



**Πολυτεχνείο Κρήτης**  
**Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος**  
**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ:**

**«Πιλοτική Μονάδα Φυτοεξυγίανσης Υπογείων  
Υδάτων Με Υδροχαρή Φυτά»**

**ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ**

Εξεταστική επιτροπή

Καλογεράκης Ν. (Επιβλέπων)

Νικολαΐδης Ν.

Παρανυχιανάκης Ν.

Χανιά 2012

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στους ανθρώπους που με βοήθησαν. Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ Νικολαό Καλογεράκη για την τιμή που μου έκανε, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την πολύτιμη ευκαιρία που μου έδωσε με την ενασχόληση μου σε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα καθώς και για την πολύτιμη συνεργασία, όπως επίσης στην κ. Ελευθερία Ψυλάκη, για τις πολύτιμες συμβουλές και πληροφορίες που μου έδωσε, την ουσιαστική καθοδήγηση της αλλά και για τον προσωπικό χρόνο που αφιέρωσε για την επιτυχή διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους της έρευνας. Και στον κ. Νικολαΐδη Ν. και στον κ Παρανυχιανάκη Ν. για τον χρόνο που διέθεσαν για αυτή την εργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το δυναμικό του εργαστηρίου Κωνσταντίνα Τυροβολά και ιδιαιτέρως την Ελίνα Γιαντζή για την σημαντικότερη προσφορά των γνώσεων της και την βοήθεια που μου έδωσε καθόλη την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων. Ακόμα, το εργαστήριο Εφαρμοσμένης Γεωλογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την γεωνομική ταξινόμησης εδάφους.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους δικούς μου ανθρώπους για τη βοήθεια και εμπύχωση τους όλη αυτή την περίοδο, αλλά και τους γονείς μου που με στηρίζουν σε όλα μου τα βήματα.

## **ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ**

Περίληψη .....	4
Abstract .....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	6
1.1 ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ –ΟΡΙΣΜΟΣ.....	7
1.1.1 Τεχνολογίες φυτοεξυγίανσης (Phytoremediation) .....	8
1.1.2 Ριζοδιάσπαση (Rhizodegradation).....	10
1.1.3 Σχεδιασμός Συστημάτων Φυτοεξυγίανσης.....	10
1.1.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης.....	12
1.2 ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗ Α.....	13
1.2.1 Χρήσεις .....	14
1.2.2 Τύχη στο περιβάλλον .....	15
1.2.3 Μέθοδοι Προσδιορισμού της ΒΡΑ .....	15
1.2.4 Επιδράσεις στην Ανθρώπινη Υγεία .....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 :ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ .....	17
2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ .....	17
2.2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΥΤΩΝ.....	20
2.3 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΟΥΣ .....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 :ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	22
3.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	22
3.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΒΡΑ ΣΤΗΝ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ .....	23
3.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΒΡΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ .....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ $K_{SD}$ .....	26
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	27
4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ .....	36
5.1 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΡΑ ΣΤΑ JUNCUS ACUTUS.....	36
5.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	42
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	43

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (endocrine disruptors, EDS) παρουσιάζουν σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους καθώς και των φυσικοχημικών αλλά και των τοξικών ιδιοτήτων τους. Η δισφαινόλη Α (BPA), κατατάσσεται στους ενδοκρινικούς διαταράκτες, όπου χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή πολυκαρβονικού πλαστικού ή εποξυ ρητίνων. Ο ετήσιος όγκος παραγωγής της δισφαινόλης στην ΕΕ έχει φτάσει τους 1.150.000 tn<sup>3</sup> τη χρονική περίοδο 2005/2006 (ΕΕ, 2007).

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετάται η φυτοεξυγίανση της BPA με τη χρήση υδροχαρών αλόφυτων. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκε πιλοτική μονάδα φυτοεξυγίανσης υπόγειου υδροφορέα με συνεχή ροή, σύστημα ανακυκλοφορίας, σε συνθήκες περιβάλλοντος. Για την απομάκρυνση της οργανικής ουσίας χρησιμοποιήθηκαν τα φυτά *Juncus Acutus*. Ο διαχωρισμός και η ποσοτικοποίηση της BPA, από τα υδατικά δείγματα της υπερχύλισης, πραγματοποιείται μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC), προκειμένου να παρατηρηθούν τα επίπεδα της συγκεντρώσεως της BPA. Επιπλέον, ο προσδιορισμός των επιπέδων προσρόφησης από το έδαφος, σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων της οργανικής ουσίας, πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακής κλίμακας πειράματα απουσίας φυτών. Στόχος των παραπάνω διαδικασιών αποτελεί ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων της BPA που απομακρύνθηκαν λόγω των διεργασιών της ριζόσφαιρας και του εσωτερικού μηχανισμού των φυτών.

## **Abstract**

In the last years, endocrine disruptors have been a major issue in environmental research. The annual production volume of Bisphenol A (BPA; 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane), a monomer primarily used to produce polycarbonate and epoxy resins and has been reported to have estrogenic activity, in the EU has reached 1,150,000 metric tons in the years 2005/2006 (EU, 2007).

In the present study, phytoremediation of BPA by the halophytes *Juncus acutus* is investigated at pilot scale. For that purpose, a Shallow Aquifer Rhizodegradation Pilot has been designed. The Pilot uses *Juncus acutus* in a continuous overflowing treated groundwater system. The separation and quantification of BPA in wastewater samples is carried out by HPLC, in order to monitor the process of BPA concentration levels. In addition the adsorption by the soil, at several concentration levels, has been investigated in lab-scale experiments in the absence of plants.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια με τη βοήθεια της τεχνολογίας και την εξέλιξη των αναλυτικών τεχνικών υψηλής ακρίβειας στον τομέα της περιβαλλοντικής ανάλυσης, προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα του περιβάλλοντος λόγω της δυνατότητας ανίχνευσης ουσιών ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Από τη βιομηχανική επανάσταση έως και σήμερα, παράγονται και χρησιμοποιούνται πληθώρα οργανικών χημικών ουσιών, με τις ποσότητες αυτές να αυξάνουν συνεχώς. Οι ουσίες αυτές αναφέρονται ως *ξενοβιοτικές* (Xenobiotics), δηλώνοντας με το όρο αυτό ότι δεν υπάρχουν και δεν συντίθενται στο φυσικό περιβάλλον<sup>(2)</sup>. Παρά το γεγονός ότι πολλές από τις ουσίες αυτές καταναλώνονται ή καταστρέφονται, ένα ορισμένο ποσοστό τους ελευθερώνεται στο έδαφος και το υπόγειο νερό.

Αρκετές από τις ουσίες αυτές είναι τοξικές για τον άνθρωπο ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, οι οποίες είναι δυνατόν να διατηρηθούν στο έδαφος και το υπόγειο νερό για πολλά χρόνια, αποτελώντας σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο<sup>(3)</sup>. Η παρουσία τους και η τοξικότητά τους οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στην εφαρμογή και την ανάπτυξη τεχνολογιών εξυγίανσης (Remediation Technologies).

Στόχο των τεχνολογιών αυτών αποτελεί η εξολοκλήρου απομάκρυνση ή η μείωση των τοξικών ουσιών σε αποδεκτά επίπεδα. Η εξυγίανση εδαφών και υπόγειων υδάτων, τα οποία έχουν ρυπανθεί με οργανικές ουσίες, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με διάφορους μηχανισμούς και τεχνικές.

Οι πιο ευρέως διαδεδομένες τεχνικές είναι οι εξής:

- Εκσκαφή των ρυπασμένων εδαφών και η επιπλέον επεξεργασία τους (soil excavation)
- Άντληση των υπογείων υδάτων και επεξεργασία (pump and treat)
- Υγειονομική ταφή (landfilling)
- Φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού των ρυπαντών

- Ηλεκτροχημικές διεργασίες
- Αποτέφρωση (incineration) <sup>(6)</sup>.

Οι παραπάνω τεχνικές παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα, όπως το υψηλό κόστος λειτουργίας λόγω του απαιτούμενου μηχανολογικού εξοπλισμού, η περιορισμένη αποτελεσματικότητα κατά την επεξεργασία μίγματος ρυπαντών, όπως συνηθίζεται στο πεδίο καθώς και η αισθητική υποβάθμιση φυσικού τοπίου λόγω δημιουργίας μεγάλων εγκαταστάσεων<sup>(4)</sup>.

Με τη χρήση και την εξέλιξη των τεχνικών της βιοτεχνολογίας, οι παραπάνω περιορισμοί μετριάστηκαν. Για την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων, η εφαρμογή βιολογικών διεργασιών αποτελεί τη συνηθέστερη διεργασία τα τελευταία 50 χρόνια<sup>(5)</sup>. Η επιστημονική κοινότητα, έχοντας συλλέξει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη βιολογική διάσπαση συγκεκριμένων ενώσεων, οδηγήθηκε στη δημιουργία καινοτόμων τεχνολογιών εξυγίανσης όπως η διεργασία φυτοεξυγίανσης.

Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης, παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, ως εναλλακτική μέθοδο εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η φυτοεξυγίανση βασίζεται στη διαπίστωση ότι τα φυτά έχουν τη δυνατότητα να προσλαμβάνουν και να διασπούν τοξικές οργανικές ουσίες, τόσο από το έδαφος και το νερό όσο και από την ατμόσφαιρα.

## 1.1 ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ –ΟΡΙΣΜΟΣ

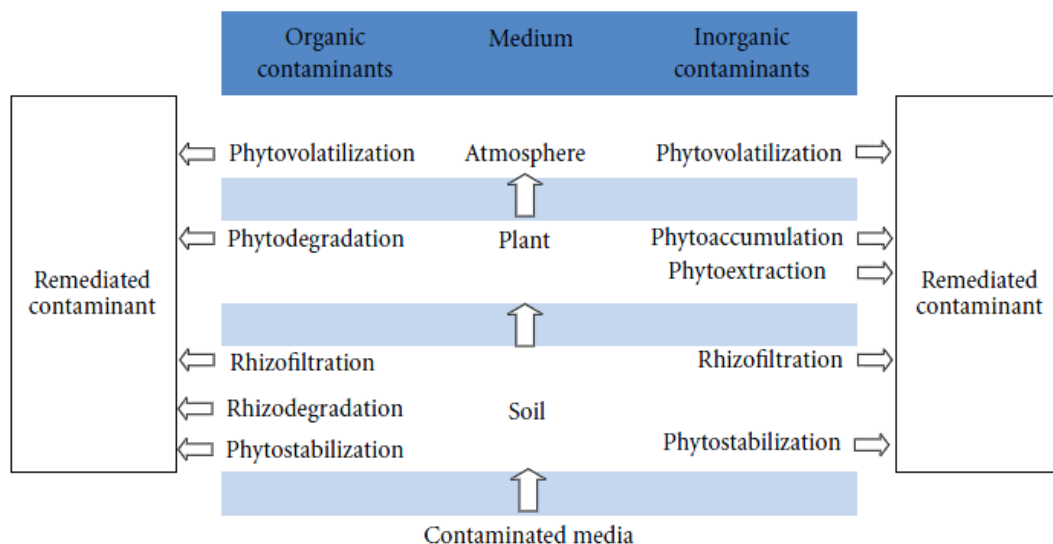
Η φυτοεξυγίανση κατατάσσεται στις καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας (Innovative treatment technologies) από την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (E.P.A.). Ο όρος Φυτοεξυγίανση, αναφέρεται σε κάθε σύστημα ή διαδικασία στην οποία χρησιμοποιούνται φυτά, για την in situ εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών, υλικών καθιζήσεως (sediments) και υδάτων (επιφανειακών ή υπόγειων), μέσω της απομάκρυνσης, διάσπασης και αδρανοποίησης των ρυπαντών <sup>(7,8)</sup>.

Παρά το γεγονός ότι ο όρος Φυτοεξυγίανση είναι σχετικά πρόσφατος, η ιδέα της εφαρμογής της μεθόδου φαίνεται να είχε εφαρμοστεί πριν από αρκετούς αιώνες. Η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά γίνεται για

τον 17<sup>ο</sup> αιώνα στην Γερμανία, για το πρώτο σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων με την χρήση φυτών (Hartman, 1975). Από τότε μέχρι σήμερα έχει επιτευχθεί σημαντική ανάπτυξη στην εφαρμογή αυτών των τεχνικών.

### 1.1.1 Τεχνολογίες φυτοεξυγίανσης (Phytoremediation)

Η φυτοεξυγίανση περιλαμβάνει ένα σύνολο μηχανισμών μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η μείωση της συγκέντρωσης του ρυπαντή σε αποδεκτά επίπεδα στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα. Ο όρος φυτοεξυγίανση περιλαμβάνει έναν αριθμό από επιμέρους τεχνικές, οι οποίες εφαρμόζονται για την απομάκρυνση-διάσπαση-σταθεροποίηση των οργανικών και ανόργανων ρύπων. Στην Εικόνα 1 διαχωρίζονται οι διαδικασίες αναλόγως το είδος του ρυπαντή <sup>(11)</sup>.



ΕΙΚΟΝΑ 1: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ Ή ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ <sup>(11)</sup>

Παρακάτω αναλύονται επιγραμματικά οι μηχανισμοί.

⇒ Φυτοδιάσπαση (Phytodegradation): Είναι η διαδικασία, η οποία λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό του φυτού και οδηγεί στην διάσπαση-αποδόμηση του ρυπαντή.

