

**Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων
υγρών αποβλήτων και υδάτων
(DO - BOD - COD - TOC)**

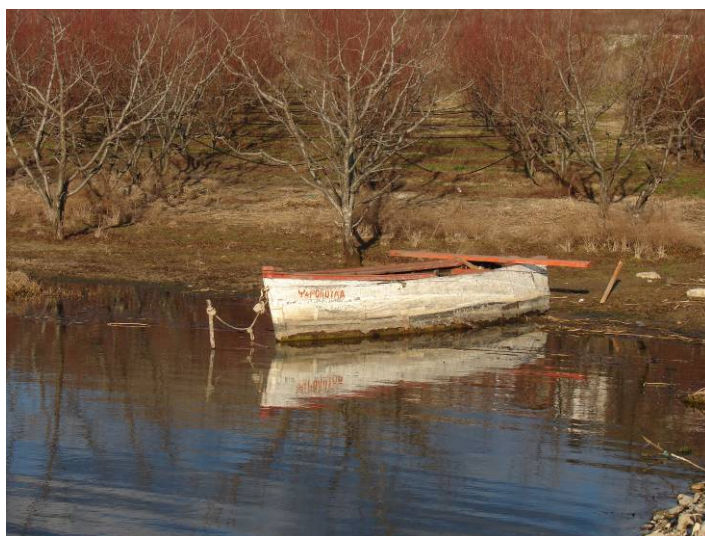


X. Βασιλάτος

Οργανική ύλη – Αποξυγόνωση επιφανειακών και υπογείων υδάτων

Οι οργανικές ύλες αποτελούν πολύ σοβαρό ρύπο, δεδομένου ότι μπορούν να προκαλέσουν αποξυγόνωση του νερού και συνεπώς σοβαρή υποβάθμιση του υδατικού οικοσυστήματος, συνοδευμένη μάλιστα πολλές φορές από ενοχλητικές οσμωτικές συνθήκες. Επιπλέον αποτελούν ένα πολύ συνηθισμένο ρύπο.

Τα αστικά και κτηνοτροφικά λύματα και τα υγρά απόβλητα των γεωργικών και πολλών άλλων βιομηχανιών περιέχουν σε σημαντικές συγκεντρώσεις οργανικές ύλες που μπορούν να αποτελέσουν τροφή ετεροτροφικών - χημικοσυνθετικών μικροοργανισμών.



Εικ. 1 Δειγματοληψία στην Λ. Βεγορίτιδα.



Εικ. 2 Δειγματοληψία επιφανειακών υδάτων στον ποταμό Άγρα.

Διαλυμένο Οξυγόνο (DO)

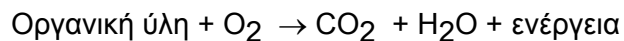
Η ύπαρξη του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό είναι ζωτική για τους υδρόβιους οργανισμούς και τα ψάρια.

Η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου στα επιφανειακά νερά εξαρτάται από την θερμοκρασία, την ποσότητα των ιζημάτων, την ποσότητα που καταναλώνεται από τους υδρόβιους οργανισμούς, την ποσότητα που προκύπτει από την φωτοσύνθεση, την ταχύτητα ροής του νερού καθώς και τον αερισμό του.

Η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου συνήθως μετράται σε mg/l ή σε ppm.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό.

Η παρουσία οργανικών υλών σε έναν αποδέκτη έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου του αποδέκτη λόγω της αερόβιας αναπνοής σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο υδάτινος αποδέκτης έχει τη δυνατότητα να διατηρεί μία μέγιστη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, η οποία καλείται συγκέντρωση κορεσμού και συμβολίζεται με C_S .

Η τιμή κορεσμού C_S , εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία και μάλιστα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι για θερμοκρασία 20°C η τιμή του C_S είναι 9 mg/l περίπου.

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη συγκέντρωση κορεσμού είναι η αλατότητα του αποδέκτη. Τα θαλασσινά νερά, έχοντας μεγαλύτερη αλατότητα, εμφανίζουν για αντίστοιχες θερμοκρασίες μικρότερες συγκεντρώσεις κορεσμού, ίσες περίπου με το 75-80% των αντίστοιχων τιμών των γλυκών νερών.

Στη περίπτωση που η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στον αποδέκτη (C) είναι μικρότερη από την τιμή κορεσμού C_S , τότε παρατηρείται το φαινόμενο της οξυγόνωσης, κατά το οποίο το οξυγόνο από την ατμόσφαιρα εισέρχεται και διαλύεται στο νερό του αποδέκτη, εμπλουτίζοντας τον. Η ταχύτητα οξυγόνωσης (dC_a / dt) σε όρους συγκέντρωσης είναι ανάλογη της διαφοράς ($C_S - C$), η οποία καλείται έλλειμμα οξυγόνου.

