλώντας απώλειες 2,6 εκκατομύρια ευρώ. Υπεύθυνες για την απώλεια αυτών των επενδύσεων είναι κυρίως ορισμένες μικρές μονάδες επεξεργασίας (Tsagarakis κ.α., 2001, 1999).

Προκειμένου να αποφευχθεί η περαιτέρω απώλεια κεφαλαίου θα πρέπει να δοθεί στο μέλλον πιο μεγάλη προσοχή στην εξέταση και επιλογή των κατάλληλων τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων για τις μικρές κοινότητες (Tsagarakis κ.α., 2001. Angelakis κ.α., 1999). Επιπλέον, όσον αφορά την επεξεργασία λυμάτων, οι πολιτικές και οι στρατηγικές που ακολουθούνται θα πρέπει να αντικατοπτρίζουν την αλλαγή νοοτροπίας, η οποία δεν θεωρεί πλέον τα βιομηχανικά και αστικά λύματα ως απόβλητα αλλά ως εθνικούς πόρους, και την σωστή διάθεση τους ως μια δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης αυτών των πόρων (Johansson, 1998).

Η Ελλάδα και τα υπόλοιπα κράτη μέλη έχουν συμφωνήσει και πρέπει να συμμορφωθούν με την Οδηγία της Επιτροπής 91/676/ΕΟΚ, για την προστασία των υδάτων από νιτρορρύπανση γεωργικής προέλευσης. Η οδηγία καθορίζει απαραίτητη, μεταξύ άλλων, την θέσπιση κωδίκων ορθής

γεωργικής πρακτικής, οι οποίοι οφείλουν να περιλαμβάνουν κανόνες σχετικά με τις προϋποθέσεις διασποράς λιπασμάτων, όπως:

- ⤴ οι χρονικές περίοδοι κατά τις οποίες δεν ενδείκνυται η διασπορά λιπασμάτων στο έδαφος
- ⤴ η διασπορά λιπασμάτων σε επικλινή εδάφη
- ⤴ η διασπορά λιπασμάτων σε εδάφη κεκορεσμένα με νερό, πλημμυρισμένα, παγωμένα ή σκεπασμένα με χιόνι
- ⤴ η διασπορά λιπασμάτων κοντά σε υδάτινα ρεύματα.

Η απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών είναι απαραίτητη μόνο σε περίπτωση ευαίσθητων αποδεκτών (Commission of the European Communities, CEC, 1998 & 1991). Σε αντίθεση με άλλες θάλασσες (π.χ. Βόρεια Θάλασσα), η θάλασσα της Μεσογείου είναι μάλλον ολιγοτροφική (μικρό πλυθισμό θαλάσσιων οργανισμών) και μπορεί να χαρακτηριστεί ως λιγότερο ευαίσθητος αποδέκτης. Αυτή είναι, τουλάχιστον, η περίπτωση για την πλειοψηφία των ελληνικών θαλασσών και μεγάλων κόλπων (Ανδρεαδάκης, 1997; Ανδρεαδάκης & Κατσαρά, 1995; Papagrigoρίου κ.α., 1995).

Για την πλειοψηφία των κοινοτήτων, που αποθέτουν ανεξέλεγκτα λύματα με τελικό αποδέκτη τις ελληνικές θάλασσες, η επεξεργασία πρώτου βαθμού σε συνδυασμό με τις κατάλληλες μεθόδους απόθεσης λυμάτων θα ήταν αρκετή για τη συμμόρφωσή τους σύμφωνα με τις απαιτήσεις της οδηγίας 91/271/ΕΟΚ., με συνέπεια να διατηρείται έτσι ένα υψηλό επίπεδο αναπαραγωγής ψαριών αλλά και να μειώνονται ταυτόχρονα τα υψηλά επίπεδα θανάτων των θαλάσσιων ειδών (Papagrigoρίου κ.α., 1995). Ωστόσο, τα ποιοτικά κριτήρια που πρέπει να επιτευχθούν για να αποφευχθούν φαινόμενα ευτροφισμού σε ύδατα παράκτιων τουριστικών περιοχών μεγάλης αξίας υποδεικνύει την ανάγκη για υιοθέτηση πιο προηγμένων συστημάτων επεξεργασίας με απομάκρυνση θρεπτικών ουσιών (Ανδρεαδάκης, 1997; Ανδρεαδάκης & Κατσαρά, 1995). Από έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε διάφορους σημαντικούς κόλπους στην Ελλάδα (1989-1992) έχει αποδειχθεί

πως η θρεπτική ουσία για τον περιορισμό του ευτροφισμού των παράκτιων περιοχών και των θαλασσών είναι το άζωτο (Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος, ΕΟΠ, 1996).

Η ποιότητα των ελληνικών επιφανειακών και υπογείων υδάτων θεωρείται αρκετά ικανοποιητική. Σύμφωνα με πρόσφατη έκθεση του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης για την ποιότητα του περιβάλλοντος στην Ελλάδα (ΟΟΣΑ 2000), τα ύδατα των ποταμών έχουν πολύ καλή ποιότητα και φιλοξενούν 78 είδη ψαριών, τα μισά από τα οποία είναι ενδημικά. Αυξημένες συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων (νιτρικά, αμμωνιακά και φωσφορικά) έχουν βρεθεί σε ποταμούς που ρέουν κοντά σε αστικά κέντρα (Πηνειός Θεσσαλίας) ή σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από έντονη γεωργική ή βιομηχανική δραστηριότητα (κάτω ρους Αχελώου, Αλιάκμονας, Αξιός, Εύρος, Λούρος, Σπερχειός και Στρυμόνας). Η κατάσταση των ελληνικών λιμνών είναι περισσότερο κρίσιμη, δεδομένου ότι αυτές είναι αποδέκτες ρύπων μέσω αποστραγγίσεων γεωργικών εκτάσεων (μη σημειακές πηγές ρύπανσης) ή απ' ευθείας απόρριψης αστικών λυμάτων ή/και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (λίμνη Ιωαννίνων, Καστοριάς, Πετρών, Βεγορίτιδα και Βιστωνίδα). Όλες οι παραπάνω λίμνες εμφανίζουν προβλήματα ευτροφισμού (Aggelidis κ.α., 2005).

Όσον αφορά τους αποδέκτες των επιφανειακών υδάτων η ίδια έρευνα έδειξε ότι ένας σημαντικός αριθμός των λιμνών (περίπου 60%) ήταν ευτροφικές ή μεσοτροφικές. Οι λίμνες είναι αποδεκτές ρύπων μέσω αποστραγγίσεων γεωργικών εκτάσεων (μη σημειακές πηγές ρύπανσης) ή απ' ευθείας απόρριψης αστικών λυμάτων ή/και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (λίμνη Ιωαννίνων, Καστοριάς, Πετρών, Βεγορίτιδα και Βιστωνίδα). Όλες οι παραπάνω λίμνες εμφανίζουν προβλήματα ευτροφισμού (Aggelidis κ.α., 2005). Ο φωσφόρος είναι η περιοριστική θρεπτική ουσία για την πλειονότητα των λιμνών (61%), ενώ το άζωτο είναι ο περιοριστικός παράγοντας στην περίπτωση ευτροφισμού (Ανδρεαδάκης & Κατσαρά, 1995). Η τροφική κατάσταση των υδατικών συστημάτων, σε συνδυασμό με την υψηλή οικολογική τους αξία επισημαίνει την ανάγκη για προηγμένη επεξεργασία και απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών. Επίσης, πολλοί από τους

παραλήπτες των επιφανειακών υδάτων και των λυμάτων, ιδιαίτερα στην Ελλάδα (Κυκλάδες, Μακεδονία και Θράκη), προστατεύονται από διεθνείς συμβάσεις (RAMSAR, NATURA κ.λπ.) (Αυγητίδης, 2003).

Η απόθεση ουσιών με υψηλά επίπεδα φωσφόρου και αζώτου σε υδάτινα σώματα όχι μόνο παρουσιάζει ενδεχόμενο κίνδυνο για την φυσική τροφική τους κατάσταση αλλά και για την οικολογική τους αξία. Αυτό σημαίνει και απώλεια πολύτιμων πόρων για την περιοχή. Τα θρεπτικά συστατικά των φυτών ανακυκλώνονται στη φύση, αλλά η ανθρώπινη παρέμβαση έχει διαταράξει το οικοσύστημα χωρίς ιδιαίτερη προσπάθεια να το συνεφέρει στη φυσική του κατάσταση. Για να επαναφέρουμε το σύστημα και να διατηρηθούν οι βιοχημικοί κύκλοι του φωσφόρου και του αζώτου, πρέπει τα θρεπτικά συστατικά των λυμάτων να επαναχρησιμοποιούνται σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις ώστε να αντισταθμίζουν την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών που επέρχεται κατά την συγκομιδή.

Αν και η κριτική σχετικά με την αποτελεσματικότητα της βιολογικής γεωργίας και την ικανότητά της να εξασφαλίσει μακροπρόθεσμα επαρκή παραγωγή τροφίμων (Kirchmann & Ryan, 2005; Kirchmann & Thorvaldsson, 2000), δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η βιωσιμότητα των περισσότερων γεωργικών συστημάτων εξαρτάται από την ανακύκλωση των θρεπτικών ουσιών. Συγκεκριμένα για τεχνητά λιπάσματα θα πρέπει να προτιμούνται τα υγρά απόβλητα και τα ανθρώπινα περιττώματα (Heinonen-Tanski & Van Wijk-Sijbesma, 2005; Werner, 2003). Λαμβάνοντας υπόψη ότι το 92% της παραγόμενης λυματολάσπης από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών λυμάτων στην Ελλάδα οδηγούνται για υγειονομική ταφή και μόνο το 8% ανακυκλώνεται (European Topic Center on Resource and Waste Management ETC / RWM, 2006), ενώ χρησιμοποιούνται 334.000 τόνοι / έτος αζώτου και 144.000 τόνοι / έτος φωσφορικών P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Dassenakis, 2000) για τεχνητά λιπάσματα, ο διαχωρισμός των θρεπτικών ουσιών από τα λύματα και η επαναχρησιμοποίησή τους στη γεωργία μπορεί να θεωρηθεί ως επιτακτική λύση.

Η εκ νέου χρήση της ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ως λίπασμα είναι ένας τρόπος να ανακτηθούν τα θρεπτικά συστατικά. Ωστόσο, η συνεργασία των ειδικών μονάδων επεξεργασίας με την πλειοψηφία των μικρών και απομακρυσμένων αγροτικών κοινοτήτων είναι τεχνικά και ουσιαστικά αδύνατη και τέλος οικονομικά ασύμφορη (Dialinas, 2003). Για τον λόγο αυτό στο 14% του μόνιμου πληθυσμού που ζει σε χωριά με λιγότερα από 500 άτομα, προτείνεται η επί τόπου τοποθέτηση τεχνολογιών επεξεργασίας (Tsagarakis, 2003). Οι Tsagarakis κ.α. (1999) και Aggelakas (1999) υποστηρίζουν ότι σε αυτές τις περιπτώσεις θα πρέπει να επιλέγονται μικρά, αποκεντρωμένα, χαμηλού κόστους συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με βάση τις φυσικές διαδικασίες, για τα οποία δεν απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό. Επιπλέον, τα επιλεγμένα συστήματα θα πρέπει να επιτρέπουν την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση των επεξεργασμένων λυμάτων σε τοπικό επίπεδο.

Εκτός λοιπόν από την χρήση φυσικών μέσων προσρόφησης για την διαχείριση υδατικών αποβλήτων μετά από συστήματα σηπτικών δεξαμενών θα υπάρξει μια νέα εστίαση των εν λόγω μεθόδων προς τις πιο αποκεντρωμένες κοινότητες. Όπως επισημάνουν οι Mothershill κ.α., (2000) και οι Birch κ.α., (2005), η αφαίρεση θρεπτικών ουσιών μέσω ροφητικών υλικών θα αποδειχθεί στο μέλλον πολύ δημοφιλής.

### 1.3 Στόχοι

Οι ροφητικές ιδιότητες που εμφανίζουν ορισμένα υλικά είναι παλιές και γνωστές αντιλήψεις μεταξύ ερευνητών, αλλά η εφαρμογή τους στην επεξεργασία υδάτων είναι σχετικά νέα και πολλά υποσχόμενη. Ο κύριος σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η ταυτοποίηση των αζωτούχων ρύπων που προκαλούν ανησυχία, η επισήμανση των επιπτώσεων και η παρουσίαση επιλεγμένων φυσικών μέσων ρόφησης. Μαζί με τον χαρακτηρισμό των μέσων, θα εξεταστεί η ικανότητά τους να απομακρύνουν αζωτούχες ενώσεις, ενώ με διεξοδική ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, θα

παρουσιαστούν τα ευρήματα της προϋπάρχουσας έρευνας. Επίσης, θα γίνει ανάλυση τις των μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, παρέχοντας παράλληλα μια πρωτότυπη ερμηνεία για τα πεδία εφαρμογής και το μέλλον τους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ.

### 2.1. Ο κύκλος του αζώτου.

Το 79% κατ' όγκο του ατμοσφαιρικού αέρα αποτελείται από άζωτο. Τα συνολικά αποθέματα του αζώτου είναι διανεμημένα ανάμεσα σε τρεις βασικές δεξαμενές: την ατμόσφαιρα, το έδαφος και το οργανικό άζωτο της βιομάζας.

Το 90% του αζώτου του εδάφους είναι οργανικής μορφής και προέρχεται από τα κατάλοιπα φυτικών και ζωικών ιστών και μικροοργανισμών. Ωστόσο, το οργανικό αυτό άζωτο είναι αδιάλυτο και τα φυτά και οι διάφοροι ζωντανοί οργανισμοί δεν μπορούν να τον προσλάβουν άμεσα. Χρειάζεται να μετατραπεί σε κατάλληλες μορφές, υπό τις οποίες μπορεί να προσληφθεί (Τσέζος & Ρεμουντάκη, 2010). Κατά τη διαδικασία αποδόμησης, ορισμένα βακτήρια και μύκητες μετατρέπουν το οργανικό άζωτο σε αμμωνία μέσω μίας διαδικασίας, η οποία ονομάζεται αμμωνιοποίηση. Το μεγαλύτερο μέρος της αμμωνίας ανάγεται σε νιτρικές ενώσεις από νιτροποιητικά βακτήρια.

Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας αυτής περιλαμβάνει την οξειδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη από μικροοργανισμούς του γένους *Nitrosomonas*, οι οποίοι στη συνέχεια οξειδώνονται περαιτέρω σε νιτρικά  $\text{NO}_3^-$  από βακτήρια του γένους *Nitrobacter*. Τέλος, τα νιτρικά ανάγονται σε μοριακό άζωτο, το οποίο επιστρέφει στην ατμόσφαιρα μέσω των φυτών και ορισμένων αναερόβιων βακτηρίων, όπως αυτά του γένους *Thiobacillus denitrificans* σε μια διαδικασία που ονομάζεται απονίτρωση.



Οι διεργασίες κατά τις οποίες συμβαίνει η μετατροπή αυτή είναι οι εξής:

#### A) Βιολογική δέσμευση:

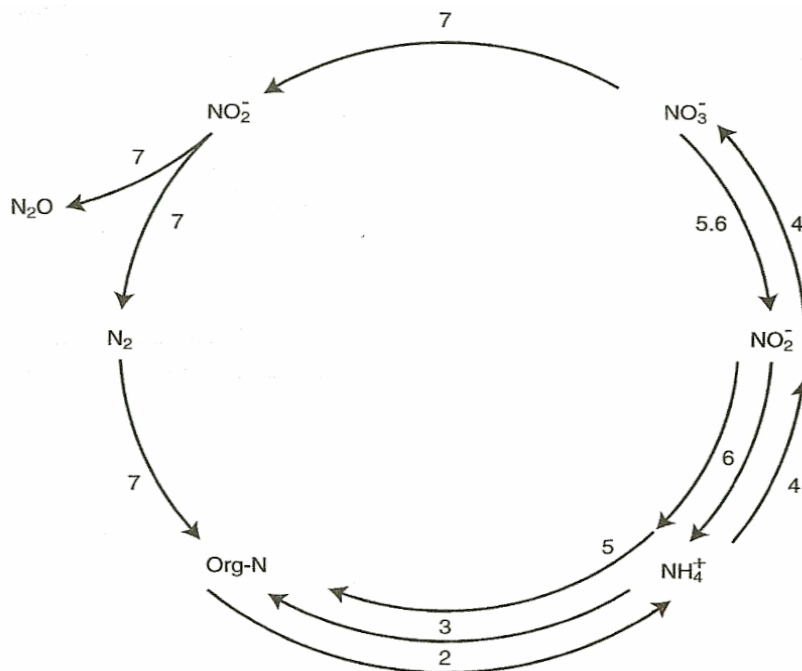
Με τον όρο βιολογική δέσμευση του αζώτου (biological nitrogen fixation, BNF) εννοείται η διαδικασία κατά την οποία το 75% του συνολικού αζώτου μετατρέπεται σε αμμωνία από ορισμένους μικροοργανισμούς, δηλαδή, κατά την οποία το μοριακό άζωτο της ατμόσφαιρας ανάγεται βιολογικά σε  $\text{NH}_4^+$ . Την ικανότητα αυτή, απ' ό,τι μέχρι σήμερα γνωρίζουμε, παρουσιάζουν μόνο κάποιοι προκαρυωτικοί οργανισμοί, οι οποίοι διαθέτουν το απαραίτητο για την αναγωγή αυτή ενζυμικό σύστημα της νιτρογενάσης (Παπαδέλλη, 1999).