⇒ Φυτοεξαέρωση (Phytovolatilization): Πτητικά Μέταλλα, οργανικές και ανόργανες ουσίες, οι οποίες προσλαμβάνονται από τα φυτά ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα.

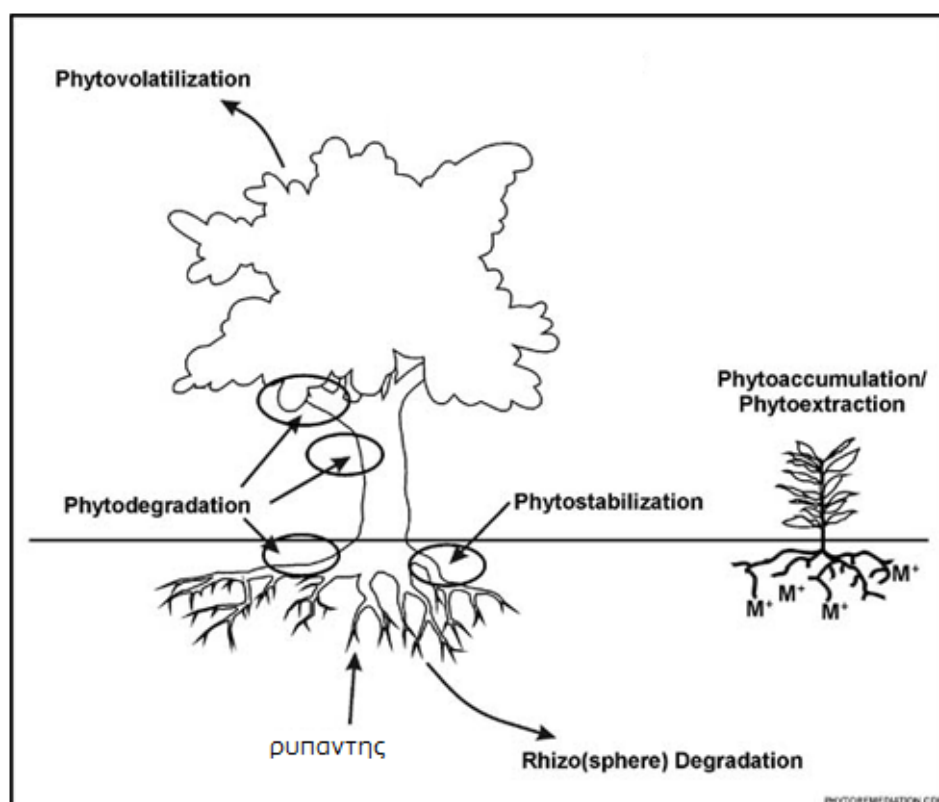


⇒ Φυτοσταθεροποίηση(Phytostabilization):Βασίζεται στην ικανότητα των φυτών να εκκρίνουν ουσίες, μέσω των ριζών τους, οι οποίες ευνοούν μηχανισμούς όπως η χουμοποίηση (humification): δέσμευση του ρυπαντή στα χουμικά συστατικά του εδάφους, η λιγνιτοποίηση (lignification): δέσμευση στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών και η δέσμευση στα εδαφικά σωματίδια (soil sequestration)<sup>(9)</sup>.

⇒ Φυτοεξαγωγή/Φυτοσυσσώρευση(Phytoextraction/Phytoaccumulation): Αναφέρεται στην πρόσληψη μετάλλων και την μεταφορά τους στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε ρυπασμένα εδάφη με βαρέα μέταλλα.

⇒ Ριζοδιάσπαση (Rhizodegradation):Αναφέρεται στη διάσπαση οργανικών ρυπαντών στο έδαφος, μέσω μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται στη ριζόσφαιρα. Ο μηχανισμός της ριζοδιάσπασης αναλύεται εκτενώς στο παρακάτω υποκεφάλαιο.

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί που είναι δυνατόν να εφαρμοστούν κατά τη διαδικασία της φυτοεξυγίανσης ώστε να γίνουν ευκολότερα κατανοητοί.



ΕΙΚΟΝΑ2:ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ<sup>(9)</sup>

### 1.1.2 Ριζοδιάσπαση (Rhizodegradation)

Από τις σημαντικότερες διεργασίες της φυτοεξυγίανσης για οργανικές ουσίες είναι η ριζοδιάσπαση. Η ρίζοσφαιρα των φυτών χαρακτηρίζεται από πολυπλοκότητα. Οι μικροοργανισμοί (μύκητες, βακτήρια) έχουν την ικανότητα να διασπούν ή να μετασχηματίζουν οργανικές ουσίες και να τις χρησιμοποιούν ως θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη τους. Η παρουσία των φυτών ευνοεί τη διαδικασία της εξυγίανσης, δεδομένου ότι μέσω των ριζών εκκρίνονται ουσίες και μεταφέρονται ποσότητες οξυγόνου και νερού, στοιχεία απαραίτητα για την μικροβιακή ανάπτυξη<sup>(10)</sup>.

Η απόδοση και η αποτελεσματικότητα του μηχανισμού απομάκρυνσης ουσιών από το έδαφος εξαρτάται από το είδος του φυτού, το έδαφος και τέλος από τις ιδιότητες και τη συγκέντρωση του ρυπαντή. Από τις σημαντικότερες διαδικασίες που εμπλέκονται στην φυτοεξυγίανση οργανικών ρύπων, είναι και η φυτοδιάσπαση λόγω της άμεσης εφαρμογής της στην απομάκρυνση προσμείξεων από περιβαλλοντικές μήτρες. Ωστόσο, η ριζοδιάσπαση φαίνεται να επιδέχεται ευκολότερο χειρισμό κατά την περαιτέρω ενίσχυση της φυτοεξυγίανσης. Η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία 10 χρόνια επικεντρώθηκε στην μελέτη των αλληλεπιδράσεων φυτών και βακτηρίων, τα οποία είναι σημαντικά για την ανάπτυξη φυτών και παθογενέσεων<sup>(12)</sup>. Η αλληλεπίδραση φυτών-βακτηρίων εξετάζεται με απώτερο σκοπό τη χειραγώγηση τους, ώστε να επιταχυνθεί η ριζοδιάσπαση των ξενοβιοτικών ρύπων<sup>(10)</sup>.

### 1.1.3 Σχεδιασμός Συστημάτων Φυτοεξυγίανσης

Ο σχεδιασμός συστημάτων φυτοεξυγίανσης ποικίλει ανάλογα με το είδος του ρυπαντή, το επιθυμητό επίπεδο μείωσης της συγκέντρωσης του, τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες και από το είδος του υπό μελέτη φυτού<sup>(7)</sup>. Για την εφαρμογή της τεχνολογίας φυτοεξυγίανσης απαιτείται πρώτα η πραγματοποίηση εργαστηριακών ερευνών, μέσω των οποίων υποδεικνύεται η καταλληλότητα των βιολογικών διαδικασιών της φυτοεξυγίανσης στηριζόμενοι στη

βιοαποικοδόμηση των ρυπαντών, το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας τους στο έδαφος και το υπόγειο νερό και τέλος στον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών για την ανάπτυξη των φυτών. Γενικά, οι παράμετροι σχεδιασμού διαφέρουν ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται. Παρόλα αυτά, ορισμένοι παράμετροι σχεδιασμού είναι δυνατόν να είναι κοινοί σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης<sup>(1)</sup>.

Οι παράμετροι σχεδιασμού περιλαμβάνουν<sup>(1)</sup>:

- ⇒ Προσδιορισμό του επιπέδου της ρύπανσης: Κατά το σχεδιασμό του συστήματος φυτοεξυγίανσης, πρέπει να προσδιοριστεί το είδος και η συγκέντρωση των ρυπαντών, καθώς και το βάθος στο οποίο εκτείνεται η ρύπανση. Στην περίπτωση οργανικών ρυπαντών θα πρέπει να υπάρχουν στοιχεία για τη δομή τους, τη λιποφιλικότητα τους ( $\log K_{ow}$ ) καθώς και για τις ιδιότητες προσρόφησης τους.
- ⇒ Επιλογή του φυτικού υλικού: Τα φυτά τα οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν επιλέγονται με βάση τον επιθυμητό μηχανισμό φυτοεξυγίανσης και το είδος του ρυπαντή. Στην περίπτωση του φυτομετασχηματισμού οργανικών ρυπαντών και της φυτοεξαγωγής βαρέων μετάλλων τα φυτά πρέπει να παρουσιάζουν γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης, υψηλούς ρυθμούς εξατμισοδιαπνοής και αρκετά βαθύ ριζικό σύστημα για την περίπτωση υπογείων υδάτων ώστε να μετατρέπουν το ρυπαντή σε μη τοξικά παράγωγα.
- ⇒ Έλεγχος της δυνατότητας χρησιμοποίησης των επιλεγμένων φυτών (Treatability tests): Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται έλεγχος της τοξικότητας των ρυπαντών καθώς και προϊόντων που προκύπτουν από την εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης. Σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας εφαρμόζονται διαφορετικές συγκεντρώσεις του ρυπαντή στα προτεινόμενα φυτικά είδη μελετώντας τα παραγόμενα προϊόντα του μεταβολισμού.
- ⇒ Συντήρηση συστήματος φυτοεξυγίανσης: Περιλαμβάνει την άρδευση των φυτών, την προσθήκη κατάλληλων λιπασμάτων για τη γρήγορη ανάπτυξη και την αντιμετώπιση βιολογικών εχθρών των φυτών στις περιπτώσεις όπου απαιτείται.
- ⇒ Συγκομιδή του φυτικού υλικού: Όταν τα φυτά συσσωρεύσουν τον ρυπαντή πρέπει να πραγματοποιηθεί η συγκομιδή και η απομάκρυνση τους από την περιοχή. Η περαιτέρω επεξεργασία του φυτικού υλικού εξαρτάται από τη φύση των παραγόμενων παραπροϊόντων καθώς και από τη συγκέντρωση τους στα

φυτικά κύτταρα. Στην περίπτωση οργανικών ρυπαντών που διασπώνται σε μη τοξικές ουσίες δεν είναι απαραίτητη η περαιτέρω επεξεργασία του φυτικού ιστού. Σε αντίθεση, στην περίπτωση που πραγματοποιείται σημαντική συσσώρευση στην ριζόσφαιρα, η περαιτέρω επεξεργασία τους είναι απαραίτητη. Οι πιο διαδεδομένες διαδικασίες επεξεργασίας του φυτικού υλικού είναι η ελεγχόμενη καύση (controlled incineration), η κομποστοποίηση (composting) και η διάθεση σε χωματερές (landfilling).

### 1.1.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης

#### Πλεονεκτήματα:

-Το βασικό προτέρημα της μεθόδου είναι η μικρή παραγωγή δευτερογενών απόβλητων σε αντίθεση με άλλες.

-Η φυτοεξυγίανση εφαρμόζεται επί τόπου (insitu) και δεν είναι αναγκαία η εκσκαφή ή άντληση για περαιτέρω επεξεργασία με αποτέλεσμα μην διαταράσσεται καθόλου το φυσικό τοπίο της ρυπασμένης περιοχής.

-Είναι οικονομική επεξεργασία, ιδιαίτερα σε μεγάλους όγκους εδάφους ή νερού, που είναι ρυπασμένα με μικρές ποσότητες τοξικών ουσιών.

-Επιτυγχάνεται η επιθυμητή συγκέντρωση των τοξικών ουσιών ακόμα και σε πολύ μικρούς όγκους.

#### Μειονεκτήματα:

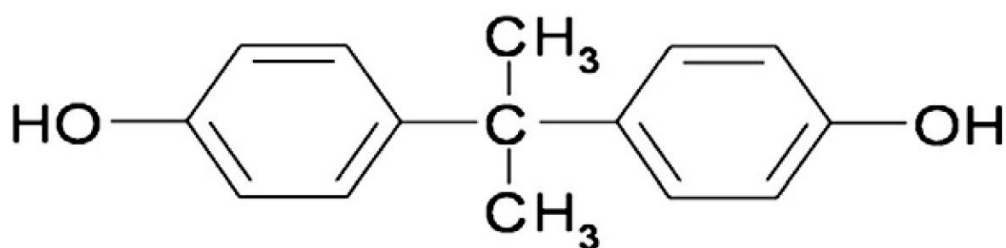
-Σχετικά αργοί ρυθμοί φυτοεξυγίανσης, οι οποίοι συμπεριλαμβάνουν μερικές συνεχόμενες περιόδους καλλιέργειας των φυτών μέχρι να εξυγιανθεί τελείως το περιβάλλον από τους ρυπαντές.

-Η φυτοεξυγίανση είναι αποτελεσματική, όταν το βάθος της ρύπανσης δεν ξεπερνά το 1m στο έδαφος και τα 3m στον υδροφόρο ορίζοντα.

-Δυνατότητα μετάδοσης τοξικών ουσιών στην τροφική αλυσίδα μετά από πιθανή κατανάλωση των φυτών από τα ζώα.