Κατά τις Κατευθυντήριες Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης πρέπει να εξασφαλίζεται απολύτως ελάχιστη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (100% του χρόνου) **5 mg/l**

ενώ σημαντικά μεγαλύτερες είναι οι απαιτούμενες διάμεσες συγκεντρώσεις, ανάλογα με την χρήση του αποδέκτη των λυμάτων.

Ωστόσο υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις ότι στην περίπτωση θαλασσιών αποδεκτών είναι πιθανόν να παρατηρηθεί αξιόλογη οικολογική διαταραχή ακόμα και για μειώσεις που υπερβαίνουν μόνο το 5-10% της τιμής κορεσμού.



Εικ. 3 Φορητό φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό δεκάδων φυσικοχημικών παραμέτρων φυσικών νερών και υγρών αποβλήτων μεταξύ των οποίων τα DO & COD_{High_Range} με τη χρήση αντιδραστηρίων.



Εικ. 4 Φορητό πολύμετρο (multimeter) που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των pH, eh, TDS, DO και της θερμοκρασίας με τη χρήση ηλεκτροδίων..



Εικ. 5 Εργαστηριακό φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό δεκάδων φυσικοχημικών παραμέτρων φυσικών νερών και υγρών αποβλήτων με χρήση αντιδραστηρίων.

Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD)

Είναι η συνήθως χρησιμοποιούμενη παράμετρος για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου των λυμάτων και ρυπασμένων υδάτινων σωμάτων. Το ολικό BOD (BOD_u) μιας ποσότητας νερού ορίζεται ως η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των περιεχόμενων οργανικών υλών.

Η ολοκλήρωση του πειράματος BOD απαιτεί πολύ χρόνο. Απαιτούνται 20 ημέρες για να ικανοποιηθούν τα 95-99% του BOD_u και γι' αυτό χρησιμοποιείται συνήθως το BOD₅ που είναι το **BOD που ικανοποιείται κατά τις 5 πρώτες ημέρες του πειράματος σε θερμοκρασία 20°C.**

Η ταχύτητα της βιολογικής οξείδωσης εξαρτάται από το είδος της οργανικής ύλης, ενώ υπάρχουν οργανικές ύλες που δεν οξειδώνονται βιολογικά (μη βιοδιασπάσιμες ύλες). Έτσι το BOD (BOD_u ή BOD₅) μετρά την οργανική μάζα κατά χονδρική προσέγγιση μόνο και ο λόγος BOD₅/BOD_u επηρεάζεται από το είδος των οργανικών υλών του νερού και λυμάτων αλλά και από το βαθμό βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων αφού προηγείται η οξείδωση των ευκολότερα βιοδιασπάσιμων υλών.

Η μεγάλη αξία του BOD βρίσκεται στο ότι μετρά άμεσα το κυριότερο ρυπαντικό αποτέλεσμα της οργανικής ύλης δηλαδή την κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου που πραγματοποιούν οι μικροοργανισμοί κατά την οξείδωσή της.

Κατά το τυπικό πείραμα του BOD τοποθετείται το διάλυμα του δείγματος σε σφραγισμένη φιάλη και μετριέται μανομετρικά, ανά μία περίπου ώρα, η κατανάλωση του οξυγόνου ενώ γίνεται δέσμευση του παραγόμενου CO₂ από υδροξείδιο του λιθίου κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η τελική μέτρηση αντιστοιχεί στην μείωση της πίεσης του αέρα μέσα στη φιάλη είναι το BOD.

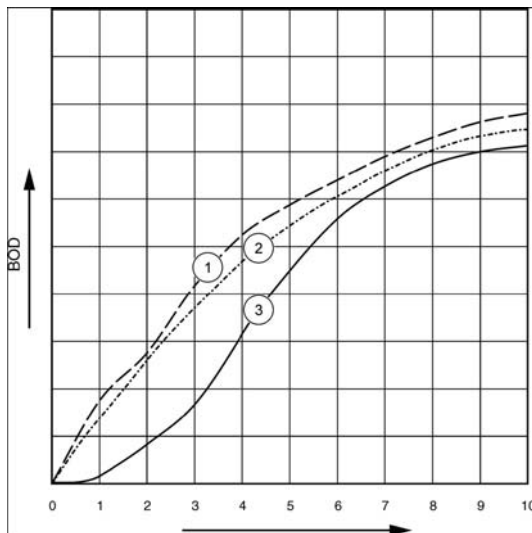
Για δημοτικά λύματα το BOD₅ είναι συνήθως 65-75% του BOD. Για καθαρώς οικιακά λύματα το BOD₅ είναι 55-80 γραμμάρια ανά κάτοικο και ημέρα.