#### B) Ατμοσφαιρική δέσμευση:

Ένα ποσοστό 10% του συνολικού αζώτου που δεσμεύεται οφείλεται σε φυσικά φαινόμενα. Κατά τη διάρκεια καταιγίδων, οι αστραπές έχουν ως συνέπεια τη στιγμιαία δημιουργία ζωνών υψηλής ενέργειας που ενδεχομένως οδηγούν στο σχηματισμό νιτρικών ιόντων από το άζωτο και το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Οι σταγόνες της βροχής μεταφέρουν αυτή τη μορφή του αζώτου στο έδαφος, όπου και προσλαμβάνεται από τα φυτά (Τσέζος & Ρεμουντάκη, 2010)

## 2.2. Αζωτούχες ενώσεις.

Ο κύκλος του αζώτου (Σχήμα 1) προσδιορίζει τις διάφορες χημικές μορφές του αζώτου και απεικονίζει την γνωστή πορεία του μετασχηματισμού του. Όπως φαίνεται, το άζωτο μπορεί να εμφανίζεται σε επτά στάδια οξείδωσης.



Σχήμα 1. σχηματική άποψη των βιοτικών μέρος του αζώτου βιοχημικών κύκλο.  
 (1 = Δέσμευση αζώτου, 2 = Ανοργανοποίηση, 3 = Ακίνητοποίηση (αφομοίωση αμμωνίας), 4 = Νιτροποίηση, 5 = Ακίνητοποίηση (αφομοίωση νιτρικών και νιτρωδών), 6 = Αναγωγή νιτρικών 7 = Απονιτροποίηση)  
 (Πηγή: Water Environment Federation)

Ωστόσο, μόνο η αμμωνία, το αέριο άζωτο, τα νιτρώδη και τα νιτρικά έχουν σημασία στο υδάτινο περιβάλλον. Τα επίπεδα συγκέντρωσης των διαφόρων ενώσεων ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με τη γεωγραφική τοποθεσία, τη τοπική γεωλογία και τη χρήση γης, αλλά τα νιτρικά άλατα είναι συνήθως τα πιο σημαντικά για τα ύδατα. Τα επίπεδα αζώτου σε υδάτινα συστήματα, όπως και του φωσφόρου, είναι άμεσα συνδεδεμένα με την υπερτροφία φυκιών (Seip, 1991). Τα συνολικά επίπεδα αζώτου στα νερά μπορεί να ποικίλουν σε ποταμούς με βαριά ρύπανση από το ελάχιστο 0,1 mg/l μέχρι 10 mg/l ή και ακόμα περισσότερο (Johnes & Burt, 1991).

Οι συγκεντρώσεις αμμωνίας και νιτρωδών αλάτων ενός ποταμού σπάνια υπερβαίνουν τα 0,5 mg/l και είναι συνήθως πολύ χαμηλότερες από αυτές των νιτρικών. Οι υψηλότερες τιμές είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής ρύπανσης και μπορεί να φτάσουν σε επίπεδα μέχρι και 2 mg/l (Robards et al, 1994). Οι

μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) και τα ενδεικτικά επίπεδα για πόσιμο νερό συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας1. Τιμές σύμφωνα με την Οδηγία (98/83/EC) για το πόσιμο νερό, σε ύδατα κατηγορίας Α1. (πηγή: EPA, 2001)

Αζωτούχες ενώσεις	Μονάδες	Οριακή τιμή I (imperative value)
Νιτρικά	mg/l NO <sub>3</sub>	50
Αμμωνιακά	mg/l NH <sub>4</sub>	0,50
Νιτρώδη	mg/l NO <sub>2</sub>	0,50
Kjeldahl άζωτο (total)	mg/l N	1

Επιπτώσεις δεν εμφανίζονται μόνο στον άνθρωπο. Μέγιστες συγκεντρώσεις για το πόσιμο νερό για τα ζώα είναι 1500 mg NO<sub>3</sub>-N/l και 30 mg NO<sub>2</sub>-N/l (Australian and New Zealand Environment Conservation Council, ANZECC, 2000). Διάφοροι φορείς έχουν προτείνει κατευθυντήριες τιμές για τα θρεπτικά συστατικά σε ποτάμια και ρέματα. Πιο πρόσφατα, έχει αναγνωριστεί το γεγονός ότι η επιβολή ενός μοναδικού αριθμητικού κριτηρίου δεν είναι κατάλληλη λόγω του ότι τα συστήματα διαφέρουν ως προς την ανταπόκρισή τους και την ικανότητα τους να αντιμετωπίσουν αυξημένα επίπεδα θρεπτικών ουσιών. Ειδικές μελέτες είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό του δυναμικού της ανάπτυξης ανεπιθύμητων φυτών, κατά τις οποίες μπορούν να καθοριστούν κατευθυντήριες γραμμές για συγκεκριμένα υδατικά συστήματα (Robards, 1994). Υψηλά επίπεδα φωσφορούχων και αζωτούχων ενώσεων προκαλούν ευτροφικά, και όχι μόνο, προβλήματα σε υδατικά σώματα.

Οι ανόργανες αζωτούχες ενώσεις έχουν χαρακτηριστεί χημικά ενώ οι οργανικές (Antai, 1991) εμφανίζονται σε μια σειρά από φυσικές ουσίες, όπως η ουρία, πρωτεΐνες, πεπτιδία και νουκλεϊκά οξέα, όπως επίσης και σε πολυάριθμες συνθετικές οργανικές ουσίες. Ουσιαστικά, οργανικό άζωτο ορίζεται το οργανικά δεσμευμένο άζωτο σε κατάσταση οξειδωσης -3. Ως εκ τούτου, δεν περιλαμβάνονται όλες οι οργανικές ενώσεις του αζώτου (Robards κ.α., 1994).

### 2.3. Πηγές αζωτούχων.

Οι ενώσεις που περιέχουν άζωτο προκύπτουν (Hager & Schemel, 1992) από φυσικές διαδικασίες (π.χ., υδρόλυση ουρίας) και από ανθρωπογενείς πηγές (π.χ., τα νιτρώδη άλατα χρησιμοποιούνται ως αναστολέας διάβρωσης σε βιομηχανικά ύδατα και γεωργικά λιπάσματα). Η αμμωνία είναι ένα προϊόν της μικροβιολογικής αποσύνθεσης φυτικών και ζωικών πρωτεϊνών και προστίθεται ως λίπασμα απευθείας σε εκτάσεις. Η παρουσία του αζώτου υπό μορφή αμμωνιακών ειδών σε επιφανειακά ύδατα σημαίνει συνήθως ρύπανση οικιακής προέλευσης ενώ η παρουσία της στα υπόγεια ύδατα είναι φυσιολογική και είναι αποτέλεσμα μικροβιολογικών μεθόδων. Το άζωτο υπό μορφή νιτρωδών ενώσεων εμφανίζεται ως ενδιάμεσο στάδιο της μικροβιολογικής αποσύνθεσης άλλων ενώσεων που περιέχουν άζωτο. Υπάρχουν βακτήρια που μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρώδη υπό αερόβιες συνθήκες. Βακτηριακή αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη μπορεί επίσης να εμφανιστεί σε αναερόβιες συνθήκες. Η πιο οξειδωμένη μορφή του αζώτου (οξειδωτική κατάσταση +5) συνήθως βρίσκεται στο νερό και είναι η νιτρική ενώ υπάρχουν βακτήρια που μετατρέπουν τα νιτρώδη σε νιτρικά άλατα κάτω από αερόβιες συνθήκες.

### 2.4. Έκταση του προβλήματος

Η διαθεσιμότητα φθινών και κακής ποιότητας λιπασμάτων από τις αρχές του 20ού αιώνα έχει συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στην αύξηση παραγωγής τροφίμων και ζωοτροφών. Από το 1960 μέχρι το 1990 η ποσότητα αζωτούχων λιπασμάτων που χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες πενταπλασιάστηκε. Ακόμη και σήμερα, αν και με βραδύτερους ρυθμούς, οι ανάγκες σε λίπασμα αυξάνονται. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, η κατανάλωση λιπασμάτων αναμένεται να διπλασιαστεί μέχρι το 2020 με γοργούς ρυθμούς, ιδίως στην Αφρική και τη Νότια Ασία. Το να προσδιορίζει ένας γεωργός από μόνος του πότε και σε τι ποσότητα χρειάζονται λίπασμα οι καλλιέργειες δεν είναι απλή

υπόθεση και λόγω αυτού η υπερκατανάλωση αζωτούχων λιπασμάτων είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο. Ωστόσο, πάνω από 50% των νιτρικών που εισρέουν από τα λιπάσματα και τις κοπριές ζώων δεν υφίστανται σωστή διαχείριση. Δεν υπάρχει δηλαδή συλλογή και επαναχρησιμοποίηση των θρεπτικών με αποτέλεσμα να διαχέονται στο ευρύτερο περιβάλλον. Αν και οι γεωργικής προέλευσης νιτρικές ενώσεις κυριαρχούν στις πηγές νιτρορρύπανσης, σηπτικά συστήματα και βόθροι μαζί με τα σωματίδια οξειδίου του αζώτου που προέρχονται από αυτοκίνητα και σταθμούς ηλεκτρικής ενέργειας συμβάλουν στη δημιουργία ρύπων. Αυτό δημιουργεί μια σειρά προβλημάτων περιβαλλοντικής φύσεως αλλά και για την ανθρώπινη υγεία.

#### 2.4.1. Επιπτώσεις στον άνθρωπο

Το νερό που καταναλώνουμε καθημερινά για ύδρευση και άρδευση περιέχει εκ φύσεως νιτρώδη  $\text{NO}_2$  και νιτρικά  $\text{NO}_3$ , αφού αποτελούν τμήμα του φυσικού κύκλου του αζώτου. Συνήθως, οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στις οποίες συναντάμε τις αζωτούχες αυτές ενώσεις είναι εντελώς ακίνδυνες. Δύο από τα πιο κοινά στοιχεία της γης, το άζωτο και το οξυγόνο, συνδυάζονται για να δημιουργήσουν αυτές τις ενώσεις. Τα νιτρικά άλατα βρίσκονται στον αέρα, στο έδαφος, σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (υπόγεια πόσιμα νερά) και θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη πανίδας. Σε αερόβιες συνθήκες μπορούν και δεισδύουν στον υδροφόρο ορίζοντα.

Επειδή τα νιτρικά είναι αναπόσπαστο κομμάτι της ανάπτυξης φυτών, πολλά τεχνητά λιπάσματα με μεγάλες περιεκτικότητες σε νιτρικά χρησιμοποιούνται σε χλοοτάπητες, γήπεδα γκολφ αλλά και σε καλλιέργειες ολόκληρων αγροτικών κοινοτήτων. Εκτός από την βιομηχανία λιπασμάτων, η βιομηχανία παραγωγής εκρηκτικών και η βιομηχανία κονσερβοποίησης τροφίμων είναι αυτές που διακινούν τις μεγαλύτερες ποσότητες νιτρικών. Επίσης, νιτρικά άλατα χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση του χρώματος κρεάτων και για την συντήρησή τους (U.S. Environmental Protection Agency, EPA).

Η κύρια πηγή νιτρικών για τον άνθρωπο είναι η κατανάλωση λαχανικών, από τα οποία προσλαμβάνεται πάνω από το 70% των νιτρικών της διατροφής μας. Το κουνουπίδι, το λάχανο, το μπρόκολο, το σπανάκι και βολβώδη λαχανικά (πατάτες, τεύτλα, γογγύλια, κλπ) περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες νιτρικών αλάτων από άλλες φυτικές τροφές.

Ορισμένα κράτη μέλη επιτρέπεται να διατίθενται προσωρινά στην επικράτειά τους σπανάκια και μαρούλια, τα οποία παρουσιάζουν περιεκτικότητα σε νιτρικά υψηλότερη από εκείνη που ορίζεται στο παράρτημα του παρόντος κανονισμού, υπό την προϋπόθεση ότι οι ποσότητες αυτές να παραμένουν αποδεκτές για την προστασία της δημόσιας υγείας. Η μεταβατική αυτή περίοδος επιτρέπει στα κράτη μέλη να λάβουν τα απαραίτητα μέτρα προκειμένου να συμμορφωθούν προς τα κοινοτικά πρότυπα το ταχύτερο δυνατόν.

Ένα μικρό ποσοστό ( περίπου το 6% ) των νιτρικών ιόνων που εισέρχεται στον οργανισμό μας προέρχεται από το κρέας που καταναλώνουμε και τα συντηρητικά που εμπεριέχονται σε αυτό. Σε περιοχές σε μικρή απόσταση από καλλιεργήσιμες εκτάσεις, τα νιτρικά άλατα είναι μια σημαντική πηγή ρύπανσης για τα ρηχά υδροφόρα στρώματα που παρέχουν πόσιμο νερό.

Σε πολλές χώρες υπάρχουν αυστηρά όρια για την επιτρεπόμενη συγκέντρωση των αζωτούχων ιόντων στο πόσιμο νερό και σε πολλά επιφανειακά ύδατα. Στην Ε.Ε., το όριο είναι 50 mg νιτρικών ανά λίτρο ενώ στις ΗΠΑ είναι 44 mg ανά λίτρο. Τα όρια αυτά είναι σε συμφωνία με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO). Η έρευνα ολοκληρώθηκε το 1970, αναθεωρήθηκε και επιβεβαιώθηκε το 2008 (Powlson et al.).

Τα προβλήματα παρουσιάζονται, όταν η περιεκτικότητα αζωτούχων ενώσεων και η παρουσία νιτρικών ξεπεράσει τις κανονικές για το περιβάλλον του τιμές, οπότε μπορεί πλέον να θεωρηθεί ρύπος.

Η έκθεση της Επιτροπής για την περίοδο 2004- 2007 αποκαλύπτει ότι το 15% των σταθμών παρακολούθησης υπογείων υδάτων στην ΕΕ-27 βρίσκονται σε επίπεδα πάνω από το όριο των 50 mg νιτρικών ιόντων ανά λίτρο.

Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν τα ανώτατα επίπεδα για νιτρικές ενώσεις, τα οποία είναι πολύ υψηλότερα από τα φυσικά, και κρίνονται πολύ επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό. Το αποδεκτό όριο ημερήσιας πρόσληψης που ορίζει η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια Τροφίμων (European Food Safety Authority, EFSA) είναι 3,65 mg/kg σωματικού βάρους (σ. β.).

#### Σύνδρομο “κυανωτικού βρέφους” - Blue Baby Syndrome

Τα επίπεδα νιτρικών ιόντων πάνω από το προαναφερθέν επίπεδο προκαλούν μια θανατηφόρα διαταραχή του αίματος σε βρέφη κάτω των έξι μηνών που ονομάζεται μεθαιμοσφαιριναιμία ή σύνδρομο "blue baby". Στην οποία υπάρχει μείωση της ικανότητας μεταφοράς οξυγόνου του αίματος.