## 1.2 ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗ Α

Η δισφαινόλη Α ( $C_{15}H_{16}O_2$ ), με κοινή ονομασία BPA, είναι μία οργανική ένωση με μοριακό βάρος 228.29 g/mol, που αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους ενωμένους με γέφυρα μεθυλίου και με μεθυλικές ομάδες συνδεδεμένες με την γέφυρα (Εικόνα 3). Ανήκει στους ενδοκρινικούς διαταράκτες που επηρεάζουν αρνητικά το ενδοκρινικό σύστημα. Ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (endocrine disruptors, EDS) ονομάζονται οι εξωγενείς ενώσεις οι οποίες μετατρέπουν τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος και συνεπώς προκαλούν ανεπιθύμητα αποτελέσματα σε ολόκληρους οργανισμούς, τους απογόνους ή τους (υπό)πληθυσμούς τους. Η διαλυτότητα στο νερό της συγκεκριμένης οργανικής ένωσης σημειώνεται στα 172 mg/L ( $25^{\circ}C$ ), έχει χαμηλή πτητικότητα και η παρουσία της στο περιβάλλον δεν είναι επίμονη βάσει της γρήγορης αποδόμησης της σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και σε υδάτινους αποδέκτες. Ο χρόνος ημιζωής είναι 2,5 με 4 ημέρες στο νερό, ενώ στο έδαφος είναι μικρότερος από 3 μέρες<sup>(13,14)</sup>. Στον Πίνακα 1.2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA.



ΕΙΚΟΝΑ 4: ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ BPA<sup>(13)</sup>

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.1 :ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗΣ Α

Physical Properties	Value
Αριθ. CAS :	80-05-7
Μοριακός Τύπος:	C15H16O2

Μοριακό Βάρος:	228.29 g/mol
Σημείο βρασμού:	220 °C
Πυκνότητα:	1.20 g/cm <sup>3</sup> (στους 20°C)
Διαλυτότητα στο νερό:	172,7 mg/L (στους 25 °C)
Συντελεστής κατανομής (Log Kow):	3,32
Τάση ατμών:	0 mm Hg (στους 25 °C)
Σταθερά του Νόμου Henry:	9.16 x 10 <sup>-12</sup> atm m <sup>3</sup> /mol (στους 25 °C)
Diffusion coefficient in air (cm <sup>2</sup> /s)	0.0508
Diffusion coefficient in water (cm <sup>2</sup> /s)	5.889X10 <sup>-6</sup>

### 1.2.1 Χρήσεις

Η BPA χρησιμοποιείται ευρέως ως ενδιάμεσο μέσο για την παραγωγή εποξυνοφαιλικών ρητινών, πολυανθρακικών και πολυακρυλικών πλαστικών<sup>(14)</sup>. Επίσης, χρησιμοποιείται ως αδρανές μέσο σε φυτοφάρμακα, αντιοξειδωτικά και ελαστικά. Είναι χαρακτηριστικό ότι παράγονται περισσότεροι από 2,2 εκατομμύρια τόνοι(tn) της ουσίας ετησίως.

Το πολυκαρβονικό πλαστικό είναι ένα είδος σκληρού, διάφανου και αρκετά ανθεκτικού πλαστικού. Εξαιτίας των παραπάνω ιδιοτήτων του γίνεται ευρεία κατανάλωση σε πλήθος αντικειμένων καθημερινής χρήσης: CD-DVD, ηλεκτρονικός, αθλητικός, οικιακό εξοπλισμό όπως, πλαστικά δοχεία και πλαστικά μπουκάλια ποτών, μπιμπερό, εξοπλισμός αυτοκινήτων. Τέλος, ορισμένα πολυκαρβονικά χρησιμοποιούνται σε οδοντικές θεραπείες όπου περιέχουν BPA.

Οι επόξυνοφαιλικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές όπως ελάσματα, σύνθετα, βαφές και κόλλες, καθώς και σε μια ποικιλία προστατευτικών επικαλυμμάτων (πχ. κονσέρβες). Πλήθος μεγάλων εταιρειών χρησιμοποιούν την ουσία στα προϊόντα τους. Χωρίς αυτό το προστατευτικό περίβλημα (τις ρητίνες που «ντύνουν» το εσωτερικό των κονσερβών και περιέχουν BPA) τα τρόφιμα θα χαλούσαν ευκολότερα, ενώ οι κονσέρβες θα «εκρήγνυτο» στα ράφια

των σουπερμάρκετ ως αποτέλεσμα της μακρόχρονης επαφής του περιεχομένου τους με το μέταλλο<sup>(14,15)</sup>.

### 1.2.2 Τύχη στο περιβάλλον

Η Δισφαινόλη Α όταν υπάρχει στην εσωτερική επένδυση των κονσερβών φαγητού έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να περάσει στο προϊόν. Κονσέρβες που περιέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε BPA έχουν ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση στο περιεχόμενο της κονσέρβας να ανέρχεται σε 80  $\mu\text{g}/\text{kg}$  <sup>(17)</sup>. Οι πειραματικές αυτές τιμές είναι σαφώς κάτω από το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις συγκεντρώσεις της Δισφαινόλης Α σε κονσέρβες φαγητού που είναι 3  $\text{mg}/\text{kg}$ . Αποτελέσματα άλλων ερευνών δείχνουν ότι υπάρχει διαρροή της Δισφαινόλης Α από την κονσέρβα σε λαχανικά <sup>(17)</sup>. Εξ αιτίας του γεγονότος ότι η BPA χρησιμοποιείται ευρέως στα νοικοκυριά και στη βιομηχανία αναμένεται να είναι παρούσα στα ανεπεξέργαστα απόβλητα, στα επεξεργασμένα απόβλητα και στην επεξεργασμένη ιλύ. Επίσης αναφέρονται χαμηλές συγκεντρώσεις δισφαινόλης Α σε επιφανειακά νερά (0,0005 – 0,41  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) και σε ιζήματα (0,01 – 0,19  $\text{mg}/\text{kg}$ )<sup>(18)</sup>. Η απελευθέρωση της BPA στο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια της κατασκευαστικής διαδικασίας και από τη διαρροή της από τα τελικά προϊόντα. Μια σημαντική πηγή της BPA στο περιβάλλον είναι τα στραγγίσματα των χωματερών. Οι βιομηχανικές πηγές, παρόλα αυτά, θεωρείται πως είναι η κύρια πηγή αυτού του χημικού προϊόντος <sup>(17)</sup>.

### 1.2.3 Μέθοδοι Προσδιορισμού της BPA

Ο αναλυτικός προσδιορισμός της BPA πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους όπως χρήσεις του φυσικού αερίου χρωματογραφίας φασματομετρίας μάζας (GCMS ή MS-MS), υγρό χρωματογράφο φασματομετρίας (LC-MS ή MS-MS), και βιολογικές δοκιμασίες μετά στερεάς φάσης εξόρυξη. Οι παραπάνω τεχνικές είναι αρκετά δαπανηρές, χρονοβόρες και απαιτούν υψηλό βαθμό αναλυτικής γνώσης. Η υγρή χρωματογραφία υψηλής αποδοσης (HPLC) με ανίχνευση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) ή φθορισμού (RF) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό μεγάλου εύρους των

συγκεντρώσεων οργανικών ενώσεων (π.χ., η BPA, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες) από υδατικά διαλύματα <sup>(19,20)</sup>.

#### 1.2.4 Επιδράσεις στην Ανθρώπινη Υγεία

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω η δισφαινόλη Α ανήκει στους ενδοκρινικούς διαταράκτες, οι οποίοι μιμούνται τις ορμόνες του σώματος και μπορεί να οδηγήσει σε αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία<sup>(16)</sup>. Η περίοδος με τη μεγαλύτερη ευαισθησία στις επιπτώσεις φαίνεται να είναι η Πρώιμη ανάπτυξη, ορισμένες μελέτες έχουν συνδέσει την προγεννητική έκθεση σε μεταγενέστερο νευρολογικές δυσκολίες. Οι ρυθμιστικοί φορείς έχουν καθορίσει τα επίπεδα ασφάλειας για τους ανθρώπους, αλλά και αυτά είναι επί του παρόντος υπό αμφισβήτηση ή υπό αναθεώρηση, ως αποτέλεσμα των νέων επιστημονικών μελετών. Σύμφωνα με σειρά ερευνών, η εν λόγω ουσία προκαλεί βλάβες στο συκώτι, στον θυρεοειδή αδένα και στο αναπαραγωγικό σύστημα, ενώ παράλληλα ενοχοποιείται για νευρολογικές ασθένειες και για την εμφάνιση καρκίνου του θυρεοειδούς αδένα, του προστάτη και των όρχεων<sup>(16)</sup>.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 :ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ

### 2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας κατασκευάστηκε πιλοτική μονάδα προσομοίωσης εδάφους/κορεσμένης ζώνης. Η συνεχής ροή του υδροφορέα προσομοιώνεται με την βοήθεια του συστήματος άρδευσης το οποίο λειτουργεί με συνεχή ροή και είναι τοποθετημένο στον πυθμένα της δεξαμενής (Εικόνα 5). Για την προσομοίωση του εδάφους/κορεσμένης ζώνης χρησιμοποιήθηκε δεξαμενή χωρητικότητας  $1\text{m}^3$ , η οποία περιέχει τρία στρώματα. Το πρώτο επίπεδο, το οποίο βρίσκεται στον πυθμένα της δεξαμενής έχει ύψος 10 cm και περιλαμβάνει  $0,116\text{m}^3$  από λεπτό χαλίκι και το σύστημα κατανομής της εισόδου. Το δεύτερο επίπεδο, το οποίο βρίσκεται πάνω από το πρώτο έχει ύψος 5cm περιέχει  $0.058\text{m}^3$  μεσαίου μεγέθους χαλίκι. Τα δύο πρώτα στρώματα βοηθούν στην επίτευξη ομοιόμορφης κατανομής της ροής διαμέσου του τρίτου και μεγαλύτερου στρώματος (κορεσμένη ζώνη). Το τρίτο στρώμα είναι το τελευταίο και φτάνει μέχρι την επιφάνεια της δεξαμενής και περιέχει  $0,98\text{m}^3$  εδάφους (70% χώμα και 30% άμμο) καθώς και δυο φυτά *JuncusAcutus* (Εικόνα 6). Η μονάδα λειτουργεί σε συνθήκες περιβάλλοντος και η έξοδος της δεξαμενής (με υπερχείλιση) οδηγείται σε δοχείο χωρητικότητας 75L από το οποίο η αντλία ανακυκλοφορεί το νερό τροφοδοτώντας την πιλοτική μονάδα (Εικόνα 7). Στο δοχείο αυτό γίνεται η προσθήκη της επιθυμητή ποσότητα της BPA στην αρχή του πειράματος. Η αντλία ήταν σε λειτουργία 24h/d. Ακολουθεί πίνακας δεδομένων από την κατασκευή της δεξαμενής.

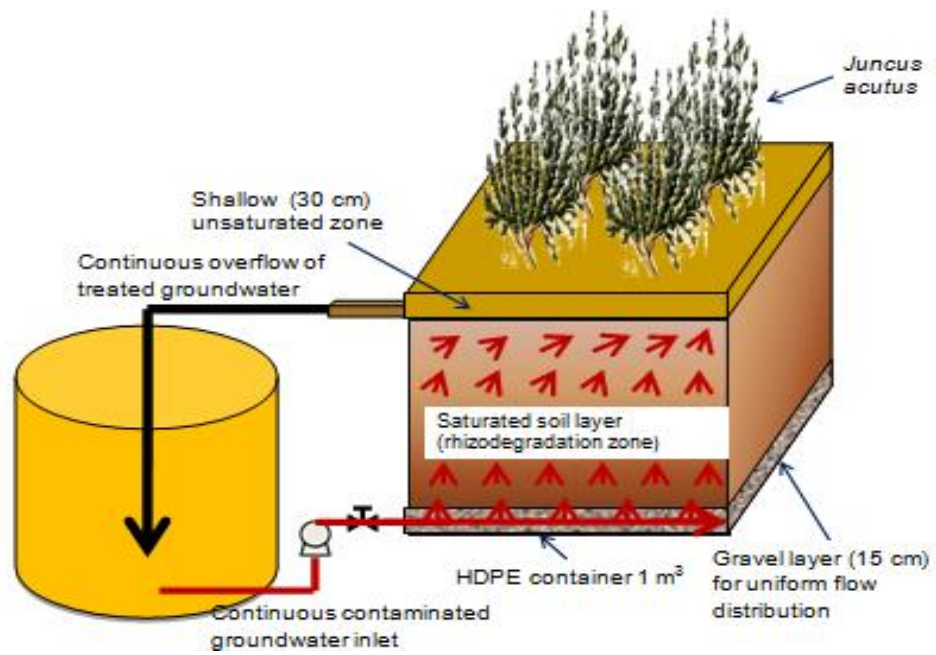
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑ ΜΟΝΑΔΑΣ

ΠΑΡΟΧΗ ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	0,0075
ΠΟΡΩΔΕΣ	0,35

ΜΗΚΟΣ (m)	1
ΒΑΘΟΣ (m)	1
ΠΤΩΣΗΣΤΑΘΜΗΣ, $\Delta h(m)$	0,22
Εξατμισοδιαπνοή (L)	3,3
Ταχύτητα διήθησης, $q_p(m/s)$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ( $m^2$ )	1



ΕΙΚΟΝΑ 5: ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΔΡΕΥΣΗΣ ΣΤΟΝ ΠΥΘΜΕΝΑ ΤΗΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ



ΕΙΚΟΝΑ 6: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΤΗΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ



ΕΙΚΟΝΑ 7: ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ

## 2.2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΥΤΩΝ

Στην συγκεκριμένη εργασία τα φυτά που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στα αλόφυτα και ονομάζονται *Juncus Acutus* (κοινή ονομασία βούρλα). Η επιλογή αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι η βλάστηση των αλόφυτων είναι αρκετά αναπτυγμένη σε ρυπασμένες περιοχές. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί από αρκετές μελέτες ότι τα *Juncus Acutus* είναι κατάλληλα για την χρήση σε τεχνητούς υγροτόπους<sup>(19)</sup>.