Πίνακας 1 Απαιτούμενη ποσότητα δείγματος, ανάλογα με το εκτιμώμενο εύρος τιμών, για τον προσδιορισμό του BOD με τη συσκευή HACH BODTrack

Εύρος BOD mg/L	Όγκος δείγματος mL
0 έως 35	420
0 έως 70	355
0 έως 350	160
0 έως 700	95

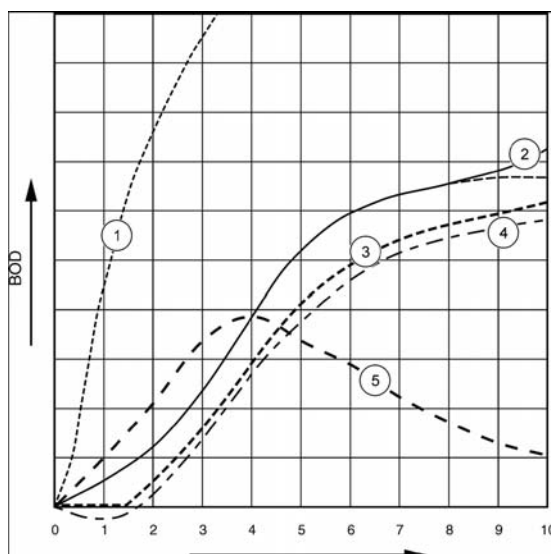


Εικ. 6 Θάλαμος επώασης όπου έχουν τοποθετηθεί δύο συσκευές BODTrack (χωρίς δείγματα), για τον μανομετρικό προσδιορισμό του BOD.



Εικ. 7 Τυπικές (αποδεκτές), καμπύλες από καταγραφή του BOD₁₀.

- 1 Τυπική καμπύλη με αυξομειώσεις
- 2 Τυπική καμπύλη
- 3 Τυπική με χρονική υστέρηση



Εικ. 8 Μη τυπικές καμπύλες (μη αποδεκτες) από καταγραφή του BOD₁₀.

- 1 Πολύ υψηλή απαίτηση σε οξυγόνο
- 2 Εμφανίστηκαν φαινόμενα νιτροποίησης
- 3 Υπερβολική καθυστέρηση στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών
- 4 Η αρχική θερμοκρασία του δείγματος ήταν κάτω από 20ο C ήταν υπερκορεσμένο σε οξυγόνο
- 5 Η φιάλη με το δείγμα δεν έχει σφραγιστεί σωστά και παρουσιάζει διαρροή.

Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD)

Το COD είναι η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO₂ και νερό.

Το δείγμα «χωνεύεται» παρουσία οξειδωτικού μέσου {π.χ. διχρωμικού κάλιου (K₂Cr₂O₇)} και στη συνέχεια φασματοφωτομετρείται.

Τα οξειδούμενα οργανικά συστατικά αντιδρούν με το διχρωμικό ιόν (εξασθενές), σχηματίζοντας πράσινο χρωμικό (τρισθενές Cr).

Όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος με το φασματοφωτόμετρο της Hack για το εύρος the 0-150 mg/L ο προσδιορισμός γίνεται με τη μέτρηση του Cr⁶⁺ που απομένει. Όταν η μέθοδος αφορά τα εύρη 0–1,500 mg/L ή 0–15,000 mg/L ο προσδιορισμός γίνεται με τη μέτρηση του Cr³⁺ που παράγεται.

Στα αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του COD περιέχονται επίσης ιόντα αργύρου και υδραργύρου. Ο άργυρος χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την οξείδωση και ο υδράργυρος για τον περιορισμό των παρεμβολών από το χλώριο..

Το COD χρησιμοποιείται ευρύτατα αντί του BOD ή συμπληρωματικά με αυτό. Έχει το μεγάλο πλεονέκτημα της ταχύτητας αφού η μέτρηση ολοκληρώνεται σε λίγες (2-3) ώρες αλλά μετρά όχι μόνο τη βιοδιασπάσιμη αλλά και τη μη βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη και συνεπώς αποτελεί μέτρο των αποξυγονωτικών συνεπειών λιγότερο αντιπροσωπευτικό από το BOD. Ισχύει **COD>BOD_u>BOD₅**.



Εικ. 9 Συσκευή πέψης (δεξιά) και φορητό φασματοφωτόμετρο (αριστερά) που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του COD και του TOC

Ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon, TOC)

Είναι μέτρο ιδιαίτερα κατάλληλο για μικρές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης που **ενδιαφέρουν ιδιαίτερα την παραγωγή πόσιμου νερού**. Το πείραμα εκτελείται γρήγορα και η μέτρηση ολοκληρώνεται σε λίγες (2-3) ώρες με φασματοφωτομετρία. Στα αστικά ανεπεξέργαστα λύματα είναι συνήθως: $BOD_5/TOC = 1,0-1,6$.

Ο ολικός οργανικός άνθρακας μπορεί να προσδιοριστεί μετά την προεπεξεργασία του δείγματος σε ελαφρώς όξινες συνθήκες για να απομακρυνθεί ο ανόργανος άνθρακας. Κατόπιν, μετατρέπουμε τον οργανικό άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και μετά σε ανθρακικό οξύ, το οποίο προκαλεί μεταβολή στο pH ενός έγχρωμου δείκτη. Η μεταβολή του χρώματος του δείκτη συνδέεται και είναι ανάλογη με την αρχική συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στο δείγμα.