Η μεθαιμοσφαιριναιμία είναι η κατάσταση στο αίμα που προκαλεί κυάνωση σε βρέφη. Αιματοσφαιρίδια πιθανώς σχηματίζονται στον εντερικό σωλήνα του βρέφους, και τα βακτήρια μετατρέπουν τα νιτρικά ιόντα σε νιτρώδη (Comly, 1987). Τα νιτρώδη αντιδρούν στη συνέχεια με μόρια της αιμοσφαιρίνης για να σχηματίσουν αιματοσφαιρίδια. Σε όξινο περιβάλλον, όπως αυτό του στομαχιού, η αντίδραση συμβαίνει αρκετά γρήγορα (Comly, 1987). Αυτή η τροποποιημένη μορφή της πρωτεΐνης του αίματος εμποδίζει τα κύτταρα του αίματος να προσροφήσουν οξυγόνο, πράγμα που οδηγεί στην αργή ασφυξία του βρέφους με πιθανή κατάληξη τον θάνατο (Gustafson, 1993; Finley, 1990). Λόγω της έλλειψης οξυγόνου, το βρέφος μπορεί να λάβει μπλε ή μωβ απόχρωση στα χείλη και τα άκρα (Comly, 1987). Άλλα συμπτώματα της μεθαιμοσφαιριναιμίας βρέφους είναι γαστρεντερικές διαταραχές, όπως ο εμετός, η διάρροια και το καφέ χρώμα του αίματος (Johnson κ.α., 1987. Comly, 1987).

## Καρκίνος του στομάχου και του γαστρεντερικού συστήματος

Παρά το γεγονός ότι πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί, οι οποίες ερευνούν τη σχέση μεταξύ πρόσληψης νιτρικών αλάτων και καρκίνου του στομάχου και του γαστρεντερικού συστήματος, δεν υπάρχουν πειστικές αποδείξεις ότι υπάρχει συσχετισμός. Αντίθετα, δύο συγκεκριμένες μελέτες στο Ηνωμένο Βασίλειο έχουν δείξει την αντίστροφη συσχέτιση, όπου οι πιθανότητες εμφάνισης καρκίνου του στομάχου είναι υψηλότερες σε περιοχές όπου η συγκέντρωση των υπογείων υδάτων σε νιτρικά άλατα είναι χαμηλή έως πολύ χαμηλή (Payne, 1993. Forman κ.α., 1985). Οι επιστήμονες υποστηρίζουν ότι τα νιτρικά αποτελούν δυνητικό κίνδυνο λόγω των αντιδράσεων νιτροποίησης, οι οποίες, με την παρουσία κατάλληλων υποστρωμάτων, σχηματίζουν νιτρώδεις ενώσεις που είναι έντονα καρκινογόνες για τα ζώα (Forman κ.α., 1985). Σε άλλες περιοχές του κόσμου, όπως η Κολομβία, η Χιλή, η Ιαπωνία, η Δανία, η Ουγγαρία και η Ιταλία, παρόμοιες μελέτες έχουν διεξαχθεί και έχουν δείξει πως υπάρχει συσχετισμός, αν και δεν υπάρχει ακόμα κανένα συγκεκριμένο αποδεικτικό στοιχείο το οποίο να υποστηρίζει αυτή τη θεωρία (Forman κ.α., 1985). Προς το παρόν, δεν έχουν παρατηρηθεί άλλες τοξικές επιδράσεις σε συνθήκες υψηλών επιπέδων νιτρικών ιόντων. Εκτός της μεθαιμοσφαιριαιμίας, ακόμη και σε έκθεση σε επίπεδα 111mg /l δεν υπήρξαν προβλήματα σε βρέφη, (Gustafson, 1993). Αυτή η ασυνέπεια δείχνει ότι τα νιτρικά άλατα δεν μπορούν να ενοχοποιηθούν για τα τοπικά αυξημένα ποσοστά θνησιμότητας από καρκίνο του γαστρικού συστήματος. Αυτά θα μπορούσαν να προκύψουν από μια σειρά άλλων παραγόντων, όπως είναι τα υψηλά επίπεδα φυτοφαρμάκων, η παρουσία κολοβακτηριδίων ή και άλλες ρυπαντικές ουσίες των υπόγειων υδάτων.



#### 2.4.2. Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Ο ευτροφισμός είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για περιγραφή της φυσικής διαδικασίας κατά την οποία αυξάνει η βιολογική παραγωγικότητα ενός υδάτινου σώματος σε συνάρτηση με την ηλικία του. Αυτό είναι συνήθως αποτέλεσμα της δέσμευσης φυτικών θρεπτικών συστατικών που εμφανίζονται από τα εισρέοντα ύδατα, από το φυτοπλαγκτόν και άλλους υδρόβιους οργανισμούς κατά την ανάπτυξή τους. Το φαινόμενο αυτό επιφέρει και νέα περεταίρω ανάπτυξη. Οι οργανισμοί και τα φυτά που τελικά προκύπτουν, νεκρώνουν και κατευθύνονται προς τον πυθμένα, όπου σε μεγάλο βαθμό αποσυντίθενται. Κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης, οι θρεπτικές ουσίες απελευθερώνονται στο νερό και ανηφορίζουν προς τα ανώτερα, ευήλια στρώματα νερού. Ο συνεχής εμπλουτισμός από την ανακύκλωση και την προσθήκη νέων θρεπτικών από εξωτερικές πηγές αναπτύσσει διαρκώς νέους οργανισμούς που επεκτείνουν το φαινόμενο. Υπόλειμμα από την αποσύνθεση μεταφέρεται από εισερχόμενα νερά και σταδιακά γεμίζουν τη λίμνη ή δεξαμενή. Ευτροφικά ονομάζουμε τα νερά με υψηλό βαθμό βιολογικής παραγωγικότητας. Πολλές παράμετροι χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της τροφικής κατάστασης ενός υδάτινου σώματος: φυτοπλαγκτόν, επίπεδα της χλωροφύλλης α, όγκος φυκιών, επίπεδα παραγωγής οξυγόνου, επίπεδα μειώσεως οξυγόνου, αναγνώσεις δίσκων Secchi, ή και συνδυασμός αυτών των παραγόντων. Σε υδατικά συστήματα που διαστρωματώνονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, μια συνηθισμένη μέθοδος καθορίζει το διαλελυμένο οξυγόνο (DO), στα χαμηλότερα επίπεδα της λίμνης. Αν τα βαθύτερα νερά παραμένουν σε αερόβια κατάσταση το καλοκαίρι, το σώμα νερού θεωρείται ολιγοτροφικό. Αν το διαλελυμένο οξυγόνο εξαντληθεί, τα νερά θεωρούνται ευτροφικά. Ο βαθμός ευτροφίας μπορεί να εκτιμηθεί από το χρόνο που χρειάζεται για να αναπτυχθούν ανοξικές ή αναερόβιες συνθήκες μετά την έναρξη της διαστρωμάτωσης. Η χρησιμότητα αυτής της παραμέτρου απαιτεί την κρίση του ενδιαφερόμενου με βάση τις θερμοκρασιακές συνθήκες και τους σχετικούς όγκους των κατώτερων και ανώτερων στρωμάτων νερού.

## Άζωτο και Φώσφορο

Η αποτελεσματικότητά τους ως λίπασμα ποικίλει ανάλογα με το βάθος στο οποίο αναφερόμαστε. Σε βαθιά ποτάμια, υπάρχει διέγερση του φυτοπλαγκτού. Υδρόβιοι ριζωμένοι οργανισμοί διεγείρονται σε ρηχά νερά κατά μήκος της ακτής και σε λιμνάζοντα νερά. Συνήθως, οι επιπτώσεις δεν είναι σοβαρές σε μεγάλο βάθος, λόγω της έντονης μεταβολής της στάθμης των υδάτων.

Η κατάσταση είναι διαφορετική σε ρηχά ρέματα, όπου υδρόβιοι ριζωμένοι οργανισμοί, με την αφθονία ηλιακού φωτός, ακμάζουν.

Η διέγερση και η ανάπτυξη των υδρόβιων οργανισμών μπορεί να είναι σοβαρή σε τέτοιο βαθμό ώστε να εμποδίζει την φυσική ροή του ρέματος. Εάν αυτό συμβεί σε ένα ρεύμα που προκύπτει από λιμναία αποστράγγιση, τα επίπεδα του νερού της λίμνης μπορεί γίνουν ανεξέλεγκτα. Βυθοκόρηση μπορεί να καταστεί απαραίτητη. Σε ορισμένες περιπτώσεις, σοβαρές ημερήσιες διακυμάνσεις διαλελυμένου οξυγόνου μπορεί να συμβούν σε υδάτινα ρεύματα που διέρχονται από υδρόβια βλάστηση.

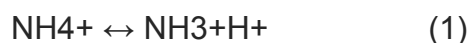
Τα δεδομένα που ελήφθησαν από τρία σημεία σε ρέμα που βρίσκεται σε κοντινή απόσταση μονάδας επεξεργασίας λυμάτων είναι ένα παράδειγμα των διακυμάνσεων διαλελυμένου οξυγόνου που μπορεί να προκαλέσει ο ευτροφισμός. Το σημείο Α που είναι και πρώτο στη γραμμή ροής έλαβε το πλήρες φορτίο του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) επιπλέον της αμμωνίας και του φωσφόρου. Τα σημεία Β και Γ πιο χαμηλά στη γραμμή ροής δεν υπέστησαν το φορτίο BOD που υπέστη το σημείο Α. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, βυθισμένοι οργανισμοί παρήγαγαν οξυγόνο που υπερβαίνουν τις απαιτήσεις κατά BOD και NBOD (βιοχημικά πιτούμενο οξυγόνο που οφείλεται σε ενώσεις του αζώτου) της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων, κυρίως στα σημεία Β και Γ. Τη νύχτα, οι απαιτήσεις του οξυγόνου αυξήθηκαν λόγω της αναπνοής των φυτών, και τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου έπεσαν τόσο χαμηλά ώστε να μην μπορούν να υποστηρίξουν τις απαιτήσεις οξυγόνου των ιχθύων. Αυτό προκάλεσε την καταστροφή της ιχθυοκαλλιέργειας που βρισκόταν στο τέλος της εκτροπής των νερών αυτών.

## Αμμωνία - Άζωτο

Η νιτρική αμμωνία, όταν εισέρχεται σε ύδατα, συμπεριφέρεται με έναν από τους εξής τρόπους:

α) Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρωταρχικό θρεπτικό συστατικό για την υποστήριξη φυτοπλαγκτόν και άλλων υδρόβιων οργανισμών.

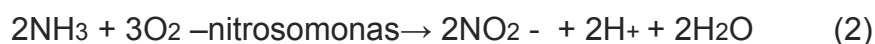
β) Μπορεί να εξατμισθεί στην ατμόσφαιρα ως αέριο, όταν η μερική της πίεση μέσα στο νερό είναι μεγαλύτερη από αυτή της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα (Water Environment Federation, WEF, 1998) . Ο βαθμός απώλειας είναι συνάρτηση του pH, το οποίο ελέγχει τη συγκέντρωση αμμωνίας (αμμωνιακών κατιόντων) με βάση την παρακάτω εξίσωση:



Ο έλεγχος της συγκέντρωσης μοριακής αμμωνίας είναι σημαντική για την προστασία των ψαριών από επικίνδυνα επίπεδα τοξικότητας. Η μοριακή ή ελεύθερη αμμωνία σε συγκεντρώσεις άνω των 0,2 mg / L μπορεί να προκαλέσει οξεία δηλητηρίαση σε αρκετά είδη ψαριών. Τα κριτήρια για την ποιότητα του νερού έχουν τεθεί για μη ιονισμένη αμμωνία ως συνάρτηση του pH και της θερμοκρασίας (U.S. EPA , 1985).

Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα της αμμωνίας σχετίζεται με την επίδρασή της στη διαθεσιμότητα οξυγόνου σε κάποιο ρεύμα ή ποτάμι. Συνήθως αναφέρεται ως αζωτούχα απαίτηση σε οξυγόνο (NOD).

Η αμμωνία μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε νιτρώδη και στη συνέχεια σε νιτρικά άλατα, εφόσον τα αναγκαία νιτροποιητικά βακτήρια είναι διαθέσιμα.



Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι σε άμεση αναλογία με τον πληθυσμό των βακτηριδίων νιτροποίησης. Είναι πιθανό η αντίδραση να είναι τόσο αργή που ο ρυθμός επαναερισμού να αντισταθμίσει την ζήτηση οξυγόνου χωρίς την δημιουργία αξιοσημείωτων φυσαλίδων οξυγόνου. Ο λόγος για τις διάφορες συμπεριφορές της αμμωνίας στα ποτάμια σχετίζεται με τις διαφορές στους νιτροποιητικούς πληθυσμούς. Συνήθως, εκτενή και ταχεία νιτροποίηση σημειώνεται σε ρηχά νερά, ενώ πολύ χαμηλά ποσοστά νιτροποίησης παρατηρούνται σε βαθιά νερά.

Μια εξήγηση για το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι ότι στα φυσικά νερά, ρέοντα ή στάσιμα, ο πληθυσμός των αιωρούμενων βακτηριδίων νιτροποίησης είναι μικρός. Επειδή τα βακτήρια νιτροποίησης είναι οργανισμοί αργής ανάπτυξης, είναι αδύνατο για αυτούς να αναπαράγονται αρκετά γρήγορα ώστε να δημιουργήσουν ευνοϊκές συνθήκες σε οποιαδήποτε μικρή απόσταση από σημειακή πηγή (Point source) ρύπανσης. Επειδή το φυσικό περιβάλλον προσκολλούμενων βακτηριδίων νιτροποίησης είναι γέλη (“γλίτσα”), εμφανίζονται πάνω σε βράχους ή άλλες επιφάνειες. Για το λόγο αυτό, ο ρυθμός νιτροποίησης σε υδάτινο ρεύμα είναι μια συνάρτηση του όγκου νερού και της επιφάνειας επαφής. Αυτό εξηγεί γιατί η νιτροποίηση είναι ταχύτερη σε ρηχά απ’ ότι σε βαθιά νερά. Στην ουσία ο ρυθμός νιτροποίησης είναι αντίστροφα ανάλογος με το βάθος του υδάτινου όγκου. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται και από την μελέτη που διεξήχθη στο ποταμό Willamette του Ορεγκόν (U.S. Geological Survey, USGS, 1985).

### 2.4.3. Χερσαίο περιβάλλον

Τα υγρά απόβλητα που φέρουν θρεπτικές ουσίες εισάγονται στο περιβάλλον για κάποιον από τους παρακάτω λόγους:

#### Άρδευση

Η επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων για αρδευτικούς σκοπούς είναι ευρέως διαδεδομένη πρακτική σε όλο τον κόσμο, ιδίως στις ημίξηρες ή ξηρές περιοχές όπου οι βροχοπτώσεις είναι ανεπαρκείς. Σε άλλες περιοχές, υγρά λύματα αυξάνουν τα επίπεδα νερών που αντλούνται ή αποθηκεύονται. Οικιακά λύματα είναι ιδιαίτερα πολύτιμα για τους γεωπόνους, λόγω της περιεκτικότητά τους σε θρεπτικά συστατικά, κυρίως σε άζωτο, φώσφορο και κάλιο. Τα οικιακά λύματα έχουν χρησιμοποιηθεί για αρδευτικούς σκοπούς για αρκετά χρόνια στην Καλιφόρνια και τη Φλόριντα, χωρίς να εμφανιστούν προβλήματα στο έδαφος. Πολυάριθμες μελέτες έδειξαν ότι οι καλλιέργειες, βοσκότοποι και δασικές εκτάσεις απομακρύνουν αποτελεσματικά το φωσφόρο και ένα μεγάλο μέρος του αζώτου από το νερό. Τα οφέλη που προκύπτουν από την άρδευση με απόβλητα οικιακής προέλευσης είναι σημαντικά όσον αφορά την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών.

#### Απομάκρυνση θρεπτικών

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η απομάκρυνση θρεπτικών από υγρά απόβλητα είναι απαραίτητη για την προστασία των υδάτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με προχωρημένες μεθόδους επεξεργασίας. Μια αξιοσημείωτη περίπτωση όπου έχουν χρησιμοποιηθεί τέτοιες μέθοδοι για την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών είναι στο State College της Πενσυλβανίας.