Τα συγκεκριμένα φυτά επιλέχθηκαν με βάση την αντοχή τους στα λύματα. Επιπλέον είναι πολύ ανθεκτικά σε περιβαλλοντικές πιέσεις όπως, αλατότητα, ξηρασία, υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες, και είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε μεγάλες ποσότητες ιόντων (νατρίου και χλωρίου)<sup>(20)</sup>.

Το *Juncus acutus* είναι ένα δυνατό και ανθεκτικό φυτό που φυτρώνει σε αλμυρά έλη και στις αμμοθίνες και συμβάλει στη μείωση της διάβρωσης του εδάφους. Με βάση τα παραπάνω γεννάται το ερώτημα αν είναι αρκετά ανθεκτικά και στους οργανικούς ρύπους<sup>(21)</sup>.

## 2.3 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΟΥΣ

Το Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Γεωλογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, από την ξηρή κοκκομετρική ανάλυση που πραγματοποίησε προκύπτει ότι το δείγμα είναι ομοιομορφο και αποτελείται κυρίως από άμμο. Τα λεπτομερή (ιλύς και άργιλος) βρίσκονται σε πολύ μικρό ποσοστό (5,19%).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΔΙΑΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Κλάσμα εδάφους	Ποσοστό (%)
Χάλικες	1,00
Χονδρή άμμος	13,97
Μέση άμμος	39,52
Ιλύς+ Άργιλος	5,19

Λεπτή άμμος	40,32
-------------	-------

Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- ⇒ Με βάση το Ενοποιημένο Σύστημα Ταξινόμησης το δείγμα χαρακτηρίζεται ως «πτωχά διαβαθμισμένη άμμος με ιλύ».
- ⇒ Το δείγμα εκτιμάται ότι είναι ημιδιαπερατό, μέτριας ως καλής διατμητικής αντοχής, πολύ χαμηλής ως μέσης συμπιεστότητας και μέτριας εργασιμότητας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 :ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

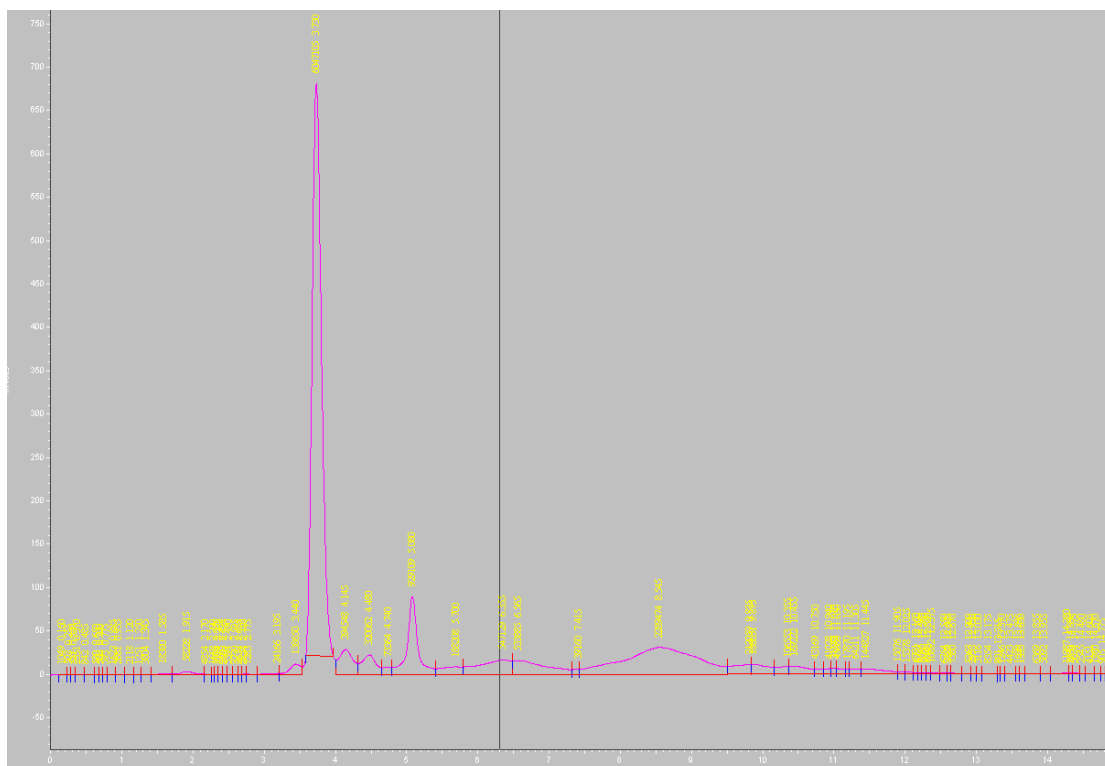
Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη μεθοδολογία και στις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της BPA στη στερεά και υγρή φάση.

### 3.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τον προσδιορισμό της BPA στη στερεή και υγρή φάση αναπτύσσεται η μέθοδος μικροεκχύλισης με ελεύθερη σταγόνα (Free Drop Microextraction = FDME). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή η ουσία εκχυλίζεται από την υδατική φάση κατευθείαν μέσα στην οργανική φάση ως εξής: μία μικροσταγόνα ενός οργανικού διαλύτη μη διαλυτού στο νερό εισάγεται σε υδατικό διάλυμα ορισμένου όγκου. Το υδατικό διάλυμα βρίσκεται σε φυγοκεντρικό φιαλίδιο, το οποίο περιέχει και την BPA. Το φιαλίδιο αναδεύεται με τη βοήθεια συσκευής vortex, με αποτέλεσμα η οργανική μικροσταγόνα να διασπάται παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο ταχύτερη κινητική εκχύλισης της BPA. Στη συνέχεια το μείγμα φυγοκεντρείται ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις και να ανασχηματιστεί η οργανική μικροσταγόνα (οκτανόλη). Με τη χρήση μιας μικροσύριγγας, η μικροσταγόνα αποσπάται από το υδατικό διάλυμα και εισάγεται σε σύστημα HPLC<sup>(23)</sup>.

Για την ανάλυση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε σύστημα HPLC της Shimadzu. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι Macherey-Nagel EC 250/4.6 NUCLEOSIL 100-5 C18.

Η κινητή φάση είναι μίγμα ακετονιτρίλιο: υπερκάθαρο νερό σε αναλογία 80:20. Ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση είναι 30μl και η ανίχνευση επιτεύχθηκε με ανιχνευτή RF. Η θερμοκρασία φούρνου είναι στους 27°C, ο χρόνος ανάλυσης 15min και ο χρόνος ανίχνευσης της ουσίας 3,7 min. Στην Εικόνα 8 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα.



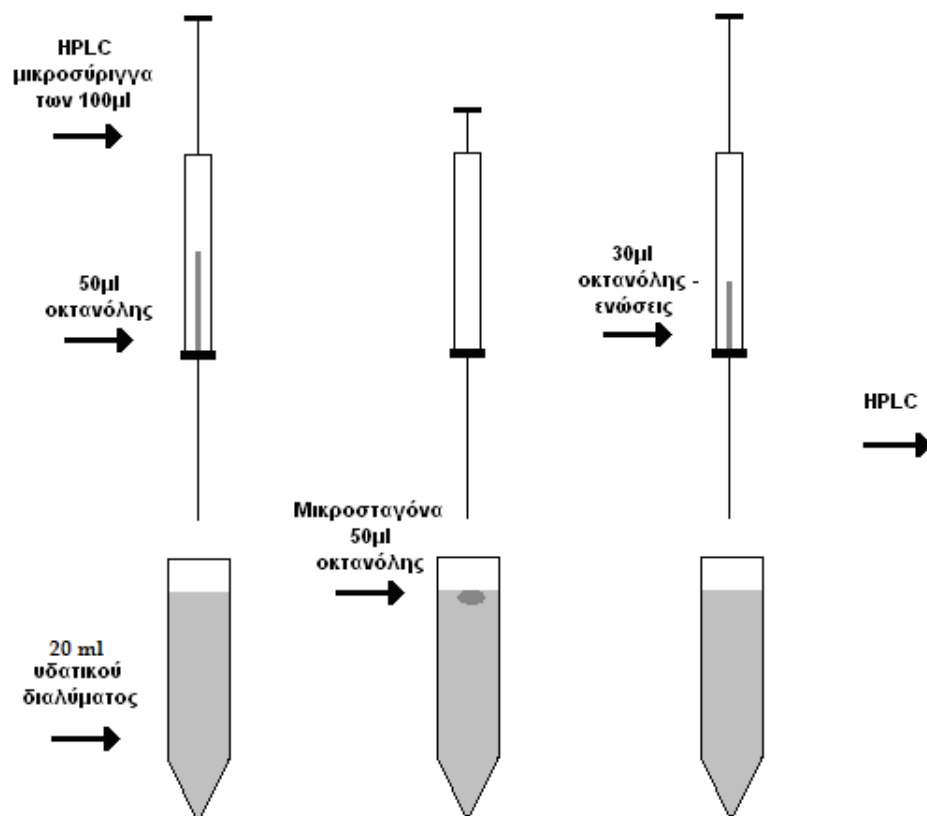
ΕΙΚΟΝΑ 8: ΤΥΠΙΚΟ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ, ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΗΣ ΒΡΑ ΣΤΑ 3,65 MIN

### 3.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΒΡΑ ΣΤΗΝ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ

Τα υδατικά δείγματα που αναλύθηκαν προέρχονται από την εκροή της πιλοτικής μονάδας.

#### Προετοιμασία διαλυμάτων

Στα 20 ml από το δείγμα γίνεται προσθήκη 50 ml οκτανόλης. Το μίγμα αναδέυεται με τη βοήθεια vortex αναδευτήρα για 2 min σε 2500 rpm, ακολουθεί φυγοκέντρηση για 2 min σε 3500 rpm και έπειτα συλλογή 30 ml από την οκτανολική φάση με την βοήθεια μικρό-σύριγγας που χρησιμοποιείται για την εισαγωγή και την ανάλυση της οργανικής σταγόνας στην HPLC<sup>(23)</sup>. Ακολουθεί σχετικό διάγραμμα ροής της διαδικασίας στην Εικόνα 9.



ΕΙΚΟΝΑ 9: ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΜΙΚΡΟΣΤΑΓΟΝΑ (FDME)<sup>(22)</sup>

### 3.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΒΡΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η ανάλυση και τα πειράματα για τον προσδιορισμό της ΒΡΑ στο έδαφος εκπονούνται σε εργαστηριακή κλίμακα. Η ποιότητα εδάφους είναι ίδια με της πιλοτικής μονάδας. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την χρήση της HPLC όπως στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Για τον υπολογισμό της ΒΡΑ χρησιμοποιήθηκε το ισοζύγιο μάζας με σκοπό να ποσοτικοποιηθεί η ικανότητα του συγκεκριμένου δείγματος εδάφους στην προσρόφηση της ΒΡΑ και να προσδιοριστεί ο συντελεστής κατανομής  $K_{SD}$ .





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ $K_{SD}$

Μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην αποτίμηση της κινητικότητας της BPA στο έδαφος είναι η κατανομή ανάμεσα στη στερεή και υγρή φάση του εδάφους. Η κατανομή αυτή αποτελεί ένα δύσκολο πρόβλημα καθώς οι τύποι του εδάφους στο περιβάλλον ποικίλλουν ιδιαίτερα. Μια πρώτη εκτίμηση επιτυγχάνεται με την μέτρηση του γραμμικού συντελεστή προσρόφησης,  $K_{SD}$ .

Ο συντελεστής  $K_{SD}$  (L/kg) δίνεται από τη σχέση:

$$K_{SD} = \frac{S}{C_L}$$

όπου

$$S = \frac{(C_0 - C_L) * V_L}{m_s}$$

$S$  (mg/kg): η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας προσροφημένη στο έδαφος

$C_L$  (mg/L): η συγκέντρωση της BPA στο διάλυμα.

Αν δεν υπάρχουν δεδομένα, το  $K_{SD}$  μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση:

$$K_{SD} = 6.3 \times 10^{-7} f_{oc} K_{ow}$$

όπου  $f_{oc}$  είναι το ποσοστό οργανικού άνθρακα στο έδαφος (τυπικές τιμές <3%) και  $K_{ow}(C_{octanol}/C_{water})$  είναι ο συντελεστής κατανομής του ρύπου μεταξύ νερού και οκτανόλης (octanol-water partition coefficient).

#### 4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα πειράματα για τον προσδιορισμό του συντελεστή κατανομής  $K_{SD}$  διεξάγονται σε εργαστηριακή κλίμακα. Σε κωνική φιάλη 20 ml υδατικού διαλύματος, επιμολυσμένο με γνωστή συγκέντρωση BPA, προστίθενται 5g ξηρού βάρους έδαφος. Το διάλυμα αναδεύεται στα 200rpm για 24 ώρες επί 4 ημέρες .