Όπου σοβαρή υποβάθμιση της περιοχής του Spring Creek είχε παρουσιαστεί και για την αποσυμφόρηση της κατάστασης αυτής ελεγχόμενα πειράματα διεξήχθησαν με χρήση επεξεργασμένων λυμάτων για την άρδευση των καλλιεργειών και των δασικών εκτάσεων στη λεκάνη απορροής του Spring Creek. Οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την αποστράγγιση των

υπογείων υδάτων στην περιοχή του Spring Creek έδειξαν ότι ο φωσφόρος πρακτικά απουσιάζει ενώ το άζωτο έχει υψηλές τιμές συγκέντρωσης. Το άζωτο που διερχόταν από το έδαφος μετατρεπόταν σε νιτρικά άλατα.

#### Επαναπλήρωση των υπόγειων υδάτων.

Σε πολλές περιοχές του κόσμου, αντλούνται υπόγεια ύδατα σε επίπεδα ανώτερα από αυτά της φυσικής αναπλήρωσης. Ως αποτέλεσμα, τα επίπεδα των υδάτων στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες έχουν μειωθεί και τα κόστη άντλησης έχουν αυξηθεί λόγω των υπέρογκων φορτίων που πρέπει να ξεπεραστούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πηγάδια έχουν ξεραθεί και, σε τοποθεσίες κοντά σε θάλασσα, λαμβάνει μέρος υφαλμύρωση, η οποία καταστρέφει τους υδροφόρους ορίζοντες. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η επαναφόρτιση του υδροφόρου ορίζοντα έχει επιτευχθεί έπειτα από εκτροπή ποταμού κατά τη διάρκεια του χειμώνα, όταν οι θερμοκρασίες του νερού είναι χαμηλές. Με τον τρόπο αυτό, το νερό επαρκεί για ύδρευση και ψύξη σε βιομηχανικές επιχειρήσεις.

Ο τεχνητός εμπλουτισμός υπόγειων υδάτων επιτυγχάνεται με δύο τρόπους: με πολυμερισμό επιφανειών ή κατάκλυση λεκανών (Διαμαντής, 2003).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΙ

### 3.1. Μέθοδοι απομάκρυνσης αζωτούχων από υδατικά διαλύματα

Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας προτείνει για την απομάκρυνση νιτρικών την βιολογική απονιτροποίηση και την ανταλλαγή ιόντων (Ion exchange) ενώ η υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. EPA) εγκρίνει και παρουσιάζει την αντίστροφη όσμωση (Reverse Osmosis), την ανταλλαγή ιόντων και την ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis) ως βέλτιστες διαθέσιμες τεχνολογίες για τον καθαρισμό νιτρικών (Soares, 2000 & Canter 1997). Ωστόσο, οι παραδοσιακές αυτές λύσεις παρ' ότι έχουν αποδείξει τις δυνατότητές τους στην απομάκρυνση νιτρικών, έχουν όρια. Έχουν αποδειχθεί πολύπλοκες, ακριβές και ενεργοβόρες και δεν λύνουν εξ' ολοκλήρου το πρόβλημα των νιτρικών. Παράγουν απόβλητα και απαιτούν συνεχή συντήρηση και επιτήρηση.

Η πιο ευρέως μέθοδος για την μείωση  $\text{NO}_3^-$  είναι η απονίτρωση με σίδηρο μηδενικού σθένους (Cheng κ.α., 1997), όμως, και αυτή η τεχνολογία έχει περιορισμούς. Επίσης, οι βιολογικές μέθοδοι δύσκολα εφαρμόζονται στην επεξεργασία ανόργανων λυμάτων λόγω των επιπλέον απαιτήσεων σε οργανικό υπόστρωμα (Thalasso κ.α., 1997)

#### Ανταλλαγή ιόντων ή ιοντοανταλλαγή – Ion exchange (IX):

Κατά τη διαδικασία ανταλλαγής ιόντων χρησιμοποιούνται ειδικές ρητίνες για την αντικατάσταση ιόντων χλωρίου με νιτρικές ρίζες. Αυτή η μέθοδος απομάκρυνσης επιτυγχάνεται σε πολλά βήματα. Ουσιαστικά, η διαδικασία στηρίζεται στο γεγονός ότι το διάλυμα πρέπει να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Κατά συνέπεια με την εισαγωγή αρνητικών ιόντων, μια άλλη κατηγορία αρνητικών ιόντων μπορεί να αφαιρεθεί. Εκτός από τις αρνητικές νιτρικές ρίζες ( $\text{NO}_3^-$ ), κοινά ανιόντα θεωρούνται οι θειικές ρίζες, τα χλωριούχα ιόντα, τα διπτανθρακικά και ανθρακικά ιόντα. Μερικά από τα κοινά κατιόντα είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το νάτριο (Guter, 1981).

Το πρώτο μέρος της διαδικασίας είναι η επιλογή της κατάλληλης ρητίνης για την απομάκρυνση των ρυπογόνων ιόντων, τα οποία στην προκειμένη περίπτωση είναι τα νιτρικά. Δυστυχώς, οι υπάρχουσες ρητίνες που έχουν στόχο να απομακρύνουν τις νιτρικές ρίζες, δεν είναι τόσο επιλεκτικές, και συχνά αφαιρούν και άλλα ανιόντα πριν από την αφαίρεση της αζωτούχου ένωσης. Τα στρώματα ρητίνης αποτελούνται από εκατομμύρια μικροσκοπικά σφαιρίδια, τα οποία συνήθως είναι μεγέθους 0,25mm – 0,5 mm (Guter, 1981). Δεδομένου ότι το διάλυμα διαπερνά αυτά τα στρώματα, τα ανιόντα χλωρίου απελευθερώνονται στο νερό, αφαιρώντας πρώτα τα θειικά ιόντα, και στη συνέχεια νιτρικές ρίζες. Για την αφαίρεση του επιλεγμένου συστατικού από το διάλυμα η διαδικασία αποτελείται από τέσσερα στάδια:

- 1) Επαναφόρτιση ρητίνης
- 2) Ανταλλαγή ανιόντων
- 3) "Εξάντληση" ρητίνης
- 4) Αναγέννηση ρητίνης

Στο πρώτο βήμα της διαδικασίας, τα στρώματα επαναφορτίζονται, φθάνοντας την μέγιστη χωρητικότητα ανταλλαγής. Η ρητίνη αυτή τη στιγμή έχει αρκετά ιόντα χλωρίου για την εκτέλεση της ανταλλαγής. Η ανταλλαγή ιόντων είναι το επόμενο μέρος της διαδικασίας. Η ρητίνη αφαιρεί πρώτα τις θειικές ρίζες, στη συνέχεια, όταν η πλειοψηφία των  $\text{SO}_4^{2-}$  έχει αφαιρεθεί από το νερό, η ανταλλαγή των νιτρικών και των χλωριούχων ιόντων αρχίζει. Η ολοκλήρωση αυτής της φάσης είναι το τρίτο βήμα, καθώς τα ιόντα της ρητίνης που χρησιμοποιούνταν για την ανταλλαγή εξαντλήθηκαν. Σε αυτό το σημείο τα ανιόντα παύουν να απομακρύνονται από το διάλυμα. Τέλος, τα στρώματα αναγεννώνται προσθέτοντας στη ρητίνη ένα ισχυρό διάλυμα υποκαθιστώντας τα προς αφαίρεση ιόντα με χλωριούχα ( $\text{Cl}^-$ ) (Guter, 1981). Αυτή η μέθοδος απομάκρυνσης νιτρικών αλάτων δεν εξαλείφει ολοκληρωτικά τον ρύπο από το διάλυμα. Ωστόσο, μια τέτοια εγκατάσταση ανταλλαγής ιόντων στο San Joaquin Valley είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση νιτρικών από 16 σε 2.6mg / L . Το κόστος της απομάκρυνσης ανήλθαν σε 24,2 cents/1000 gal (Moore, 1991).



### Αντίστροφη όσμωση - Reverse Osmosis (RO)

Η αντίστροφη όσμωση είναι μια διαδικασία, που απομακρύνει ιόντα από το νερό. Ασκείται πίεση στο διάλυμα από την μία πλευρά αφήνοντας το νερό να διαπεράσει μια ημιπερατή μεμβράνη, η οποία και θα συγκρατήσει τα ιόντα.

Στην όσμωση, όταν το διάλυμα έρθει σε επαφή με τον καθαρό διαλύτη μέσω της μεμβράνης, η οσμωτική πίεση του διαλύματος είναι αυτή που επιτρέπει στον διαλύτη να εισέλθει στο διάλυμα.

Όταν ασκηθεί εξωτερική πίεση μεγαλύτερη από την οσμωτική πίεση του διαλύματος, τότε το φαινόμενο αντιστρέφεται και μόρια του διαλύτη εξέρχονται από το πυκνότερο προς το αραιότερο διάλυμα. Για τις νιτρικές ενώσεις, αν και έχει σημειωθεί απόδοση μέχρι 95% ( Karoor & Viraraghavan, 1997), η αντίστροφη όσμωση δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο για την αφαλάτωση.

### Βιοχημική απονιτροποίηση:

Η βιολογική επεξεργασία για την απομάκρυνση νιτρικών δεν συνηθίζεται για την επίτευξη ποιότητας πόσιμου νερού αλλά εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία αστικών λυμάτων. Με τη χρήση βακτηρίων και τα μικροβίων, τα νιτρικά ιόντα μπορούν να επανέλθουν στη στοιχειακή κατάσταση του αζώτου. Η αφαίρεση των νιτρικών αλάτων είναι δυνατή με τη χρήση χημικών ουσιών, όπως η αιθανόλη. Μερικές φορές είναι απαραίτητο να μετατραπεί το άζωτο από το ιόν του αμμωνίου σε νιτρώδες με τη χρήση εξειδικευμένων νιτροποιητικών βακτηρίων, όπως είναι τα βακτήρια των γενών *Nitrosomonas*, *Nitrisococcus* και *Nitrobacter*. Το σπάνιο βακτήριο *Nitrosomonas* οξειδώνει την αμμωνία σε νιτρώδη μορφή ως μεταβολική διεργασία. Αυτή η διαδικασία του μεταβολισμού είναι η οποία διευκολύνει την απομάκρυνση όλων των αζωτούχων από το διάλυμα (Shuval, 1977). Εκτός από τη χρήση ειδικών βακτηρίων, φωτοσυνθετικά άλγη μπορεί να αφαιρέσουν τα νιτρικά άλατα από το νερό.

Και οι δύο αυτές διαδικασίες μπορεί να είναι αποτελεσματικές στην αφαίρεση νιτρικών αλάτων, όμως, οι βιολογικοί οργανισμοί επηρεάζονται από άλλες τοξικές ουσίες στα λύματα ή άλλες ουσίες που μπορεί να βρεθούν στο νερό.

## 3.2. Προσρόφηση

Προσρόφηση ονομάζεται η προσκόλληση ιόντων, μορίων και ατόμων σε υγρή ή αέρια μορφή πάνω σε μια επιφάνεια (U.S. EPA). Η διαδικασία αυτή δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα από τα μόρια που συσσωρεύονται στην επιφάνεια του ροφητικού υλικού. Η δράση είναι ροφητική και το φαινόμενο επιφανειακό. Όπως και με την επιφανειακή τάση, η προσρόφηση είναι συνέπεια της επιφανειακής ενέργειας.

### 3.2.1. Μηχανισμοί ρόφησης

Η ρόφηση αναφέρεται στις δράσεις της προσρόφησης και της απορρόφησης.

Μεταξύ των δύο αυτών δράσεων υπάρχει η εξής διαφορά:

Η απορρόφηση είναι η ενσωμάτωση μίας ουσίας που βρίσκεται σε μία κατάσταση από μία άλλη ουσία, η οποία βρίσκεται σε διαφορετική κατάσταση (π.χ., ένα υγρό που απορροφάται από ένα στερεό).

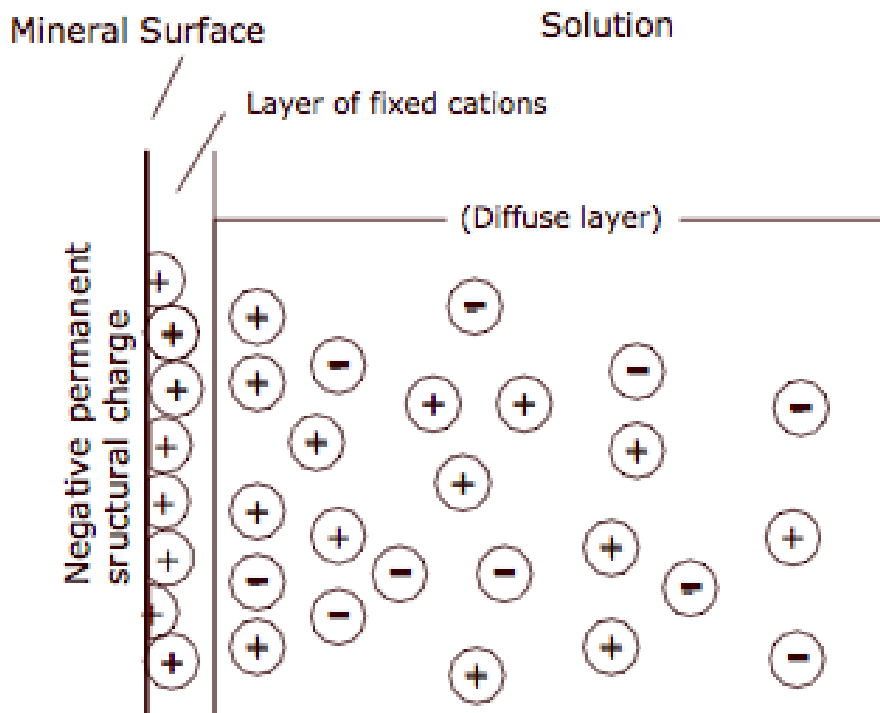
Ενώ η προσρόφηση είναι η φυσική προσκόλληση ή συγκόλληση των ιόντων και μορίων ενός ρευστού πάνω σε μία επιφάνεια που βρίσκεται σε διαφορετική φάση (π.χ., αέριο ροφείται στην επιφάνεια ενός στερεού). Ρόφηση μπορεί να επέλθει μέσω ανταλλαγής ιόντων όμως σε αυτή την περίπτωση η διαλελυμένη ουσία ενσωματώνεται στη δομή του στερεού (Φιλιππίδης, 2005; Krauskopf & Bird, 1995).

Η προσρόφηση μπορεί να οριστεί ως η καθαρή συσσώρευση ύλης σε διεπιφάνεια στερεής και ρευστής υδατικής φάσης.

Η φυσική προσρόφηση οφείλεται στην επίδραση αδύνατων ελκτικών ή δυνάμεων van der Waals. Κατά τη φυσική προσρόφηση τα προσροφούμενα μόρια μπορούν να κινούνται ελεύθερα πάνω στην επιφάνεια προσρόφησης.

Κατά τη χημική προσρόφηση έχουμε επίδραση ισχυρότερων δυνάμεων. Όπως σχηματίζεται το στρώμα πάνω στην επιφάνεια προσρόφησης, οι δυνάμεις αυτές οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων χωρίς ελευθερία κίνησης (Μαγκανάς, 2004).

Η συσσώρευση που λαμβάνει μέρος στο περιβάλλον της διεπιφάνειας αυτής είναι δυσδιάστατης μοριακής διαρρύθμισης, αντίθετα με την τυπική τρισδιάστατη διάταξη των μορίων ενός ορυκτού ή ιζήματος ( Krauskopf & Bird, 1995; Sposito, 1989). Η διάταξη των ιόντων στην διεπιφάνεια στερεού και υγρού δημιουργεί ένα διπλό στρώμα ιόντων: μία εσωτερική διακριτή στιβάδα (Stern layer) συνδεδεμένη με το στερεό λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων ή τον σχηματισμό συμπλόκων και μία διάχυτη εξωτερική στιβάδα (Gouy Layer) (Krauskopf & Bird, 1995).



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της συσσώρευσης των ιόντων κοντά στην επιφάνεια ενός αρνητικά φορισμένου ορυκτού. Φαίνονται η σταθερή στιβάδα κατιόντων του Stern (Layer of fixed cations) και η στιβάδα του Gouy (Diffuse layer) (πηγή: Krauskopf & Bird, 1995).

Η προσρόφηση εμφανίζεται στη φύση, σε βιολογικά και χημικά συστήματα και, εκτός από τον καθαρισμό υδάτων, χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως η παραγωγή συνθετικών ρητινών.

Η προσρόφηση, η ανταλλαγή ιόντων και η χρωματογραφία είναι ροφητικές διαδικασίες, στις οποίες τα προς συλλογή στοιχεία μεταφέρονται από τη ρευστή φάση και προσκολλώνται πάνω σε αιωρούμενα σωματίδια ή σε σωματίδια στοιβαγμένα σε στήλη.

Η ρόφηση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες: Η φύση του ροφητικού (χημική σύσταση, δομή, κοκκομετρία, μέθοδος παρασκευής και γήρανση), η θερμοκρασία, η παρουσία άλλων ιόντων (και η συγκέντρωσή αυτών) στο διάλυμα μπορεί να έχουν καθοριστικό ρόλο σε μια διεργασία προσρόφησης (Krauskopf & Bird, 1995).

Πίνακας 2. Περίληψη και αποδόσεις (%) μεθόδων για την απομάκρυνση νιτρικών  
(Πηγή: Bhatnagar & Sillanpää, 2011)

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα	Απόδοση, %
Ανταλλαγή ιόντων	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Χρειάζεται απόθεση άλμης</li> <li>- pH και θερμοκρασία ασήμαντα</li> <li>- Περεταίρω επεξεργασία λόγω διαβρωσιμότητας εκρέοντος νερού</li> <li>- Μεσαίο λειτουργικό κόστος</li> </ul>	80-99
Αντίστροφη Όσμωση	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Μεγάλο ποσοστό σε Ολικά διαλυμένα στερεά (Total dissolved solids, TDS) προς απόθεση</li> <li>- pH και θερμοκρασία ασήμαντα</li> <li>- Περεταίρω επεξεργασία λόγω διαβρωσιμότητας εκρέοντος νερού</li> <li>- Υψηλό λειτουργικό κόστος</li> </ul>	50-96
Προσρόφηση	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Απόθεση χρησιμοποιημένων ροφητικών μέσων</li> <li>- pH και θερμοκρασία σημαντικά</li> <li>- Συνήθως δεν χρειάζεται περεταίρω επεξεργασία</li> <li>- Η απόδοση διαφέρει ανάλογα με τα ροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται</li> <li>- Μεσαίο λειτουργικό κόστος</li> </ul>	60-100
Χημικές μέθοδοι	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Δεν παράγει απόβλητα προς απόθεση</li> <li>- pH και θερμοκρασία σημαντικά</li> <li>- Δημιουργία παραπροϊόντων προς επεξεργασία</li> <li>- Υψηλό λειτουργικό κόστος</li> </ul>	33-90
Βιολογικές μέθοδοι	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Απόθεση υποστρώματος</li> <li>- Θερμοκρασία σημαντικός παράγοντας</li> <li>- Περεταίρω επεξεργασία λόγω μικροοργανισμών</li> <li>- Μεσαίο λειτουργικό κόστος</li> </ul>	70-95

### 3.2.2. Εφαρμογές ρόφησης

Η προσρόφηση προτιμάται στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων λόγω της ευκολίας στον σχεδιασμό και την λειτουργικότητά της. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ευρύτατα στον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων για την ελαχιστοποίηση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό (Bhatnagar & Sillanpää, 2010). Η τεχνολογία της προσρόφησης έχει αποδειχθεί πολύ αποτελεσματική στην αφαίρεση ανόργανων ιόντων, όπως είναι τα ανιόντα φθορίου (Viswanathan & Meenakshi, 2010), τα βρωμικά (Huang & Cheng, 2008) και υπερχλωρικά (Mahmudon & C.P. Huang, 2010) χρησιμοποιώντας διάφορα υλικά ως ροφητικά μέσα. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η επιλογή του κατάλληλου υλικού ως ροφητικό μέσο πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τον προς απομάκρυνση ρύπο. Μόνο έτσι μπορεί να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση στην μέθοδο της προσρόφησης. Στο επόμενο κεφάλαιο, φυσικά υλικά διαφορετικής προέλευσης έχουν αξιολογηθεί ως προς την δυνατότητά τους να προσροφούν νιτρικές ενώσεις από το νερό.

### 3.3. Πειραματικές μέθοδοι προσρόφησης.

Για την σωστή εκτέλεση πειραμάτων απομάκρυνσης αζωτούχων ενώσεων από υδατικά απόβλητα με φυσικά ροφητικά μέσα δύο διατάξεις έχουν αναδειχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα: πειράματα σε στήλη ή πλήρους ανάμιξης. Επίσης, υπάρχουν πολλές παράμετροι, οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη όπως: η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση του ρύπου, η ποσότητα ροφητικού, ο χρόνος προοδοποίησης και ο λόγος ρύπων προς στερεά. Σχεδιάζοντας σειρές πειραμάτων όπου μεταβάλλουμε μία συγκεκριμένη παράμετρο για κάθε δοκιμή συλλέγουμε δεδομένα για ένα φάσμα τιμών από τα οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε το πως η κάθε παράμετρος επηρεάζει την προσρόφηση των αζωτούχων.

### 3.3.1. Προετοιμασία ροφητικού υλικού.

Το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό από αζωτούχες ενώσεις πρέπει πρώτον να υποστεί χημική και ορυκτολογική ανάλυση. Στη συνέχεια για να μεγιστοποιήσουμε την δυνατότητα προσρόφησης του υλικού αυτό θα υποστεί κατάτμηση και κοσκίνιση ώστε να προκύψει, ανάλογα με την μέθοδο που ακολουθείται, κοκκομετρικό μέγεθος της τάξης των 5mm - 75μm ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια ρόφησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις το υλικό πρέπει να υποστεί επεξεργασία ώστε να γίνει πιο πορώδες, η διεργασία αυτή ονομάζεται ενεργοποίηση του υλικού και αυξάνει την επιφάνεια προσρόφησης.

### 3.3.2. Πείραμα πλήρους ανάμιξης (Batch experiment):

Στα πειράματα πλήρους ανάμιξης το ροφητικό υλικό τοποθετείται μέσα στο υδατικό διάλυμα που περιέχει τον ρύπο ή μέσα στο προς επεξεργασία υγρό απόβλητο. Γίνεται ανάδευση στα 150 - 200 rpm μέχρι επίτευξη ισορροπίας. Το βήμα αυτό επαναλαμβάνεται μέχρι τον προσδιορισμό του χρόνου επίτευξης ισορροπίας (equilibrium time). Αφού καθοριστεί το χρονικό αυτό όριο το πείραμα συνεχίζεται με την απομάκρυνση των στερεών από το διάλυμα είτε με φυγοκέντρηση είτε με διήθηση. Τέλος τα δείγματα αναλύονται χημικά. Το πείραμα επαναλαμβάνεται αλλάζοντας μια παράμετρο σε κάθε δοκιμή ώστε να μελετηθούν μετά το πέρας του πειράματος οι επιδράσεις της επιλεγμένης παραμέτρου στην ικανότητα ρόφησης του υλικού.

### 3.3.3. Πείραμα σε στήλη (Column experiment):

Σε πείραμα σε στήλη το υλικό στοιβάζεται σε κλίνη και ο ρύπος, λόγω βαρύτητας, αναγκάζεται να διαπεράσει το ροφητικό υλικό προτρέποντας την προσρόφηση του ρύπου στο φυσικό υλικό. Στο κάτω μέρος της στήλης

τοποθετείται φίλτρο ώστε να επιτυγχάνεται διήθηση δίχως απώλεια υλικού. Σε αυτού του είδους διάταξη, εκτός από τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν παραπάνω (3.3.) μεγάλη σημασία έχουν ο όγκος πόρων των κόκκων του στρώματος, και συνεπώς, η παροχή του διαλύματος. Πρέπει η κλίση του φυσικού μέσου να έλθει σε κατάσταση πλήρους κορεσμού.

### 3.4.Αναλυτικές Μέθοδοι

#### 3.4.1.Ισόθερμες προσρόφησης (Adsorption isotherms)

Η ισόθερμη προσρόφησης για τα αέρια τυπικά ορίζεται ως η σχέση που συνδέει την μερική πίεση ενός αερίου με την προσροφούμενη ποσότητά του ανά μονάδα επιφάνειας στερεού σε δεδομένη θερμοκρασία. Ο ορισμός εκτείνεται και σε διαλύματα ουσιών, όπου ορίζεται ως η σχέση που συνδέει τη συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα με την επιφανειακή συγκέντρωση της ουσίας μετά την προσρόφησης της. Υπάρχουν διάφορα μοντέλα που επιχειρούν να προσδιορίσουν τη σχέση αυτή. Όμως δύο είναι τα μοντέλα ισόθερμων που χρησιμοποιούνται κατά κόρων στην απομάκρυνση αζωτούχων από υδατικά απόβλητα. Αυτά είναι τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich (Bhatnagar & Sillanpää, 2011).

#### 3.4.2. Ισόθερμη του Freundlich

Η ισόθερμη του Freundlich προέκυψε εμπειρικά, είναι η πρώτη απόπειρα μοντέλου τέτοιου είδους. Παρόλο που διαπιστώθηκε πειραματικά ότι σε υψηλές πιέσεις το μοντέλο Freundlich αποτυγχάνει, χρησιμοποιείται ακόμα σήμερα.

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (1).$$

$q_e$  είναι ο λόγος της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας ροφητικού



μέσου.

$K_f$  είναι η σταθερά του Freundlich και ο λόγος  $1/n$  εξαρτάται από τη γραμμικότητα των ισοθέρμων και κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 (Coles, 2008).

$C$  η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα.

### 3.4.3. Ισόθερμη του Langmuir

Το μοντέλο του Langmuir είναι η πιο απλή και συνηθισμένη εκδοχή που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση της προσρόφησης ενός υλικού. Η εξίσωση του Langmuir μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kb} + \frac{C_e}{b} \quad (2).$$

$C_e$  η συγκέντρωση (mg/l) νιτρικών στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας,  $q_e$  είναι η ποσότητα προσροφημένου υλικού ανά g ροφητικού μέσου (mg/g)

$b$  είναι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (mg/g) και

$k$  είναι ο συντελεστής ενέργειας προσρόφησης (l/mg) (Saltali κ.α., 2006).

Κατά το μοντέλο αυτό θεωρείται ότι:

(α) δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων.

(β) η επιφάνεια είναι ομογενής σε όλη της την έκταση

(γ) σε υψηλές μερικές πιέσεις / συγκεντρώσεις η επιφάνεια καλύπτεται πλήρως από μια μονοστιβάδα σωματιδίων.

### 3.4.4. Μοντέλο Dubinin – Radushkevitch (D-R)

Μπορούμε, εισάγοντας τα δεδομένα από τις παραπάνω ισόθερμες στο μοντέλο ισόθερμων D-R να προσδιορίσουμε τον τύπο προσρόφησης που λαμβάνει μέρος (φυσική ή χημική προσρόφηση, 3.2.1), η γραμμική μορφή

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

της οποίας μπορεί να εκφραστεί ως εξής: (3).

Όπου:

$q_e$  είναι η ποσότητα του ρύπου που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας υλικού προσρόφησης (mol/l),

$q_m$  είναι η ικανότητα προσρόφησης της θεωρητικής μονοστιβάδας (g/mol).

$b$  είναι η σταθερά ενέργειας προσρόφησης η οποία σχετίζεται με το μέσο όρο ενέργειας προσρόφησης ανά mole (mol<sup>2</sup>/j<sup>2</sup>).

Η  $\varepsilon$  είναι το δυναμικό Polanyi, το οποίο σχετίζεται με τις ελκτικές δυνάμεις σωματιδίων και επιφάνειας (Saltali κ.α., 2006).

### 3.5. Κινητική ανάλυση προσρόφησης (Adsorption kinetics)

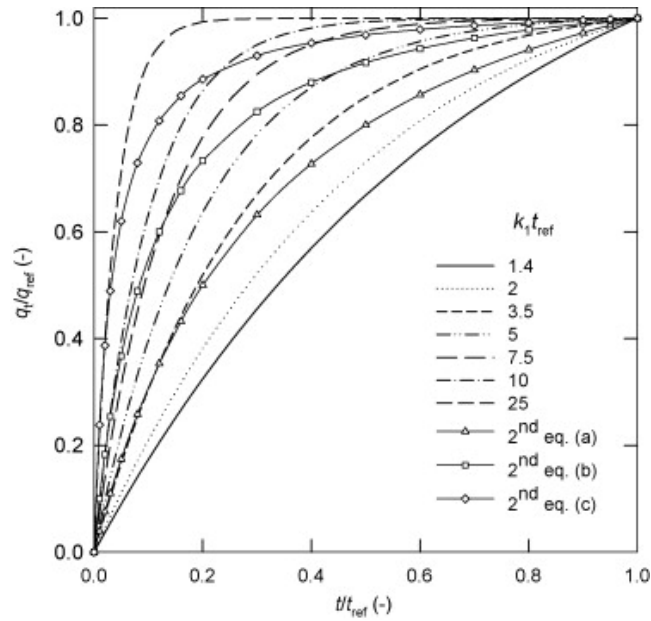
Η κινητική ανάλυση είναι μια αναλυτική τεχνική, στην οποία η ταχύτητα μιας αντίδρασης αποτελεί τη μετρούμενη παράμετρο. Στην διαδικασία της προσρόφησης, υποθέτουμε πως ο λόγος ( $dq_e/dt$ ) είναι ανάλογος με τη διαφορά μεταξύ της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t$  και την ικανότητα προσρόφησης του υλικού ( $q_e - q_t$ ).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4).$$

Όπου,  $q_e$  και  $q_t$  (mg/g) είναι η ποσότητα που έχει προσροφηθεί τη χρονική στιγμή  $t$  (min) και σε κατάσταση ισορροπίας αντίστοιχα. Η  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) που προκύπτει από το διάγραμμα  $\ln(q_e - q_t)$  για χρόνο  $t$ , είναι η σταθερά αναλογίας.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5).$$

Η Εξίσωση 5 ονομάζεται κινητική εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξεως (PSO) ή εξίσωση πρώτης τάξεως του Lagergren (LFO). Από τις εξισώσεις 4 και 5 καταλήγουμε στο παρακάτω διάγραμμα χαρακτηριστικών καμπυλών προσρόφησης των αδιάστατων εξισώσεων πρώτης τάξεως του Lagergren και ψευδο-δεύτερης τάξεως αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1. Χαρακτηριστικές καμπύλες προσρόφησης των αδιάστατων εξισώσεων LFO και PSO (πηγή: Tseng κ.α., 2010)

όπου:  $t$ : χρόνος προσρόφησης (min)

$t_{ref}$ : μεγαλύτερος χρόνος εν ώρα προσρόφησης (min)

$q_t$ : προσρόφηση στον χρόνο  $t$

$q_{ref}$ : προσρόφηση στον χρόνο  $t = t_{ref}$

$k_1$ : σταθερά πρώτης τάξης

- Για  $k_1 t_{ref} = 0$ , δεν υφίσταται προσρόφηση, (οριζόντια γραμμή στον άξονα x)
- Όσο πιο ομαλή η καμπύλη τόσο πιο αργή είναι η προσρόφηση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Φυσικά Ροφητικά Υλικά.

### 4.1. Γενικά χαρακτηριστικά.

Τα ροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται συνήθως σε μορφή σφαιριδίων. Πρέπει να έχουν σχετικά υψηλή αντοχή στην τριβή και θερμική σταθερότητα. Η μικρή διάμετρος των πόρων οδηγεί σε μεγαλύτερη εκτεθειμένη επιφάνεια με αποτέλεσμα υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Η δομή των πόρων πρέπει να ευνοεί την γρήγορη μετακίνηση αερίων ή υγρών. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφέρουμε όποια υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αζωτούχων ενώσεων. Από αυτά, θα αναλύσουμε εκτενέστερα τα φυσικά ροφητικά υλικά. Τα ροφητικά υλικά κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την προέλευση τους σε 6 ομάδες (Bhatnagar & Sillanpää, 2011).

▲ Τα ανθρακούχα ροφητικά, ενεργός άνθρακας σε διάφορες μορφές: άνθρακας σε πούδρα, ύφασμα ενεργού άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα, εμποτισμένος με οξειδία του σιδήρου.