Κάθε μέρα λαμβάνεται δείγμα 2,2ml, έπειτα φυγοκεντρίζεται ώστε να διαχωριστή η υγρή από την στερεή φάση και να μην υπάρξουν απώλειες από το δείγμα και να μείνουν ουσιαστικά 2 ml. Με σκοπό να εφαρμοστεί η μέθοδος της Μικροεκχύλιση με ελεύθερη μικροσταγόνα, που προαναφέρθηκε, γίνεται προσθήκη 18 ml νερού ώστε να υπάρχει ένα διάλυμα 20 ml με 1/10 αραιώση.

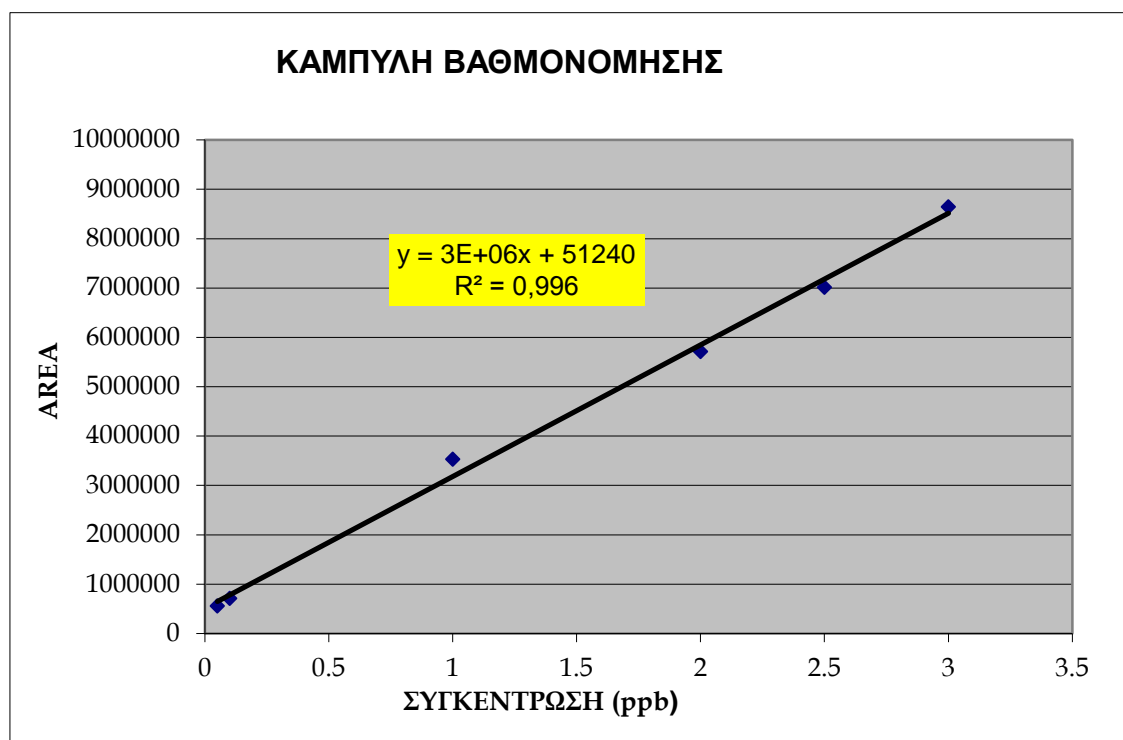
#### 4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ

Για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση της BPA στα δείγματα, έγινε καμπύλη βαθμονόμησης με γνώστες συγκεντρώσεις στην HPLC, για την εύρεση της γραμμικής εξίσωσης. Οι συγκεντρώσεις διακυμάνθηκαν από τα 0.05 έως 3 ppb. Οι μικρότερες τιμές από τα 0,05 ppb δεν ανιχνεύονται από τον χρωματογράφο και στις μεγαλύτερες από τα 3ppb κόβεται η κορυφή στα  $rt=3,7min$  όπου εμφανίζεται η BPA. Στον πίνακα 4.1 και στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζονται οι τιμές της BPA που ερευνήθηκαν και η γραφική παράσταση με την γραμμική εξίσωση αντίστοιχα.

#### ΑΡΧΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ BPA ΜΕ ΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΕΜΒΑΔΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΟΣ

Concentration	Area	Area 2	Average	RSD
0,05	558362	552900	555631	0,69
0,1	766382	651483	708932,5	11,46
1	3347890	3710114	3529002	7,26
2	5970517	5451102	5710809,5	6,43
2,5	7041576	6984045	7012810,5	0,58
3	8653029	8633044	8643036,5	0,16



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.1: ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

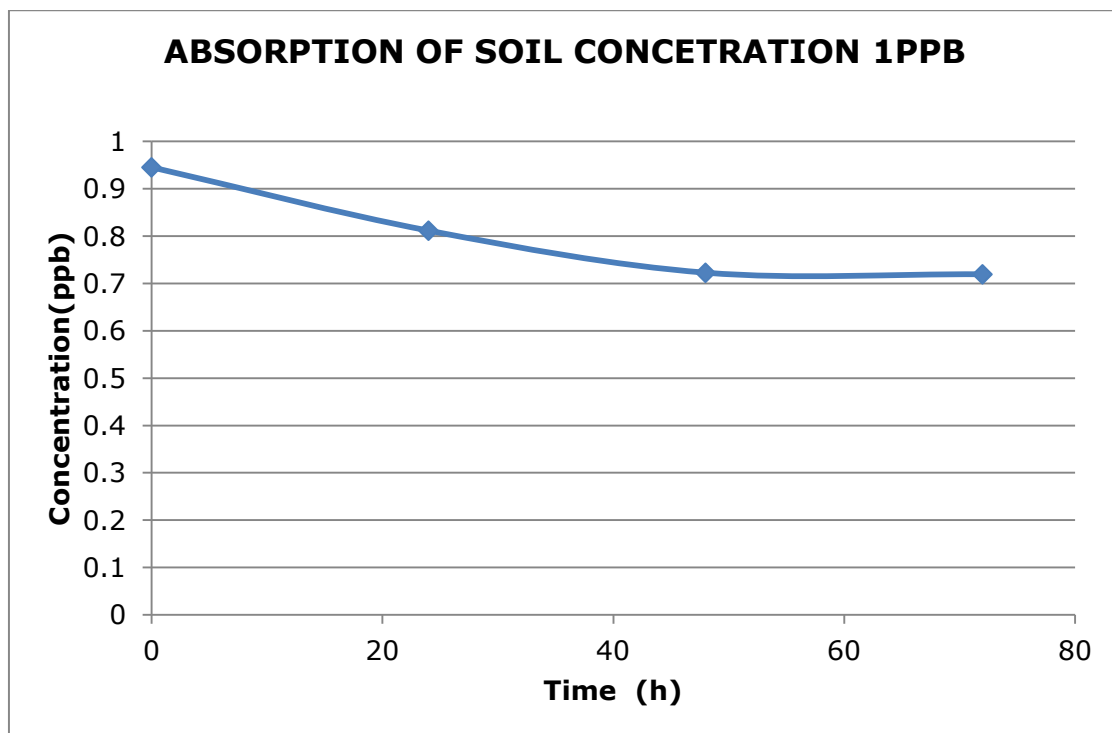
Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων για τον προσδιορισμό της ικανότητας του εδάφους να προσροφήσει την BPA. Για την εύρεση της προσροφημένης από το έδαφος μάζας  $m^{soil}$  γίνεται εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας της BPA.

$$m^{αρχ} = m^L + m^{soil}$$

**Για 1ppb** τα αποτελέσματα είναι τα εξής :

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΓΙΑ ΤΑ 1 ppb

Time (h)	AREA	Concentration
0	334921	0,95
24	294784	0,81
48	268107	0,72
72	267118	0,72
<b>Προσρόφηση(%)</b>		<b>23%</b>
<b>K<sub>SD</sub>(L/kg)</b>		<b>1.2</b>

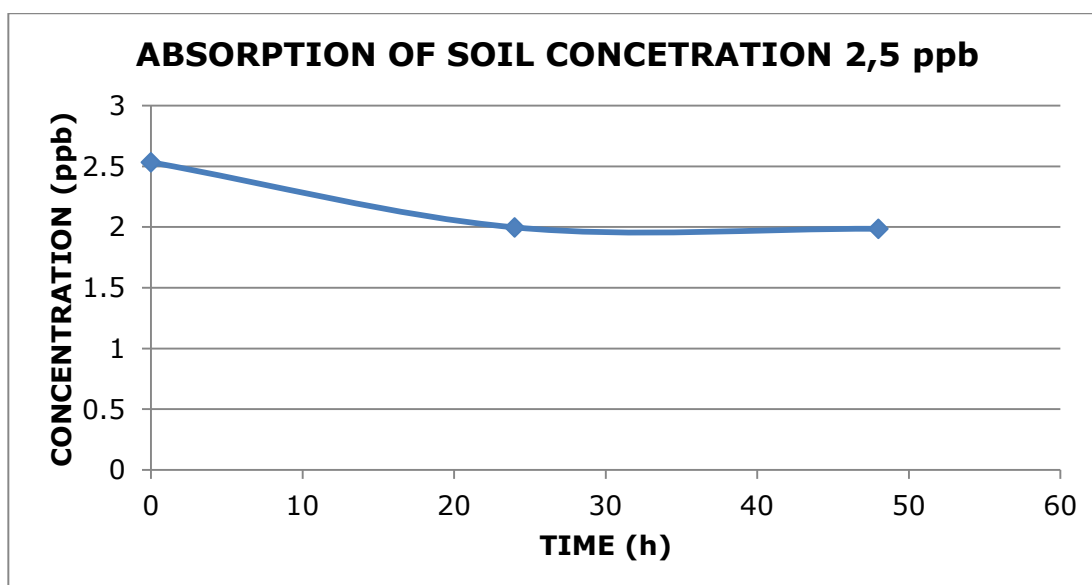


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2: ΠΑΡΑΤΗΡΕΙΤΑΙ ΟΤΙ ΜΕΤΑ ΤΙΣ 24 ΩΡΕΣ ΥΠΑΡΧΕΙ ΜΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

### **Για 2,5 ppb**

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΓΙΑ ΤΑ 2.5 ppb

Time (h)	Area	Concentration
0	811513	2,53
24	650612	1,99
48	647171	1,98
<b>Προσρόφηση</b>		<b>21%</b>
<b>K<sub>sd</sub>(L/kg)</b>		<b>1</b>

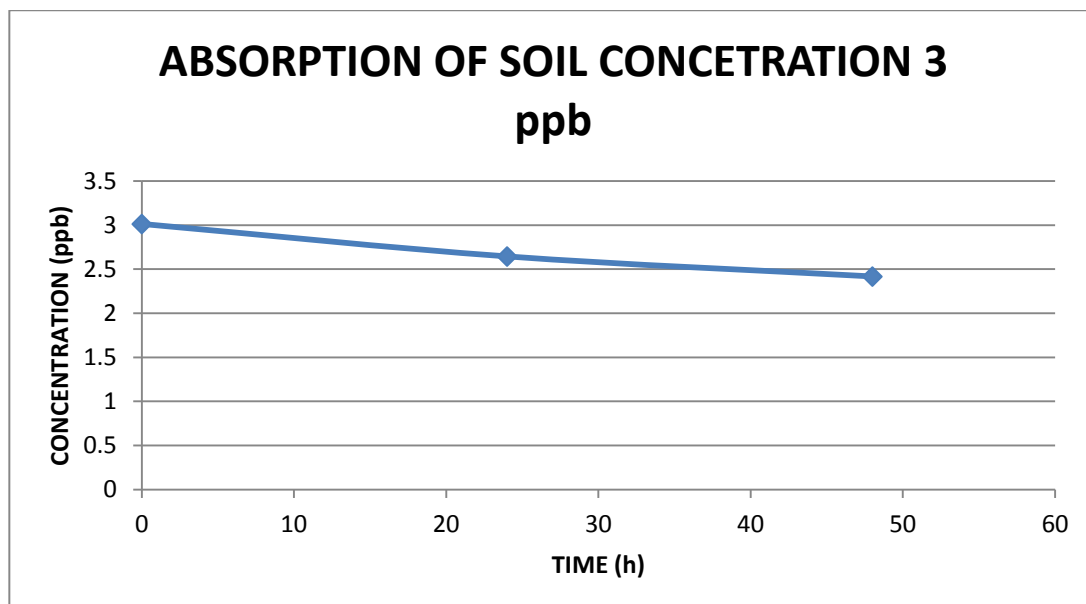


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.3: ΠΑΡΑΤΗΡΕΙΤΑΙ ΟΤΙ ΜΕΤΑ ΤΙΣ 24 ΩΡΕΣ ΥΠΑΡΧΕΙ ΜΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

**Για τα 3 ppb:**

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΓΙΑ ΤΑ 3 ppb

Time (h)	Area	Concentration
0	955128	3,01
24	844689	2,64
48	776473	2,42
Προσρόφηση		19,6%
K <sub>SD</sub> (L/kg)		0,98