▲ Ροφητικά υλικά από υπολείμματα γεωργικής προέλευσης: υπολείμματα ζαχαροκάλαμου (bagasse), φλοιοί ρυζιού (rice hull), καρύδας, ξηρών καρπών και δημητριακών όπως και θρύμματα ξύλου και άχυρο.

▲ Ροφητικά υλικά από βιομηχανικά απόβλητα: ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύς, σκωρία κλπ.

▲ Ροφητικά υλικά βιολογικής προέλευσης: χιτοζάνη και σκόνη από bamboo.

▲ Άλλα ροφητικά υλικά: στοιβαγμένα διπλά υδροξείδια (LDH), nano-αλούμινα και μεσοπορώδη πυριτικά υλικά.

▲ Φυσικά ροφητικά υλικά: Αργιλικά υλικά, ασβεστόλιθοι, ζεόλιθοι και σεπτιόλιθοι.

## 4.2. Αργιλικά υλικά.

Οι άργιλοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά και σε μεικτά εδάφη, ιζήματα και πετρώματα αποτελούν το ενεργό, λεπτομερές (< 2μm) κλάσμα κολλοειδούς αργίλου. Τα αργιλικά υλικά λειτουργούν ως φυσικός απορροπταντής με την απομάκρυνση ανιόντων και κατιόντων μέσω ανταλλαγής ιόντων, προσρόφησης ή και των δύο.

### 4.2.1. Σεπιόλιθος

Ο σεπιόλιθος της ομάδας των χορμιτών χαρακτηρίζεται από μια σύνθετη σύσταση, πλούσια σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου με ιδιαίτερα ανοικτή δομή και επιμήκεις κρυστάλλους. Ο σεπιόλιθος ένα μαγνησιούχο πυριτικό έχει περίσσεια τετραέδρων πυριτίου, είναι ελαφρύ και πορώδες. Είναι πλούσιος σε Mg και εμφανίζεται συνήθως σε ινώδη- επιμήκη μορφή. Ένας τυπικός σεπιόλιθος έχει χημικό τύπο:  $Mg_4Si_6O_{15.6}(H_2O)$  περιέχει περίπου 60% SiO<sub>2</sub>, 25% MgO και 15% νερό.

Οι βελονοειδείς κρύσταλλοι που σχηματίζουν την δομή τύπου αλυσίδας, όταν διασπείρονται, σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδεύοντας υγρά και παρέχοντας θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες. Το υλικό αυτό δεν κροκιδώνεται από ηλεκτρολύτες και είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλη η χρήση του ως πολφός γεώτρησης, όταν το νερό είναι πλούσιο σε άλατα ή και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών. Ο σεπιόλιθος έχει εξαιρετική πορώδης δομή και το χαλαρά συγκροτημένο νερό του μπορεί να απομακρυνθεί με θέρμανση, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι προσροφητικές του ιδιότητες.

Σεπιόλιθος σε συγκρητική μελέτη με ενεργό άνθρακα και σκωρία για απομάκρυνση νιτρικών από υδατικό διάλυμα. Παρατηρήσαμε τα εξής αποτελέσματα:

- Ο σεπιόλιθος έχει πολύ καλές ιδιότητες προσρόφησης λόγω δομής. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν πως ο ενεργοποιημένος από υδροχλωρικό οξύ (HCl) σεπιόλιθος είναι πιο αποτελεσματικός στην απομάκρυνση νιτρικών από τα άλλα υλικά. Το ποσοστό απορρόφησης στα πρώτα στάδια του πειράματος ήταν εξαιρετικά υψηλό.
- Όσον αφορά την ανάλυση της ισορροπίας προσρόφησης τα δεδομένα δείχνουν πως τα υλικά προσεγγίζουν την ισόθερμο του Freundlich.
- Η μελέτη του pH έδειξε πως αυτό δεν επηρέασε τα υλικά παρά μόνον τον άνθρακα.
- Η αύξηση ροφητικού υλικού αύξησε τα ποσοστά προσροφημένου ρύπου, λόγω της μεγαλύτερης συνολικής επιφάνειας προσρόφησης.
- Εφόσον ο σεπιόλιθος είναι φθινό υλικό και η λύση αυτή μπορεί να αποφανθεί συμφέρουσα.

#### 4.2.2. Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από εξαλλοίωση. Αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών με κύριο συστατικό το ορυκτό του μοντμοριλλονίτη. Η κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη αποτελείται από μονάδες, οι οποίες σχηματίζονται από οκτάεδρα αργιλίου και δύο τετράεδρα πυριτίου (Nagy & Konya, 2009; Κάτσου, 2011). Το βασικό χαρακτηριστικό του μοντμοριλλονίτη είναι ότι επιτρέπει τη διείσδυση νερού και άλλων πολικών μορίων μεταξύ των στρωμάτων του, με αποτέλεσμα να διογκώνεται σημαντικά. Το φορτίο και το μέγεθος του μονοσθενούς ή δισθενούς κατιόντος ελέγχει και καθορίζει την ικανότητα διασποράς των σμεκτιτών στο νερό, μια θεμελιώδης σημασίας ιδιότητα για τις εφαρμογές τους. Μεταξύ των σμεκτιτών, ο μοντμοριλλονίτης είναι ο πιο σημαντικός

οικονομικά, ενώ ο μπεντονίτης είναι το πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη. Ο Ca-μπεντονίτης έχει αρκετά υψηλή απορροφητική χωρητικότητα, όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασίες άνω των 400°C (Λαμπροπούλου & Λασπάκη, 2008).

Οι ιδιότητες του μπεντονίτη:

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα
- υψηλή πλαστικότητα
- ικανότητα ιοντοανταλλαγής
- θιξοτροπία

Διερευνήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης NO<sub>3</sub> ενεργοποιημένου μπεντονίτη από υδατικά διαλύματα. Η τροποποίηση έγινε από υδροχλωρικό οξύ HCl και θειικό οξύ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (Mena - Duran κ.α., 2007) .

Ο ενεργοποιημένος με υδροχλωρικό οξύ HCl Μοντμοριλλονίτης έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του ρύπου (μέχρι 22,3%). Αυτό σημαίνει πως έλαβε χώρα ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του χλωρίου (από την τροποποίηση HCl) και τα νιτρικά ιόντα. Η ιοντοανταλλαγή αυτή διαπιστώθηκε και από την παρουσία υπολείμματος χλωριούχου καλίου. Η προσρόφηση νιτρικών στα αργιλικά υλικά επιβεβαιώθηκε με τη χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Οι Χί κ.α. (2010) αξιολόγησαν τις ροφητικές ικανότητες αργιλικών υλικών για προσρόφηση νιτρικών. Διαπιστώθηκε ότι ο φυσικός μπεντονίτης από το Queensland (QLD) μικρή δυνατότητα απομάκρυνση νιτρορρύπανσης από υδατικό διάλυμα. Η ίδια συμπεριφορά διαπιστώθηκε και στον καολινίτη. Αφού τα δύο αυτά αργιλικά υλικά δεν είχαν την ποσοδοκούμενες ροφητικές ικανότητες ξαναέγιναν δοκιμές, όμως, αυτή τη φορά τα υλικά τροποποιήθηκαν με επιφανειοδραστικό βρωμιούχο δεκαεξυλοτριμεθυλαμμώνιο (hexadecyltrimethylammonium bromide, HDTMA) με δυνατότητα ανταλλαγής (Cation Exchange Capacity, CEC) 2 ή 4 κατιόντων. Οι ικανότητες απομάκρυνσης νιτρικών των αργίλων μετά την τροποποίηση βελτιώθηκαν

σημαντικά. Συγκεκριμένα ο μπεντονίτης QLD τροποποιημένος με HDTMA – 2CEC (με δυνατότητα ανταλλαγής 2 κατιόντων) και με HDTMA – 4CEC (με δυνατότητα ανταλλαγής 4 κατιόντων) απομάκρυνε 12.83 mg και 14.76 mg ρύπου ανά γραμμάριο ροφητικού αντίστοιχα. Στην καλύτερή του επίδοση ο καολινίτης μετά την τροποποίηση με HDTMA – 4CEC απομάκρυνε μόλις 4.87 mg ρύπου ανά g καολινίτη. Αυτό εξηγείται από την μεγαλύτερη δυνατότητα ανταλλαγής κατιόντων του Μπεντονίτη QLD (66.67 meq/ 100g) σε σύγκριση με του καολινίτη (9.78 meq/ 100g) .

Απομάκρυνση νιτρικών (NO<sub>3</sub>-N) και νιτρωδών (NO<sub>2</sub>-N) έχει επιχειρηθεί στο παρελθόν με την χρήση αμμοαργιλοπηλώδη υλικά (Sandy clay loam, SCL) (Güngör & Ünlü, 2005). Το υλικό αυτό έχει περιέχει άμμο (53.28%), ιλύ (24%) και άργιλο (22.72%). Το υλικό φτάνει ποσοστό 94% απομάκρυνσης για NO<sub>2</sub>-N και 90% NO<sub>3</sub>-N.

Επίσης, επιχειρήσαν απομάκρυνση αμμοπηλώδες υλικό (Loamy sand, LS) (78.28% άμμος, 10.64% ιλύς και 11.08% άργιλος) με εξίσου εντυπωσιακά αποτελέσματα, 95 και 93% για NO<sub>2</sub>-N και NO<sub>3</sub>-N αντίστοιχα.

Οι ίδιοι ερευνητές απομάκρυναν 96% NO<sub>2</sub>-N και 73% NO<sub>3</sub>-N με πηλοαμμώδες υλικό (Sandy loam, SM) (70.28% άμμος, 14.64% ιλύς και 15.08% αργίλου).

#### 4.2.3. Ιλλίτης

Η κρυσταλλική δομή του ιλλίτη αποτελείται από ένα οκταεδρικό φύλλο γυψίτη μεταξύ δύο τετραεδρικών φύλλων. Παρουσιάζει πλεόνασμα αρνητικών φορτίων λόγω της αντικατάστασης των κατιόντων Al<sup>3+</sup> του γυψίτη με κατιόντα μικρότερου σθένους (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), και ως εκ τούτου δυνατότητα δέσμευσης ελεύθερων κατιόντων. Αυτό σημαίνει και σχετικά μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων.



### 4.3. Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους ή κοιλοότητες με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (Na, K, Ca) υπό ανταλλάξιμη μορφή. Η ύπαρξη αυτών των μεγάλων κοιλοτήτων προσδίδουν στο ζεόλιθο την ικανότητα ιοντοεναλλαγής. Τα μόρια νερού που γεμίζουν τις κοιλοότητες από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος (Περράκη, 2003).

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην εξυγίανση εδαφών, στη διάλυση πετρελαιοκηλίδων κλπ, (Μανουσάκη, 2004). Από τα 145 είδη περίπου ζεόλιθων, φυσικών και συνθετικών, που έχουν αναγνωρισθεί μέχρι σήμερα (Gottardi & Galli, 1985), μόνο 7 απαντούν σε ικανοποιητική ποιότητα ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά (Hanson, 1995). Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως προσροφητικό μέσο σε διαδικασίες καθαρισμού και στον διαχωρισμό και παραμένει ένα πολλά υποσχόμενο υλικό σε διεργασίες καθαρισμού του περιβάλλοντος (Wang & Peng, 2010). Εκτός από την φυσική τους μορφή, έχουν δοκιμαστεί για την απομάκρυνση ρύπων τροποποιημένης επιφάνειας ζεόλιθοι με επίστρωση χιτοζάνη (Meenakshi κ.α., 2010).

Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι, η πυκνότητά τους κυμαίνεται από 2-2,3 g/cm<sup>3</sup>. Η μικρή σχετικά πυκνότητά τους οφείλεται στην παρουσία νερού που πληροί τους διαύλους του πλέγματος.

Βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως προσροφητικά υλικά. Τα μόρια νερού πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το νερό απομακρυνθεί, προσροφούνται επιλεκτικά, από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων, που επιτρέπει σε μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύεται, τους δίνει τον χαρακτηρισμό «μοριακά κόσκινα» ( Περράκη, 2003)

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Ενουδάτωση υψηλού βαθμού
2. Μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενών, κατά την ενουδάτωση
3. Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
4. Μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
5. Ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
6. Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
7. Ικανότητα κατάλυσης

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλάγουν ή να απομακρυνθούν, αν εκλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται ιοντοεναλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 g προσροφητικού μέσου (meq/100g).

Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοεναλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από:

1. τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
2. τη θερμοκρασία του διαλύματος
3. το pH
4. το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al
5. τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
6. τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
7. το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)

τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων (Καλαϊτζάκη, 2010).

Οι Pollard κ.α. και οι Mazeikiene κ.α έχουν πραγματοποιήσει έρευνα για την ικανότητα απομάκρυνσης νιτρικών ρύπων από το νερό με ζεόλιθους. Τα πειράματα έδειξαν ότι μετά από μία ώρα ανάδευσης με ζεόλιθο κοκκομετρίας 0.315mm η συγκέντρωση του ρύπου στο νερό παρέμεινε ίδια με την αρχική (74-288 mg/L). Όμως, η ίδια ποσότητα υλικού, μεγέθους 0.63-0.315mm, έδειξε απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων της τάξης του 72-86%. Ο φυσικός ζεόλιθος κρίνεται ακατάλληλος για την απομάκρυνση νιτρικών ενώσεων, αντίθετα φαίνεται να είναι πολύ χρήσιμος για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων.

Η τροποποίηση με βρωμιούχο δεκαεξυλοτριμεθυλαμμώνιο (HDTMA) που επιχείρησαν οι Masukame κ.α. αξιολογήθηκε ως ένα πιθανό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση νιτρικών από ύδατα. Μετά την τροποποίηση διαπιστώθηκε πως η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου αυξήθηκε σημαντικά (11.5 mg/g).

Οι Saltali κ.α. θέλησαν να μελετήσουν την ικανότητα φυσικού ζεόλιθου για απομάκρυνση αμμωνίας από υδατικό διάλυμα. Διαπίστωσαν πως παράμετροι όπως ο χρόνος ανάδευσης, η ποσότητα ροφητικού, η θερμοκρασία και το pH του διαλύματος επηρεάζουν την ικανότητα απομάκρυνσης αμμωνιακών του ζεόλιθου. Τα πειραματικά δεδομένα ανταλλαγής αμμωνιακών ιόντων προσεγγίζουν το γραμμικό μοντέλο Langmuir και το μοντέλο του Freundlich. Επίσης, μέσω ισόθερμων D-R επιβεβαιώθηκε πως πρόκειται στην συγκεκριμένη διεργασία για φυσική ιοντοανταλλαγή.

Με βάση τα δεδομένα αυτά, μπορούμε να συμπεράνουμε πως ο φυσικός ακατέργαστος ζεόλιθος είναι κατάλληλο ροφητικό υλικό για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από υδατικά διαλύματα.

#### 4.4. Κλινοπτιλόλιθος.

Ο κλινοπτιλόλιθος συναντάται στη φύση σε ιζηματογενή αποθέματα και μαζί με τον ευλανδίτη αποτελούν το πιο συχνά συναντώμενο είδος ζεόλιθων. Χαρακτηρίζεται ως ευλανδίτης υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, καθώς ο λόγος Si/Al ποικίλει από 4.2 έως 5.25. Ο κλινοπτιλόλιθος αφυδατώνεται με δυσκολία και η σταθερότητά του αυτή χαρακτηρίζεται από την ικανότητα άμεσης επαναπροσρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακος. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1.6 και 2.8 meq/g. Είναι πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Έχει υψηλή θερμική σταθερότητα πάνω από τους 800°C, μεγάλη ικανότητα ρόφησης και εκρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακα, με μεταβολή της θερμοκρασίας και σχεδόν ανεξάρτητα από την υγρασία του περιβάλλοντα αέρα (Καλαϊτζάκη, 2010).

Η προτίμηση του κλινοπτιλόλιθου για προσρόφηση μεγαλύτερων ιόντων, όπως NH<sub>4</sub><sup>+</sup> έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές. Στις περισσότερες περιπτώσεις κατεργασίας υδάτινων λυμάτων ο ζεόλιθος μπορεί να

αναγεννηθεί και επαναχρησιμοποιηθεί.