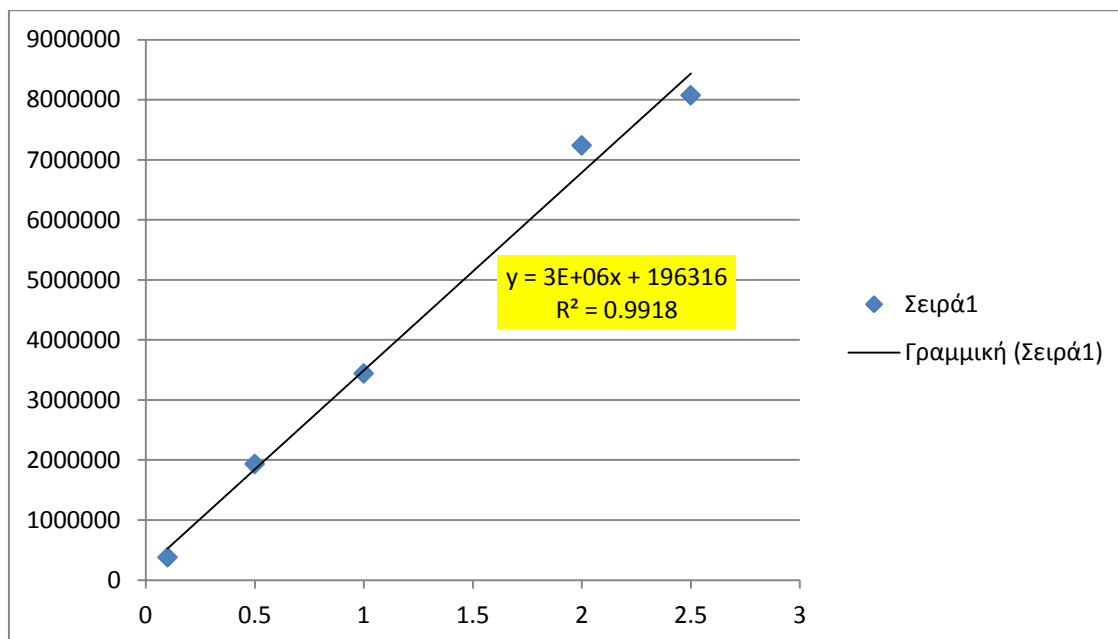
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.4:ΠΑΡΑΤΗΡΕΙΤΑΙ ΟΤΙ ΜΕΤΑ ΤΙΣ 24 ΩΡΕΣ ΥΠΑΡΧΕΙ ΜΙΑ  
ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Μετά από κάποιες αλλαγές που χρειάστηκαν να γίνουν στον εξοπλισμό της HPLC(αφαίρεση του discusser) χρειαζόταν να δημιουργηθεί καινούργια καμπύλη βαθμονόμησης η οποία παρουσιάζεται στον πίνακα και το διάγραμμα 4.2.5.

### ΚΑΙΝΟΥΡΓΙΑ ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5:ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΡΑ ΜΕ ΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΕΜΒΑΔΑ ΤΟΥ  
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΟΣ

conc	Area	area 2	Average	RSD
0,1	400388	366726	383557	6,20
0,5	1959082	1914771	1936926,5	1,61
1	3590275	3298567	3444421	5,98
2	7179281	7305506	7242393,5	1,23
2,5	8278295	7877412	8077853,5	3,50



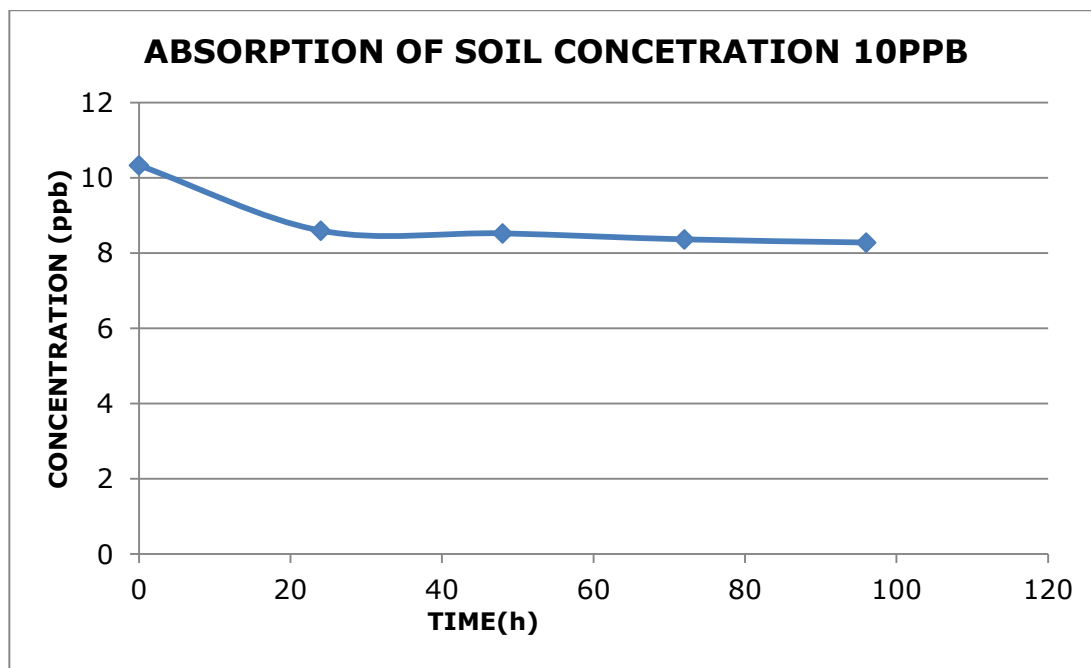
Με την καινούργια εξίσωση πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για το 1 ppb (επαναληπτικό) και για 10 ppb.

### Για 10 ppb

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΓΙΑ ΤΑ 10 ppb

Time(h)	Area	Concentration
0	3120158	10,33
24	2598849	8,59
48	2577162	8,53
72	2529189	8,37
96	2504120	8,28
<b>προσρόφηση:</b>		<b>19,8%</b>
<b>K<sub>SD</sub>(L/kg)</b>		<b>0,99</b>



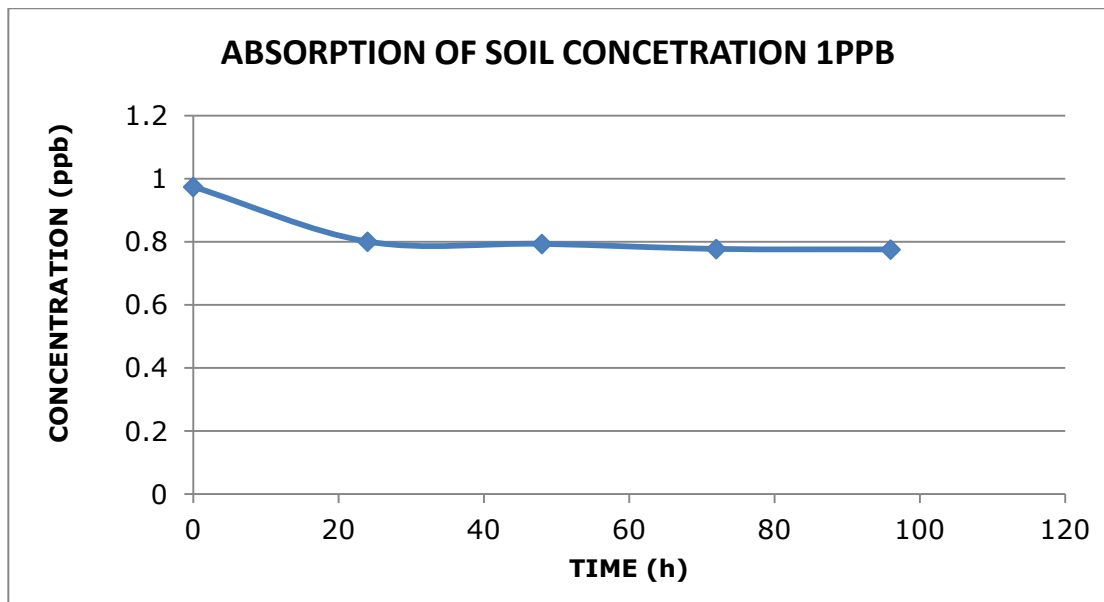


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.6: ΠΑΡΑΤΗΡΕΙΤΑΙ ΟΤΙ ΜΕΤΑ ΤΙΣ 24 ΩΡΕΣ ΥΠΑΡΧΕΙ ΜΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

### **Επαναληπτικό για το 1 ppb**

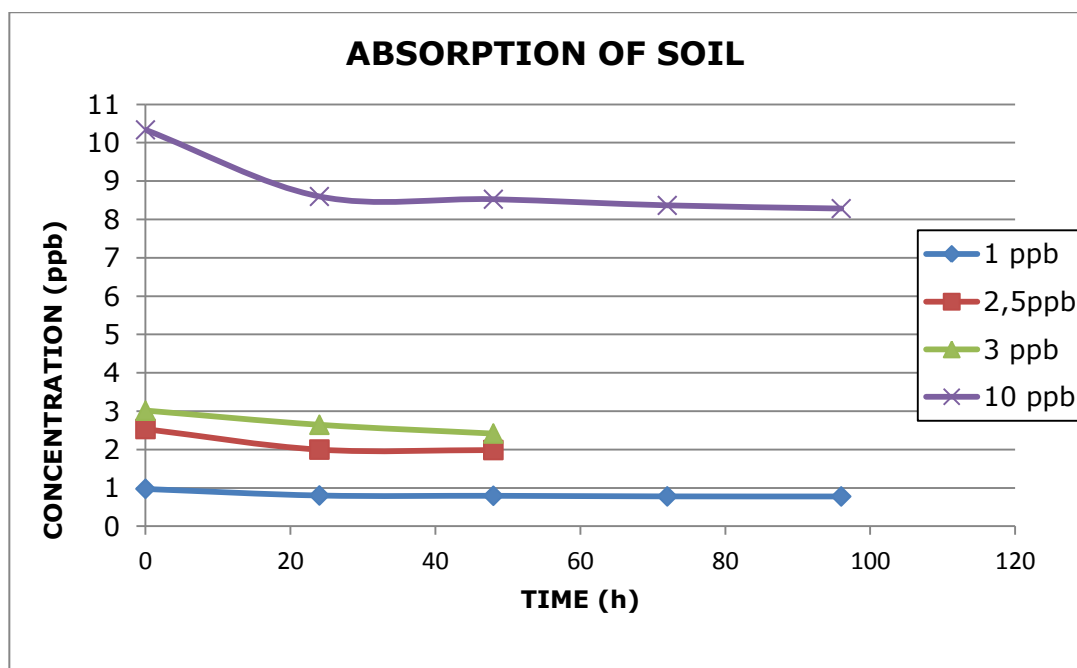
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΓΙΑ ΤΟ 1 ppb, ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ

Time(h)	Area	Concentration
0	312016	0,97
24	259885	0,80
48	257716	0,79
72	252919	0,77
96	252412	0,77
<b>Προσρόφηση:</b>		<b>20%</b>
<b>Ksd(L/kg)</b>		<b>1</b>

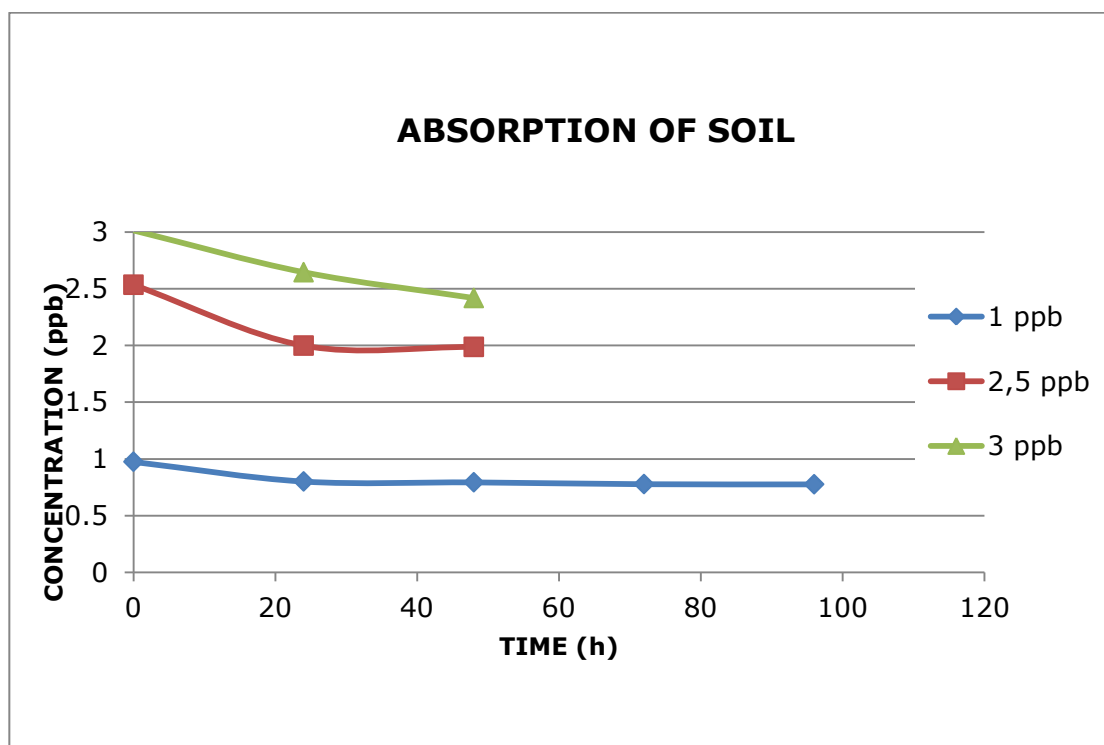


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.7:ΠΑΡΑΤΗΡΕΙΤΑΙ ΟΤΙ ΜΕΤΑ ΤΙΣ 24 ΩΡΕΣ ΥΠΑΡΧΕΙ ΜΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Στην συνέχεια ακολουθούν τα συγκεντρωτικά διαγράμματα 4.8 και 4.9 ώστε να παρατηρηθούν τα επίπεδα προσρόφησης της BPA από το έδαφος συναρτήσει του χρόνου στην εκάστοτε συγκέντρωση.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.8:ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΗΣ BPA ΜΕ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.9:ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΗΣ ΒΡΑ ΜΕ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ

Συμπερασματικά οι εκτιμηθείσες τιμές του  $K_{SD}$ , για διαφορετικές συγκεντρώσεις στην υγρή φάση δίδονται στον παρακάτω πίνακα. Διαπιστώνουμε ότι ο συντελεστής είναι περίπου σταθερός και ίσος προς 0.001 L/g.