Ο κλινοπτιλόλιθος θεωρείται ένα σημαντικό μοριακό υλικό, εξαιτίας της υψηλής του ικανότητας ανταλλαγής ιόντων. Επομένως, μπορεί να φορτιστεί με ιόντα  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{K}^+$  που στη συνέχεια μπορεί να τα αποδώσει σε ένα άγονο έδαφος. Έτσι, η λιπασματοποίηση μπορεί να προχωρήσει με ένα μηχανισμό αργής απελευθέρωσης και οι ζεόλιθοι μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά υλικά. Επίσης, ως μοριακά κόσκινα μπορούν να κατακρατήσουν ποικίλες ουσίες μόλυνσης, όπως βαρέα μέταλλα ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}$  κ.ά.). Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διήθησης για την κατεργασία ακάθαρτων υδάτων.

Εκτός από εδαφοβελτιωτικό, χρησιμοποιείται και ως μέσο βελτίωσης της αποδοτικότητας λιπάσματος, ως φορέας ζιζανιοκτόνων, εντομοκτόνων και άλλων οργανικών ενώσεων καθώς επίσης και για την αποκατάσταση του μολυσμένου εδάφους από ραδιενεργά νουκλεΐδια (Ming & Allen, 2001).

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι πολύ αποτελεσματικός στην αφαίρεση  $\text{NH}_4^+$ , λόγω της υψηλής επιλεκτικότητάς του σε αυτό. Το  $\text{NH}_4^+$  μπορεί να αφαιρεθεί με ανταλλαγή με βιολογικά αποδεκτά κατιόντα όπως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{H}^+$  που βρίσκονται στις περιοχές ανταλλαγής του ζεόλιθου (Καλαϊτζάκη, 2010).

#### 4.5. Ασβεστόλιθος

Ο ασβεστόλιθος είναι μονόμεικτο πέτρωμα αποτελούμενο κυρίως από ασβεσίτη. Ο ασβεσίτης σχηματίζεται κατά την αποσάθρωση και αλλοίωση ασβεστούχων ορυκτών με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Εκτός από ως μέσο καθαρισμού ο ασβεσίτης χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τσιμέντου, καρμπόν όσο και για την αφαίρεση προσμίξεων σίλικας και αλουμίνας από σίδηρο (Παπαδοπούλου, 2008). Ο ασβεστόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνίας από συνθετικά υδατικά απόβλητα ανεξάρτητα αλλά και σε μείγμα με ενεργό άνθρακα (Hussain κ.α., 2006).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η τεχνολογία και η τεχνογνωσία που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα γύρω από την απομάκρυνση ρύπων σε ύδατα και υγρά απόβλητα αντικατοπτρίζουν την ανάγκη που υπάρχει, παγκοσμίως, για πραγματικά αποδοτικές λύσεις απέναντι στο περιβάλλον. Π.χ. Η αποσύνδεση των ενισχύσεων από τις παραγόμενες ποσότητες αγροτικών προϊόντων και η εισαγωγή νέων περιβαλλοντικών κριτηρίων, τα οποία θα πρέπει να σέβονται οι παραγωγοί, έχουν συμβάλει σημαντικά στην ενημέρωση με σκοπό την πρόληψη περεταίρω ρύπανσης. Εν τούτοις, αυτό δεν αναστρέφει την κατάσταση και υπάρχει ακόμα περιθώριο για πρόοδο.

Στην μελέτη αυτή παρουσιάστηκαν οι μορφές υπό τις οποίες το άζωτο ρυπαίνει τους υδροφόρους ορίζοντες και επισημάνθηκε η κατάσταση με τις αζωτούχες ενώσεις σε διεθνές και εθνικό επίπεδο. Ταυτόχρονα, προσδιορίστηκαν οι κίνδυνοι που μπορεί να εμπεριέχονται σε αυτές και καταγράφηκαν τις πηγές οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη υπέρμετρη νιτρορύπανση.

Η χρήση απλών μεθόδων όπως είναι η απομάκρυνση με φυσικά μέσα είναι μία εφικτή λύση για τις αζωτούχες ενώσεις σε όλα τα μήκη και πλάτη του πλανήτη. Αυτό, μαζί με τις προηγμένες αναλυτικές μεθόδους που μας επιτρέπουν να κατανοήσουμε όλο και καλύτερα τους μηχανισμούς πίσω από τα πειραματικά δεδομένα, είναι σημαντικό για το μέλλον των φυσικών ροφητικών μέσων στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων.

Από την εργασία που παρουσιάστηκε μπορούμε να συμπεράνουμε πως η απομάκρυνση των αζωτούχων ρύπων από υδατικά διαλύματα με φυσικά ροφητικά μέσα είναι μία πολύ χρήσιμη και πολλά υποσχόμενη μέθοδος. Τα μεγαλύτερα πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η χρήση υλικών χαμηλού κόστους, η υψηλή απόδοση προσρόφησης, η δυνατότητα αναγέννησης

που εμφανίζουν ορισμένα ροφητικά και η πληθώρα διαθέσιμων υλικών ως ροφητικά μέσα. Ιδίως εάν συμπεριλάβουμε τα υλικά που παρασκευάζονται από προσμίξεις . Τελικά, αποδείχτηκε πως η λιτότητα της συγκεκριμένης τεχνολογίας στον σχεδιασμό και στη λειτουργία της σε συνδυασμό με τις χαμηλές ανάγκες χώρου και αρχικών επενδυτικών κεφαλαίων είναι τα στοιχεία που αφήνουν υποσχέσεις για μελλοντική εφαρμογή.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Afkhami A., Madrakian T. and Karimi Z., *The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions*, J. Hazard. Mater., 144, 2007, pp. 427–431. [Also available online: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410009544>]
- Andreadakis A.D., *Wastewater Treatment and Disposal for the preservation of Bathing and Coastal Water Quality in Touristic Areas*. Marine Chemistry, (58), (1997), pp.389-395.
- Andreadakis A.D., Katsara A., *Quality characteristics of surface and sea waters in Greece in relation to European Union legislation*, J.Wat.Sci.Tech.vol. 32, pt 7, (1995), pp183-190.
- Angelakis A.N., Marecos de Monte, M.H.F., Bontoux, L. and Asano, T. The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines. Water Resaerch, 1999, 33: 2201-2217.
- Analytical & Environmental Consultants (AEC), *locally available adsorbing materials, sediment sealing, and flocculants for chemical remediation of lake and stream water*, 2005. [Also available online: <http://www.ebop.govt.nz/media/pdf/report/Chemicalremediationstudy.pdf>, accessed in June, 2007].
- Antai S.P., *Biodegradation of Bonny light crude oil by Bacillus sp and Pseudomonas sp*, Waste Management, Volume 10, Issue 1, 1991, Pages 61-64
- Aziz H.A., Adlan M.N., Zahari M.S.M. and Alias S., *Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH<sub>3</sub>) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone*, Waste Manage. Res., Vol.22, Iss.5, 2004, pp. 371–375. [Also available online: <http://wmr.sagepub.com/lookup/doi/10.1177/0734242X04047661>].
- Baba Y., Ohguma K. and Kawano Y., *Synthesis of chitosan derivatives and their adsorption properties for nitrate anion*, Nippon Kagaku Kaishi/Chem. Soc. Japan–Chem. Indu. Chem. J., 1999, pp. 471–472.
- Balcı S. and Dinçel Y., *Ammonium ion adsorption with sepiolite use of transient uptake method*, Chem. Eng. Process., Vol. 41, 2002, p. 79. [Also available online: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403006742>].
- Balcı S., *Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: analysis of equilibrium data with several isotherms*, Water Res., Vol. 38, 2004, p. 1129. [Also available online: ].



- Bao M.L., Griffini O., Santianni D., Barbieri K., Burrini D. and Pantani F., *Removal of bromate ion from water using granular activated carbon*, *Water Res.*, Vol. 33, 1999), pp. 2959–2970.
- Bektaş T.E., *Master of Science thesis, Investigation of efficiency of sepiolite and other adsorbents for dyestuff and some anions removal*, *Chemical Engineering Department, Osmangazi University, Turkey*, 2000.
- Bhatnagar A. and Sillanpää M., *Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-a review*, *Chem. Eng. J.*, 157, 2010, pp. 277–296.
- Bhatnagar A, Kumar E. and Sillanpää M., *Nitrate removal from water by nano-alumina: characterization and sorption studies*, *Chem. Eng. J.*, 163, 2010, pp. 317–323. [Also available online: [http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710006960?\\_fmt=full&\\_origin=&md5=7bcf780d0ad55e08c858017474822c86](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710006960?_fmt=full&_origin=&md5=7bcf780d0ad55e08c858017474822c86)]
- Birch, G. F., Fazeli, M. S., and Matthai, C., 2005. *Efficiency of an infiltration basin in removing contaminants from urban stormwater*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 101, 23– 38.
- Brady, N. C. and Weil, R. R. *The Nature and Properties of soils* (13th. ed.). U. S., New Jersey: Prentice Hall, 2002, pp. 881.
- Chabani M., Amrane A. and Bensmaili A., *Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin*. *Chem. Eng. J.*, 125 ,(2006), pp. 111–117. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003251>
- Celik et al., 2001. *Celik M.S, Ozdermir B., Turan M., Koyuncu I., Atesok G. and Sarikaya H.Z., Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidized bed column reactors*. *Water Supply*, (2001), pp. 81–99.
- Cheng I.F., Muftikian R., Fernando Q. and Korte N., *Reduction of nitrate to ammonia by zero valent iron*. *Chemosphere*, 1997, pp. 2689–2695.
- Chiu H.-F., Tsai S.-S. and Yang C.Y., *Nitrate in drinking water and risk of death from bladder cancer: An ecological case-control study in Taiwan*. *J. Toxicol. Environ. Hlth. A*, (2007), pp. 1000–1004.
- Cole C.A., *Estimating Retardation from the Freundlich Isotherm for Modeling Contaminant Transport*, Memorial University of Newfoundland St. John's, Newfoundland, Canada, 2008.
- Comly, H. H., 1987, *Cyanosis in Infants Caused by Nitrates in Well Water*, *Journal of the American Medical Association*, v. 257, p. 2788-2792.

- DeZuane J., *Handbook of Drinking Water Quality*, John Wiley & Sons, New York (2nd ed.), 1997.
- Dialinas, G. E. (2003). *Natural systems for wastewater treatment*. In Proceedings of the meeting organized by the Technical Chamber of Greece, Department of East Crete on Wastewater Treatment in Small Communities. Iraklio, Greece.
- Kazmierczyk P. (Task Manager),ETC/RWM, *Implementation Plan 2006* Consortium behind European Topic Centre on Resource and Waste Management, 16 December 2005
- Faust S.D. and Aly O.M., *Adsorption Process for Water Treatment*, Butterworths Publishers, Stoneham, 1987.
- Ferrari L., Kaufmann J., Winnefeld F., Plank J., *Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements*, J Colloid Interface Sci., 347, 2010, pp. 15–24.
- Finley, B., *Well-water Nitrates Endanger N. Colorado*, Denver (Colorado) Post, 1990.
- Forman, D., Al-Dabbagh, S., and Doll, R., 1985, *Nitrates, nitrites and gastric cancer in Great Britain*, Nature, v. 313, p. 620-625.
- Glaeser, E.,(Spring, 1998). "Are Cities Dying?". The Journal of Economic Perspectives **12** (2): 139–160.
- Gottardi G, Galli E., *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1985.
- Guan H., Bestland E., Zhu C., Zhu H., Albertsdottir D., Hutson J., Simmons C.T., Ginic-Markovic M., Tao X. and Ellis A.V., *Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites*. *J. Hazard. Mater.*, (2010), pp. 616–621. [Also available online: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410009544>]
- Güngör, K. and Ünlü, K., 2005. Nitrite and nitrate removal efficiencies of soil aquifer treatment columns, Turkish J. Eng. Env. Sci., 29, 159-170.
- Gustafson, D. I., *Pesticides in Drinking Water*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993, p. 241.
- Hager S.W., Schemel L.E., *Sources of nitrogen and phosphorus to northern San Francisco Bay*, estuaries, 1991.
- Hanson, A. *Natural zeolites: many merits, meagre markets*. Ind. Miner., Dec., 40-53 (1995).

- Heinonen-Tanski H., Wijk-Sijbesma C., Human excreta for plant production, Review Paper , Bioresource Technology, (2003).
- Henze M., Nutrient removal from wastewater, New World Water 1995.
- Ho and McKay, Y.S. Ho and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochem., (1999), pp. 451–465.
- Huang W.J. and Cheng Y.L., *Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate*, Sep. Sci. Technol., 2008, pp. 101–107.
- Hussain S., Hamidi A.A., Mohamed H.I., Mohd N.A., Faridah A.H. Asaari., *Physico-chemical method for ammonia removal from synthetic wastewater using limestone and GAC in batch and column studies*. Penang, Malaysia. 2006 [Also available online: [http://eprints.utp.edu.my/1314/1/Physico-chemical\\_method\\_for\\_ammonia\\_removal\\_from\\_synthetic\\_wastewater\\_using\\_limestone\\_and\\_GAC\\_in\\_batch\\_and\\_column\\_studies.pdf](http://eprints.utp.edu.my/1314/1/Physico-chemical_method_for_ammonia_removal_from_synthetic_wastewater_using_limestone_and_GAC_in_batch_and_column_studies.pdf)]
- Jahidul Haque Khan, *Regeneration Capacity of Reactive Filter Media for Onsite Wastewater Treatment*. Master Thesis, division of Land and Water Resources, at the Royal Institute of Technology (KTH), 2006.
- Johansson, L. . *Phosphorus sorption to filter substrates-Potential benefits from on-site wastewater treatment*. TRITA-AMI PHD. 1024. Division of Land and Water Resources. Royal Institute of Stockholm.(1998) 37 p.
- Johnes P.J., Burt T.P., *Water Quality Trends in Windrush Catchment: Nitrogen Speciation and Sediment Interactions*. (1991)
- Johnson, C. J., Bonrud, P. A., Dosch, T. L., Kilness, A. W., Senger, K. A., Busch, D. C., and Meyer, M. R., 1987, *Fatal Outcome of Methemoglobinemia in an Infant*, Journal of the American Medical Association, v. 257, p. 2796-2797.
- Kapoor A. and Viraraghavan T., *Nitrate removal from drinking water-review*. J. Environ. Eng. ASCE, 123, 1997, pp. 371–380.
- Kirchmann H. and Ryan Nutrient M.H., *Exclusivity in Organic Farming Does It Offer Advantages?*, (2005)
- Kirchmann H., Thorvaldsson G., *Challenging targets for future agriculture*. Eur. J. Agron.(2000) 12, 145-161. [Also available online: <http://ucanr.org/sites/nm/files/76658.pdf>]
- Khani A. and Mirzaei M., *Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes*. 2nd

International IUPAC Conference on, Russia (2008), pp. 14–19.

Krauskopf, K. B. and Bird D. K., *Introduction to Geochemistry*. New York: McGraw-Hill, 1995, p. 647.

Lebedynets M., Sprynsky M., Sakhnyuk I., Zbytniewski R., Golembiewski R. and Buszewski B., *Adsorption of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions onto a natural zeolite: transcarpathian clinoptilolite*. *Adsorp. Sci. Technol.*, (2004), pp. 731–741.  
[Also available online: <http://multi-science.metapress.com/content/a260vru32171105h/>]

Lin S.H. and Wu C.L., *Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange*. *Water Res.* (1996), p. 1851. [Also available online: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404002055#sec2.>]

Mahmudov R. and Huang C.P., *Perchlorate removal by activated carbon adsorption*, *Sep. Purif. Technol.*, 2010, pp. 329–337.

Majumdar D. and Gupta N., *Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders*. *Ind. J. Environ. Hlth.*, 2000, pp. 28–39.

Masukume, M.S. Onyango, O. Aoyi, F. Otieno, *Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite*, [also available online: [http://www.ewisa.co.za/literature/files/144\\_97%20Masukume.pdf](http://www.ewisa.co.za/literature/files/144_97%20Masukume.pdf)]

Mažeikienė A., M. Valentukevičienė, Rimeika M., Matuzevičius A.B. and Dauknys R., *Removal of nitrates and ammonium ions from water using natural sorbent zeolite (clinoptilolite)*. *J. Environ. Eng. Landscape Manag.*, 16 (2008), pp. 38–44.