Αρχική συγκέντρωση ΒΡΑ(ppb)	Συγκέντρωση ισορροπίας ΒΡΑ στην υδατική φάση(ppb)	$K_{SD}$ (L/kg)
1 ppb	0,77	1
2.5 ppb	1,98	1,1
3.0 ppb	2,42	0,98
10 ppb	8,28	0,99
Μέσος όρος $K_{SD}$		1

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

### 5.1 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΡΑ ΣΤΑ JUNCUS ACUTUS

Η φυτοτοξικότητα είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να εκφραστεί ο βαθμός της τοξικής επίδρασης μιας ένωση στην ανάπτυξη των φυτών. Περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία και το φως μπορεί να επηρεάσει τη φυτοτοξικότητα. Οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να επιταχύνουν την αποδόμηση των παρασιτοκτόνων, αλλά μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αύξηση της φυτοτοξικότητας για ορισμένα προϊόντα. Οι ιδιότητες του εδάφους, όπως η υφή, η θερμοκρασία, η υγρασία, η μικροβιακή δραστηριότητα και το pH επηρεάζουν την φυτοτοξικότητα. Εδάφη με υψηλό pH είναι λιγότερο δεσμευτική και μπορεί να αυξήσει την φυτοτοξικότητα. Επίσης η υψηλή μικροβιακή δραστηριότητα μπορεί να μειώσει τη φυτοτοξικότητα<sup>(24)</sup>.

Σκοπός του παρόν κεφαλαίου είναι να διερευνηθούν τα συμπτώματα φυτοτοξικότητας στα φυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη (*Juncus acutus*). Στην Εικόνα 9 είναι εμφανής η ανάπτυξη τους μέσα σε διάστημα 10 μηνών και με την προσθήκη της οργανικής ουσίας. Οι βλαστοί των συγκεκριμένων φυτών δεν εμφανίζουν κίτρινα ή μαύρα στίγματα ενώ το ριζικό τους σύστημα εξαπλώθηκε ταχύτατα. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί η εμφάνιση καρπών το τελευταίο διάστημα ενώ είχε προστεθεί η μεγαλύτερη δόση ΒΡΑ (1.4ppm).

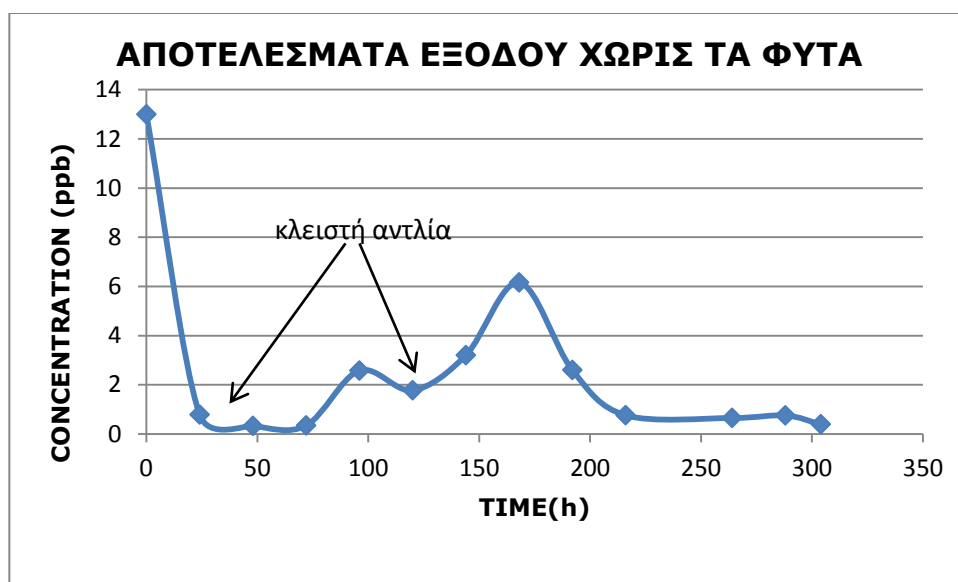


ΕΙΚΟΝΑ 9: ΣΤΗΝ ΑΡΙΣΤΕΡΗ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΩΝ JUNCUS ACUTUS ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΗΣ ΒΡΑ, Η ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΔΕΞΙΑ ΕΙΝΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 10 ΜΗΝΕΣ ΜΕ ΒΡΑ

## 5.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι χημικές αναλύσεις που εκπονήθηκαν με βάση την πιλοτική μονάδα ήταν από την υπερχύληση της μονάδας. Αναλυτικά, τα δείγματα λαμβάνονταν τις 3 πρώτες μέρες ανά 12 ώρες και έπειτα κάθε 24 ώρες, προκειμένου να ποσοτικοποιηθούν και να παρατηρηθούν τα επίπεδα της συγκέντρωσης BPA στην εκροή της μονάδας .

Αρχικά, πριν τοποθετηθούν τα φυτά στην μονάδα, εισήχθησαν 13,6ppb ώστε να προσροφηθεί ποσότητα BPA από το έδαφος και να μην υπάρχουν απώλειες στις μετέπειτα μετρήσεις. Οι δειγματοληψίες γίνονταν ανά 24 ώρες και τα αποτελέσματα των εκροών παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.1 .

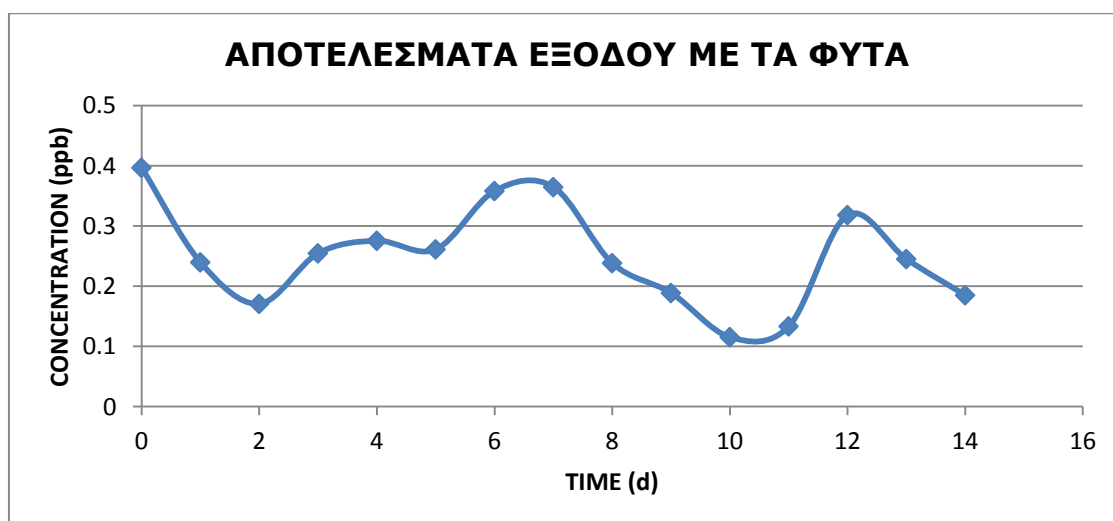


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.1:ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΡΑ ΜΟΝΟ ΜΕ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΝΑ ΥΠΑΡΧΕΙ ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΗΝ ΜΟΝΑΔΑ

Μετά την τελευταία δειγματοληψία ( $C_{BPA}=0,39ppb$ ) και δημιουργώντας στο σύστημα κατάσταση μόνιμης ροής (steady state), έγινε η τοποθέτηση των δυο *juncus acutus*. Άρχισε δεύτερος κύκλος δειγματοληψιών, διάρκειας 14d/24h. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί και στο διάγραμμα 5.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΗΣ ΒΡΑ ΣΤΗΝ ΕΚΡΟΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΑ ΦΥΤΑ

TIME (days)	Concentration (ppb)
0	0,39
1	0,24
2	0,17
3	0,25
4	0,27
5	0,26
6	0,35
7	0,36
8	0,23
9	0,18
10	0,11
11	0,13
12	0,31
13	0,24
14	0,18



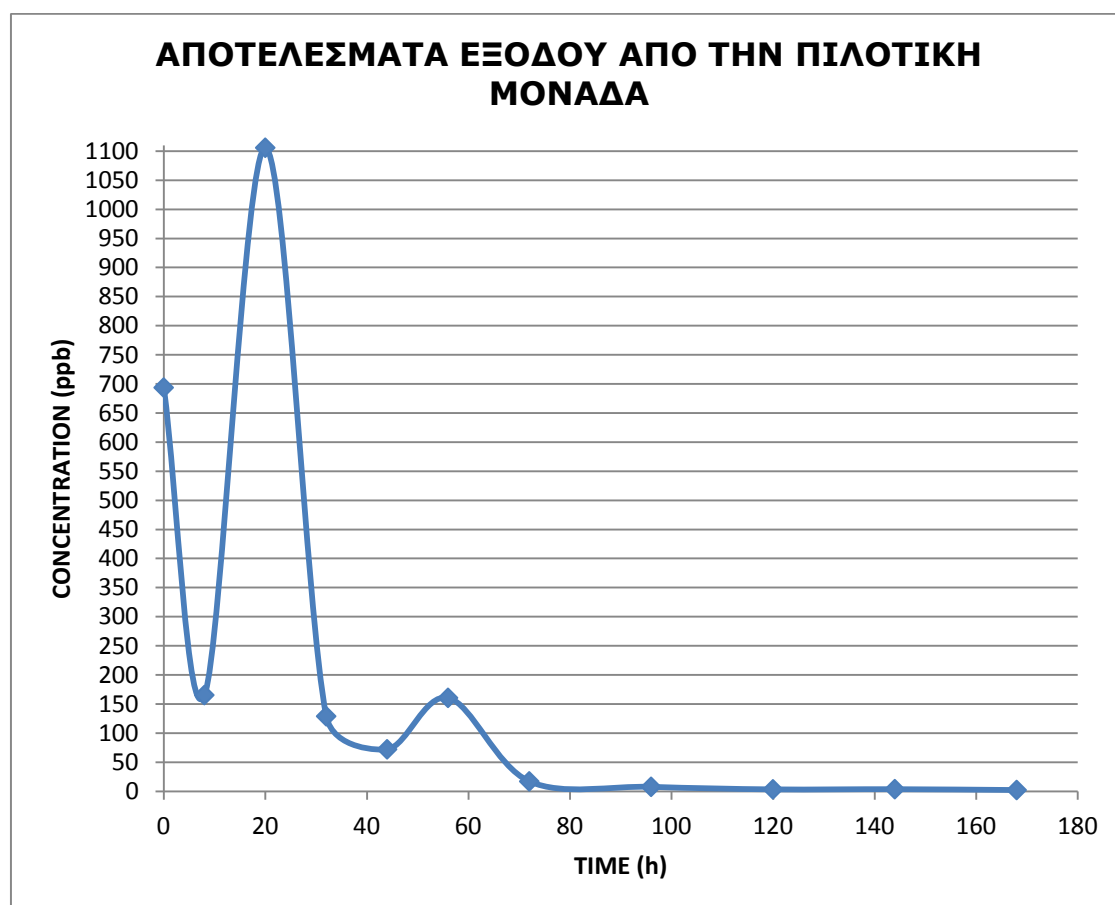
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.2: ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΗΣ ΒΡΑ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ *juncusacutus*

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι η διακύμανση των επιπέδων της ΒΡΑ δεν είναι σταθερή, ούτε ιδιαίτερα διακριτή εξαιτίας της υπερβολικά μικρής συγκέντρωσης. Για τον λόγω αυτόν και λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή κατανομής  $K_{sd}$  εισήχθησαν 1,4 ppm στην πιλοτική μονάδα και οι αναλύσεις έγιναν με αραιώση 1/1000. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά και σε μορφή

γραφικής παράστασης στον πίνακα 5.2 και στο διάγραμμα 5.3 αντίστοιχα.