Meenakshi Arora, Natalia, K. Eddy, Kathryn A. Mumford, Y.Baba, Jilska M. Parera, G. W. Stevens, *Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions*, *Cold Regions Science and Technology*, 62, 92-97, 2010.

Mena-Duran C.J. , Sun Kou M.R., Lopez T. , Azamar-Barrios J.A., Aguilar D.H., Domínguez M.I., Odriozola J.A. and Quintana P., *Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation*. *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007), pp. 5762–5766.

Miguel G.S., Lambert S.D. and Graham N.J.D., *A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of*

*contaminated waters*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 81, 2006, pp. 1685–1696.

Ming, D.W., and Allen, E.R. 2001. *Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation*, p. 619-649, In D. L. Bish and D. W. Ming, eds.

Mishra P.C. and Patel R.K., *Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium*. J. Environ. Manag., (2009), pp. 519–522.[ Also available online:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147970700415X>]

Moore, James W., 1991, *Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities*, Springer-Verlag, New York City, p. 333.

Mothersill, C. L., Anderson, B. C., Watt, W. E., and Marsalek, J., 2000. *Biological filtration of stormwater: field operations and maintenance experiences*. Water Quality Research Journal Canada, 35(3), 541-562.

Nagy N. M., Konya J., *Interfacial Chemistry of Rocks and Soils*, Taylor Francis Inc, United States, 2009

Öztürk N. and Bekta T.E., *Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials*. J. Hazard. Mater., 1-2 (2004), pp. 155-162. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404002055>

Papagrigoriou, S., Niadas, I., Polixroniou, K. & Panagiotidis P. X. . *Aspects of the implementation of EU environmental policy and legislation in Greece: The sector of municipal wastewater* (DIR.91/271/EEC). In Conference Proceedings II of the 2nd International Exhibition and Conference on Environmental Technology for the 21st Century, Thessaloniki, (1995)Greece. pp. 53-61.

Payne, M. R., 1993, Farm waste and nitrate pollution, in Jones, J. G., ed., *Agriculture and the Environment*, Ellis Horwood Limited, New York, p. 63- 73.

Peavy H.S., Rowe D.R., Tchobanoglous G., *Environmental Engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1985, p. 696..

Petrović M., Gonzalez S. and Barceló D., *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*, TrAC Trends Anal. Chem., 22, 2003, pp. 685–696.

Pollard S.J.T., Fowler G.D., Sollars C.J. and Perry R., *Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review*. Sci. Total Environ., 116 , 1992, pp. 31–52.

Powlson D.S., Addiscott T.M., Benjamin N., Cassman K.G., de Kok T.M., van

- Grinsven H., L' Hirondel J.L., Avery A.A., van Kessel C., *When does nitrate become a risk for humans*, Soil Science Dep, Rothamsted Research, Harpenden, Herts, UK. *Environ Qual.* 2008 Feb 11;37(2):291-5. Print 2008
- Rao P., *Evolution of environment sustainability paradigm and processes – trends and perspectives in Indian business industry*, Int.Jou.Acad.Conf.proc., Proceedings of Conference on Inclusive and Sustainable growth., Insitute of Management Technology, 2011.
- Robards K., McKelvie I.D., Benson R.L., Worsfold P.J., Brundell N.J., Casey H. (1994): *Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters*. *Analytica Chimica Acta*, 287: 147–190.
- Rozic M., Cerjan-Stefanovic S., Kurajica S., Vancina V. and Hodzic E., *Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites*. *Water Res.*, (2000), pp. 3675–3681.
- Salvestrin H. , Hagare P.b, *Removal of nitrates from groundwater in remote indigenous settings in arid Central Australia*, *Desalination and Water Treatment*, 11, pp. 151–156 November 2009 [Also available online: [www.deswater.com](http://www.deswater.com)].
- Saltali K., Bingölbali S., Dikici H., *Equilibrium and Kinetics Characteristics of Copper (II) Sorption onto Gyttja*, *BULLETIN OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY*, 2006.
- Sarioglu M., *Removal ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite*. *Sep. Purif. Technol.*, (2005), pp. 1–11.
- Schoeman J.J., Steyn A., *Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa*, *Desalination*, Vol. 155, 2003, pp. 15-26.
- Seip, K.L. 1991. *Phosphorus and nitrogen limitation of phytoplankton growth in oligotrophic lakes*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 48:2551-2552.
- Shams S., *Assessing innovative technologies for nitrate removal from drinking water*, MS thesis, Waterloo, Ontario, Canada, 2010 [..]
- Smith A.H., Lopipero P.A., Bates M.N. and Steinmaus, *Arsenic epidemiology and drinking water standard*, *Science*, 2002, pp. 2145–2146.
- Soares M.I.M., *Biological denitrification of groundwater*, *Water Air Soil Pollut.*, 123 , 2000, pp. 183–193.
- Sposito G., *The Chemistry of soils*, New York: Oxford University Press, 1989, pp.277.
- Strebel O., Duynisveld W.H.M. and Böttcher J., *Nitrate pollution of groundwater in western Europe*. *Agric., Ecosyst. Environ.*, (1989), pp. 189-214. [ Also

available online:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880989900133>

- Tate C.H. and Arnold K.F., *Health and aesthetic aspects of water quality*, (Pontius F.W., Editor), *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill Inc., New York, 1990, pp. 63–156.
- Tepuš B., Simonič M. and Petrinić I. *Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes*, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, Issues 2-3, 30 October 2009, pp.1210-1217.
- Thalasso F., Vallecillo A., Garcia-Encina P. and Fdz-Polanco F., *The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification*, *Water Res.*,1997, pp. 55–66.
- Thomson T.S., *Nitrate concentration in private rural drinking water supplies in Saskatchewan, Canada*. *Bull. Environ. Cont. Toxicol.*, 2001, pp. 64–70.
- Tsagarakis, K. P., Despotakis, V. & Angelakis, A. . *Municipal Wastewater Treatment Plants in Greece. Problems, Weaknesses and Perspectives*. In Conference Proceedings I of the 3rd International Exhibition and Conference on Environmental Technology for the 21st Century Thessaloniki, Greece. (1999) pp. 10-20.
- Tsagarakis K.P., Mara D.D., and Angelakis A.N. *Application of Cost Criteria for Selection of Municipal Wastewater Treatment Systems*. *Water Air & Soil Pollution*, (2003), 187-210.
- Tsagarakis K.P., Tsoumanis P., Charzoulakis K. and Angelakis A.N. . *Water resources status including wastewater treatment and reuse in Greece: related problems and prospectives*. *Water International*, (2001), 252-258.
- Tsalakanidou I, *Potential of Reactive Filter Materials for Small-Scale Wastewater Treatment in Greece*. Master Thesis, Division of Land and Water Resources, at the Royal Institute of Technology (KTH), 2006.
- Tseng R-L., Chin Wu F., Juang R-S., *Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics*, [Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Volume 41, Issue 6](#), November 2010, Pages 661-669.
- U.S. Environmental Protection Agency, *Drinking Water Standards and Health Advisories*; US Environmental Protection Agency, Office of Water, 822-B-00-

001, 2000

US EPA (2004). *Guidelines for Water Reuse*, U.S Agency for Inter. Development, Washington, DC.

US EPA (2005). *Streamlining the General Pretreatment Regulations for Existing and New Sources of Pollution* 40 CFR, Parts 9. vol. 122 and 403.

US-EPA, *Optimisation of ammonia removal by ion exchange using clinoptilolite*, EPA Report, Project-17080, 1971..

Velizarov S., Crespo J.G. and Reis M.A., *Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/processes*. Rev. Environ. Sci. Bio/Technol., (2004), pp. 361–380.

Viswanathan N. and Meenakshi S., *Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite/chitosan composite*, Appl. Clay Sci., 2010, pp. 607–611.

Wang S. and Peng Y., *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chem. Eng. J.,(2010), 24.<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709007219>

Werner, W. (2003). *Complementary Nutrient Sources*. In *Proceedings of the IFA-FAO Agriculture Conference on Global Food Security and the Role of Sustainable Fertilization*. Rome, Italy.

World Ressources Institute, *Nitrate Contamination from Fertilizer and Manure*, Poeppe&Ecosystems, World Ressources, Publications 1998-99.

Xi Y., Mallavarapu M. and Naidu R., *Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption*. Appl. Clay Sci.,(2010), pp. 92–96.

Zhan Y., Lin J., Zhu Z., *Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent*, J. Hazard. Mater.,[doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.090](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.090)..



## ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΜΑΝΟΥΣΑΚΗ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧ. ΜΕΤ. ΜΕΤ.,  
Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, *Βιβλίο Συστηματικής- Οπτικής Ορυκτολογίας*,  
Αθήνα, 2004

ΠΕΡΡΑΚΗ Θ., *Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα*, Παρουσίαση Power Point,  
2003. Διαθέσιμη στο Διαδίκτυο,  
[www.metal.ntua.gr/uploads/3472/429/13\\_zeolithoi.ppt](http://www.metal.ntua.gr/uploads/3472/429/13_zeolithoi.ppt)

ΤΣΕΖΟΣ Μ., ΡΕΜΟΥΝΤΑΚΗ Ε., Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΤΜΗΜΑ  
ΜΗΧ. ΜΕΤ. ΜΕΤ., Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας  
Περιβάλλοντος, Βοηθητικές Σημειώσεις, *Εισαγωγή στην Επιστήμη &  
Τεχνολογία Προστασίας του Περιβάλλοντος*, Αθήνα, 2010

## ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

ΒΙΟΤΕΧΝΙΚΟ ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ:  
[http://www.bep.gr/index.php?  
option=com\\_content&task=view&id=950&Itemid=192](http://www.bep.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=950&Itemid=192)

WORLD RESSOURCES INSTITUTE  
<http://www.wri.org/publication/content/8439>

## ΜΕΛΕΤΕΣ - ΔΙΑΤΡΙΒΕΣ - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

ΑΓΓΕΛΙΔΗΣ Μ.Ο., ΛΕΚΚΑΣ Θ., ΑΛΜΠΑΝΗΣ Τ., *Ρύπανση των Υδατικών Πόρων της  
Ελλάδας*, Πρακτικά Συνεδρίου: Ελληνικοί Υδάτινοι Πόροι, 16/5/2005 Αθήνα.  
Διαθέσιμο και στην τοποθεσία:  
[http://www.ekke.gr/estia/Cooper/Kin\\_Politon\\_16\\_5-05/CD/praktika/](http://www.ekke.gr/estia/Cooper/Kin_Politon_16_5-05/CD/praktika/)

ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ Κ., *Ποιότητα νερών Πηγές και διάδοση της ρύπανσης Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων, Εδαφική διάθεση υγρών αποβλήτων, Τρωτότητα, Προστασία και Απορρύπανση*. ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας & Υδρογεωλογίας. Θεσσαλονίκη 2006, Διαθέσιμο στο Διαδύκτιο, [http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA\\_0.pdf](http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_0.pdf)

ΑΥΓΗΤΙΔΗΣ Β., ΜΠΕΛΕΝΩΤΗΣ Ν., ΣΑΜΑΡΑΣ Π., *Μελέτη, Έργα διαχείρισης Υγρών Αποβλήτων στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας*. ΤΕΧΝΙΚΟ ΕΠΙΜΕΤΗΤΗΡΙΟ ΕΛΛΑΔΑΣ ΤΜΗΜΑ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ, Θεσσαλονίκη, 2003. Διαθέσιμο και στο Διαδίκτυο: [http://portal.tee.gr/portal/page/portal/teetkm/DRASTHRIOTHTES/OMAD/ESERGASIAS\\_PALIES/OE2000\\_2003/ygra\\_apob.pdf](http://portal.tee.gr/portal/page/portal/teetkm/DRASTHRIOTHTES/OMAD/ESERGASIAS_PALIES/OE2000_2003/ygra_apob.pdf)

ΙΓΓΛΕΖΑΚΗΣ Β., *Design of ion exchange column using natural minerals as packing material*, National Technical University of Athens (NTUA), 2002.

ΔΙΑΜΑΝΤΗΣ Ι, ΠΛΙΑΚΑΣ Φ, ΠΕΤΑΛΑΣ Χ, *Ανασκόπηση και Οικονομοτεχνικά στοιχεία των Μεθόδων Εφαρμογής Τεχνητού Εμπλουτισμού*. Πρακτικά 4ου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου της Ελληνικής Επιτροπής Υδρογεωλογίας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας (Ε.Γ.Ε.) και του Συνδέσμου Γεωλόγων και Μεταλλειολόγων Κύπρου, 14-16/11/1997, Θεσσαλονίκη, σελ. 466-482.

ΚΑΛΑΪΤΖΑΚΗ Α., *Μελέτη Απομάκρυνσης Καδμίου Cd(II) από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Φυσικών Ορυκτών, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΟ, Αθήνα Ιούνιος 2010*. Διαθέσιμο και στο Διαδίκτυο: [http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3416/3/kalaitzakia\\_kadmio.pdf](http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3416/3/kalaitzakia_kadmio.pdf)

ΚΑΝΤΕΡΕΣ Π.Β., *Μελέτη της προσρόφησης και της κινητικής προσρόφησης του Cu και του Zn σε δύο όξινα εδάφη*, Μεταπτυχιακή διατριβή. ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, ΓΕΩΠΟΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ, Διαθέσιμο στο Διαδίκτυο, <http://invenio.lib.auth.gr/record/125208/files/GRI-2010-5952.pdf>

ΚΑΣΤΑΝΗΣ Δ., *Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Ενισχυτικών Νανοδομών και Πολυμερών Συνθέτων Υλικών Βασισμένων στους Νανοσωλήνες άνθρακα, Διατριβή Ειδίκευσης*, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ», Πάτρα, Ιούνιος 2008. [http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/1508/1/Kastanis\\_M\\_Sc\\_Thesis.pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/1508/1/Kastanis_M_Sc_Thesis.pdf)

ΚΑΤΣΟΥ Ε., *Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, Αθήνα, 2011.

ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΥ Δ., ΛΑΣΠΑΚΗ Σ., *Αργιλικά ορυκτά & πετρώματα Ιδιότητες – Χρήσεις – Οικονομικά στοιχεία* Πτυχιακή Εργασία, ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΕΙ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΚΟΙΛΑ, ΚΟΖΑΝΗ, 2008

ΜΑΓΚΑΝΑΣ Κ., *Εδαφική Ρύπανση*, Παρουσίαση μαθήματος, 2004 Αθήνα, διαθέσιμο και στο διαδίκτυο: [http://users.ntua.gr/mc05401/files/Soil\\_pollution.pdf](http://users.ntua.gr/mc05401/files/Soil_pollution.pdf)

ΜΠΟΥΛΟΥΜΠΑΣΗ Δ., *Ανάπτυξη εκλεκτικών ζεολιθικών προσροφητών για την αναβάθμιση του φυσικού αερίου : περιβαλλοντικές εφαρμογές φυσικού ζεολίθου*, Ρθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Συλλογή Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, Διαθέσιμο και στο Διαδίκτυο: <http://digilib.lib.unipi.gr/dspace/handle/unipi/1967>

ΠΑΛΛΗ Α., *Διαμόρφωση Περιβάλλοντος Χώρου Κύριας Κατοικίας στην Περιοχή Περβολία Χανίων*, ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ, ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ, ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΑΚΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΘΟΚΟΜΙΑΣ, Ηράκλειο 2009. Διαθέσιμο και στο Διαδίκτυο: <http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/steg/theka/2009/PalliAleksia/attached-document-1259310489-998471-21179/palli.pdf>

ΠΑΠΑΔΕΛΛΗ Μ. (1999, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών), *Βιοχημικός και μοριακός χαρακτηρισμός αζωτοδεσμευτικών βακτηρίων τα οποία έχουν απομονωθεί από έδαφος, μετά από εμπλουτισμό του με υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων*

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ Ε., *Μελέτη Ιδιοτήτων Ασβεστόλιθων για Ρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα σε Ρευστοστερεά Κλίνη*, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, Πάτρα, 2008. Διαθέσιμο και στο διαδίκτυο: [http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/986/3/Nimertis\\_PapadopoulouEut.pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/986/3/Nimertis_PapadopoulouEut.pdf)

ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ Α., 2005. *Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο*. Πρακτ. 13ο Σεμ. για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, pp. 73-84.