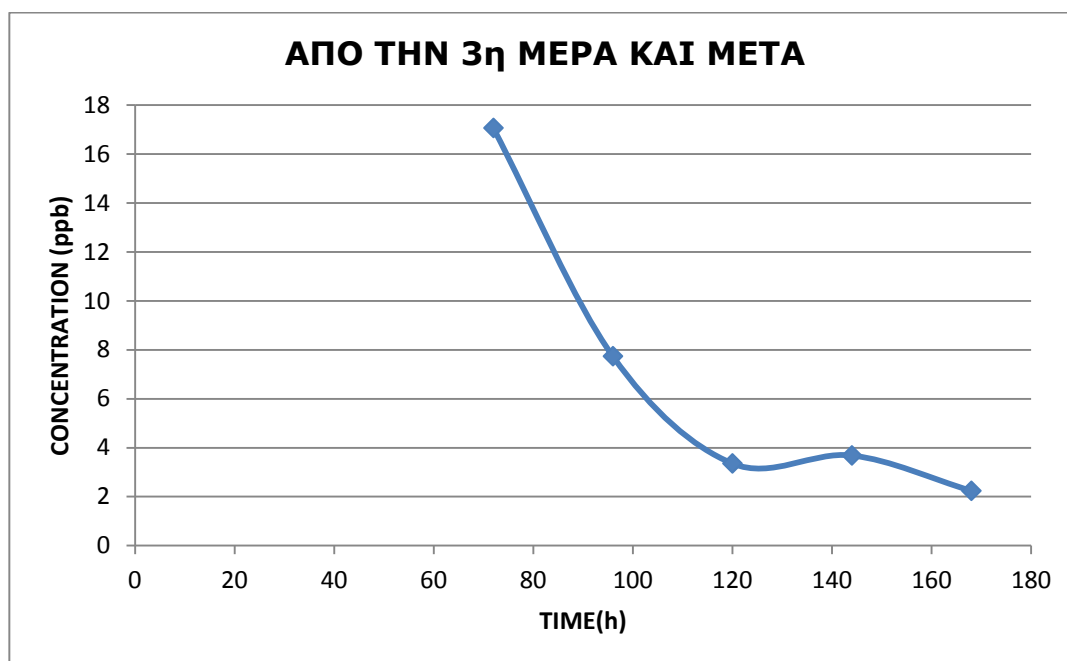
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2: ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΗΣ ΒΡΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ

ΩΡΕΣ	$C_{BPA}^{final}(ppb)$
0	693,64
8	165,33
20	1105,76
32	128,97
44	72,16
56	160,60
72	17,06
96	7,74
120	3,36
144	3,68
168	2,24



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.3: ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΒΡΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ

Το διάγραμμα 5.4 παρουσιάζει την τύχη της BPA μετά από την 3<sup>η</sup> μέρα η οποία χαρακτηρίζεται ως χρόνος ημιζωής της Δισφαινόλης Α<sup>(13)</sup>.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4 :ΑΠΟ ΤΗΝ 3<sup>η</sup> ΗΜΕΡΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑ

### 5.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ ΤΗΣ ΒΡΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Για τον προσδιορισμό της μάζα που υπάρχει στο έδαφος και την ολική μάζα της δισφαινόλης Α στην δεξαμενή κάθε χρονική στιγμή υπολογιστήκαν με βάση τον συντελεστή κατανομής Ksd σταθερό από τα εργαστηριακά πειράματα παρακάτω:

$$S\left(\frac{mg}{kg}\right) = Ksd\left(\frac{L}{kg}\right) * C_{bpa}^{final}\left(\frac{mg}{L}\right)$$

Η μάζα που προσροφήθηκε από το έδαφος  $m_{BPA}^s$  υπολογίστηκε από την εξίσωση που ακολουθεί.

$$m_{BPA}^s(mg) = S(mg/kg) * M_{SOIL}(kg)$$

Η συνολική μάζα BPA που υπάρχει στην υδατική και στερεή φάση.

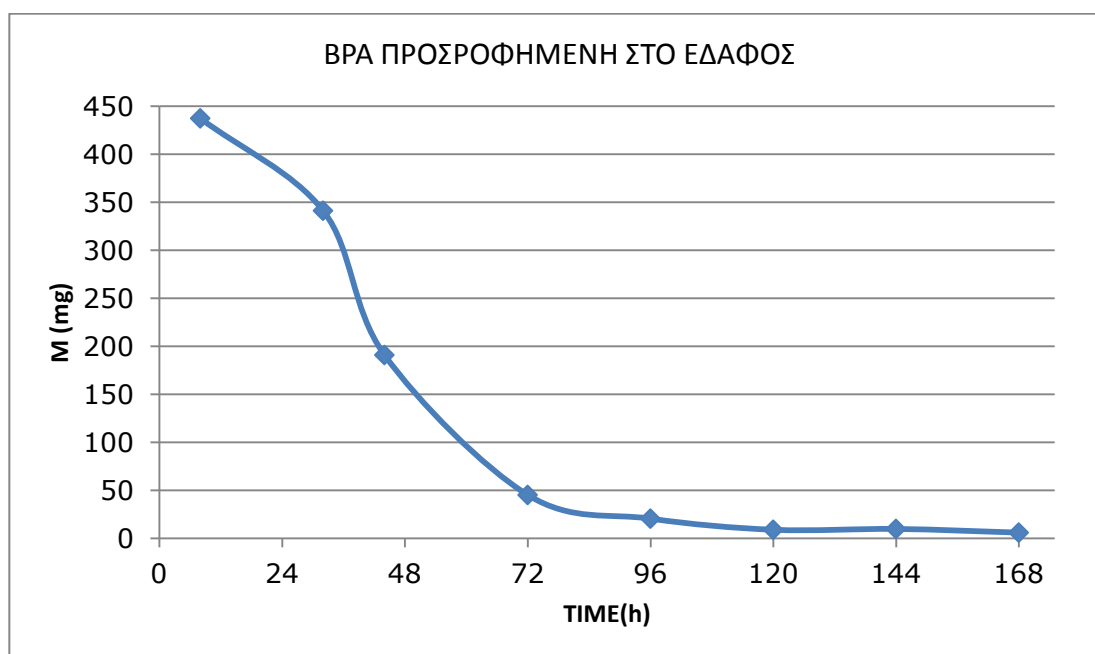


$$m_{BPA}^{TOTAL} = m_{BPA}^s(mg) + m_{bpa}^{final}(mg)$$

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα διαφόρων χρονικών στιγμών και η πορεία της προσρόφησης της BPA απο το έδαφος, στον πίνακα 5.3 και στο διάγραμμα 5.5 αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΑΝΩ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ, ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΗΣ ΒΡΑ ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.

ΩΡΕΣ	$C_{BPA}^{final}(ppb)$	$M_{soil}(kg)$	$m_{BPA}^s(mg)$	$M_{BPA}^{TOTAL}(mg)$
8	165,33	2646	437,47	499,47
32	128,97	2646	341,26	389,62
44	72,17	2646	190,96	218,01
72	17,06	2646	45,15	51,55
96	7,74	2646	20,48	23,38
120	3,36	2646	8,89	10,15
144	3,68	2646	9,75	11,13
168	2,24	2646	5,93	6,77



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4: ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΜΕ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ.ΜΕ  $m^0=525mg$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για την ορθή αξιολόγηση της πιλοτικής μονάδας κρίθηκε αναγκαίο να γίνει ακριβής προσδιορισμός της προσρόφησης της BPA στο έδαφος και συγκεκριμένα του συντελεστή κατανομής  $K_{SD}$ .

Από μία σειρά εργαστηριακών πειραμάτων για τον προσδιορισμό της προσρόφησης BPA στο έδαφος παρατηρήθηκε ότι, η ανάδευση των δειγμάτων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα της προσρόφησης της BPA από το έδαφος. Επίσης, το ποσοστό προσρόφησης BPA μετά από τις 48 ώρες σταθεροποιείται στο 20% της αρχικής συγκέντρωσης για τις συγκεκριμένες ποσότητες χώματος και ύδατος που χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της BPA. Με βάση τις μετρήσεις αυτές ο συντελεστής κατανομής  $K_{SD}$  υπολογίστηκε με ακρίβεια (1 L/kg).

Γνωρίζοντας τον συντελεστή κατανομής μας επιτρέπει την αξιολόγηση της πιλοτικής μονάδας με μετρήσεις στην υδατική φάση.

Γενικά παρατηρούμε ότι η συνολική ποσότητα της BPA μειώνεται σημαντικά εντός 48 ωρών. Μετά τις 48 ώρες η μάζα που παραμένει προσροφημένη στο έδαφος είναι ελάχιστη.

Τέλος, η συνολική μείωση της BPA σε 7 ημέρες είναι 93% και οφείλεται αφενός στην δράση των μικροοργανισμών στην ριζόσφαιρα και εντός του φυτού και αφετέρου στην αβιοτική υδρόλυση της BPA.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- 1.Ζαμπετάκης, Λ., (2000),“Αποκατάσταση Εδαφώνδια της μεθόδου της φυτοεξυγίανσης. παρουσίαση μαθηματικού μοντέλου για την προσληψη ξενοβιοτικών ουσιών απο τα φυτά.”ΠολυτεχνείοΚρήτης
- 2.Kaliszan, R.,(1998), “Effect of separation conditions on chromatographic determination of hydrophobicity of acidic xenobiotics”, Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, vol. 717, Issues 1-2, pp 125–134.
- 3.Eweis, J. B., Ergas, S. J., Chang, D. P. Y., and Schroeder, E. D. (1998).Book: “Bioremediation principles”. McGraw Hill. 1<sup>st</sup> edition.
- 4.Kavanaugh, M. C. (1996).“An overview of the management of contaminated sites in the US : The conflict between technology and public policy”, Journal of Water Science and Technology, vol. 34, Issues 7-8, pp 275-283.
- 5.Rulkens, W.H., Tichy, R., and Grotenhuis, J.T.C. (1998).“Remediation of polluted soil and sediment: perspectives and failures”, Journal of Water Science and Technology, vol. 37, Issue 8, pp 27-35.
- 6.Zouboulis,A.I., Moussas,P.A.,(2011),” Groundwater and Soil Pollution: Bioremediation”, Journal of Encyclopedia of Environmental Health, pp 1037–1044.
7. Cunningham, S. D., Anderson, T. A., Schwab, A. P., and Hsu, F. C. (1996).“ Phytoremediation of soil contaminated with organic pollutants”, Journal of Advances in Agronomy, vol. 56, pp 55–114.
8. Schnoor, J. L., Licht, L. A., Mc Cutheon, S. C., Wolfe, N. L., and Carreira, L. H. (1995). “Phytoremediation of organic and nutrient contaminants”, Journal of *Environ. Sci. Technol.*, pp 318A–323A.

9. Flatham, P. E., and Lanza, G. R. (1998). "Phytoremediation: Current reviews on an emerging technology", *Journal of Soil Cont.*, pages 415-432.
  
10. E. Kudjo Dzantor.(2007). "Perspective Phytoremediation: the state of rhizosphere 'engineering' for accelerated rhizodegradation of xenobiotic contaminants", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 82, pp 228-232.
  
11. Tangahu, B.V., Abdullah, S., Basri, H., Idris, M., Nurina Anuar, and Mukhlisin, M., (2011), "A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation", *International Journal of Chemical Engineering*, 31 pp.
  
12. Whipps J.M., (2001), "Microbial interactions in and biocontrol in the rhizosphere", *Journal of Experimental Botany*, vol. 52, Issue 1, pp 487-511.
  
13. Fent, F., Hein, W.J., Moendel, M.J., Kubiak, R., (2003), "Fate of 14C-bisphenol A in soils", *Chemosphere* 51, pp 735-746.
  
14. Staples, C.A., Dom, P.B., Klecka, G.M., O'Blook, S.T., (1998), "A review of the environmental fate, effect, and exposures of Bisphenol A", *Journal of Chemosphere*, vol. 36, pp 2149-2173.
  
15. Vandenberg, L.V., Maffini, M.V., Sonnenschein, C., Rubin, B.S., and Soto, A.M., (2009), "Bisphenol-A and the Great Divide: A Review of Controversies in the Field of Endocrine Disruption", *Journal of Endocrine Reviews*, vol. 30, pp 75-95.
  
16. Kang, J.H., Kondo, F., Katayama, K., (2006), "Human exposure to bisphenol A", *Journal of Toxicology* 226, Vol. 226, Issues 2-3, pp 79-89.

17. Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., and Takada, H., "Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludgetreatment", *Water Research* Vol. 40, Issue 17, pp 3297–3303.
18. Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Muller, J., Wenzel, A.,(2002), "Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment" ,*Journal of Water Research*, vol. 36, Issue 6, pp 1429–1438.
- 19.Ayaz, C.A., Akça, L.,(2001),"Treatment of wastewater by natural systems", *journal of Environment International*, Vol. 26, Issue 3, pp 189–195 .
- 20.Greenwood, M.E., and MacFarlane, G.,(2006) "Effects of salinity and temperature on the germination of *Phragmites australis*, *Juncus kraussii*, and *Juncus acutus*, Implications for estuarine restoration initiatives " , *Journal of Wetlands* (3), vol.26, pp 854-861.
- 21.Zaimoglu, Z., (2006)," Treatment of campus wastewater by a pilot-scale constructed wetland utilizing *Typha latifolia*, *Juncus acutus* and *Iris versicolor* ", *Journal of Environmental Biology*, vol.27, Issue 2, pp 293-298 .
- 22.Μαστρομιχαλη. Α, (2009), "Πειραματικός προσδιορισμός συντελεστών οκτανόλης νερού με χρήση υγρής μικροεκχύλισης", *Πολυτεχνείο Κρήτης*.
- 23.Γιαντζη.Ε, (2007),"Προσδιορισμός δισφαινόλης Α, οκτυλφαινόλης και νονυλφαινόλης σε υδατικά διαλύματα με χρήση της τεχνικής μικροεκχύλισης με ελεύθερη σταγόνα", *Πολυτεχνείο Κρήτης*.

24.Ferrara, G., Loffredo, E., Senesi, N,. (2005), "Phytotoxic, clastogenic and bioaccumulation effects of the environmental endocrine disruptor bisphenol A in various crops grown hydroponically.", *Journal of planta*, vol. 223, pages 910-916.