



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ικανότητα απομάκρυνσης Cd, Ni και Zn τεχνητών
υγροβιότοπων με δύο είδη αλοφύτων για
επεξεργασία ρυπασμένου νερού»

ΓΚΑΥΡΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Καθηγητής Καλογεράκης Νικόλαος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Επ. Καθηγητής Παρανυχιανάκης Νικόλαος

Δρ. Μανουσάκη Ελένη

ΧΑΝΙΑ 2016

*Στους γονείς μου και στις αδερφές μου,
Μεταξία και Δήμητρα*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση των υδροβιότοπων ως βιολογικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων έχει αναπτυχθεί ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες με την επιστημονική τεκμηρίωση για τον ρόλο των φυτών στην επεξεργασία επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και λυμάτων. Οι τεχνητοί υδροβιότοποι είναι μηχανικά συστήματα, σχεδιασμένα και κατασκευασμένα για να αξιοποιούν τις φυσικές λειτουργίες της βλάστησης του υδροβιότοπου, του εδάφους και των μικροβιακών πληθυσμών για την αντιμετώπιση μολυσματικών παραγόντων στο νερό ή στις ροές αποβλήτων. Σε αυτή την μελέτη, η εξυγίανση του ρυπασμένου με βαρέα μέταλλα νερού μέσω τεχνητών υδροβιότοπων με αλοφυτική βλάστηση διερευνάται με βάση το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που παρουσιάζουν τα αλόφυτα αναφορικά με την ικανότητά τους να αντέχουν ένα ευρύ φάσμα καταπονήσεων εκτός από την αλατότητα, όπως η θερμότητα, η ξηρασία και τα βαρέα μέταλλα.

Ο κύριος σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να ερευνηθεί η απόδοση των δύο αλοφυτικών τεχνητών υδροβιότοπων για την απομάκρυνση Cd, Ni και Zn από ρυπασμένο νερό. Για τον σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν δύο υδροβιότοποι οριζόντιας ροής των 65 L με πλήρη ανακυκλοφορία. Ο καθένας φυτεύτηκε με ένα είδος αλόφυτου, ο πρώτος με φυτά *Juncus acutus* L. και ο δεύτερος με φυτά *Halimione portulacoides* L. Οι ρίζες των φυτών καλύφθηκαν πλήρως με χαλίκια δημιουργώντας μια κλίνη χαλικιών. Το ρυπασμένο νερό αντλούταν στην κλίνη χαλικιών με ρυθμό 1 L/h -η στάθμη του νερού στον τεχνητό υδροβιότοπο παρέμενε σταθερή ανά πάσα στιγμή- και οι αρχικές συγκεντρώσεις των Cd, Ni και Zn ήταν 20 µg/L, 400 µg/L and 4 mg/L, αντίστοιχα. Η δειγματοληψία του νερού στην είσοδο και στην έξοδο του τεχνητού υδροβιότοπου γινόταν κάθε 24 h και τα δείγματα μεταφέρονταν στο εργαστήριο μέσα σε 2 h για την αυθημερόν επεξεργασία. Τα υδατικά δείγματα εισροής και εκροής αναλύονταν για το pH και το ORP, και τις ολικές συγκεντρώσεις Cd, Ni και Zn.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και οι δύο τεχνητοί υδροβιότοποι είναι σε θέση να επεξεργαστούν ρυπασμένο νερό με βαρέα μέταλλα. Οι τεχνητοί υδροβιότοποι των *J. acutus* και *H. portulacoides* ήταν σε θέση να πετύχουν μείωση μεγαλύτερη από το 85% των συγκεντρώσεων Ni και Zn εισροής σε κάθε κύκλο, φθάνοντας σε συγκεντρώσεις αρκετά κάτω από τα όρια για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων στην ΕΕ, ενώ για το Cd και οι δύο υδροβιότοποι πέτυχαν ολική απομάκρυνση μέσα σε λίγες μέρες.

ABSTRACT

The deliberate use of wetlands as biological treatment systems for effluent purification has developed rapidly over the last decades with the scientific documentation of the role of plants in surface water, groundwater or wastewater treatment. Constructed treatment wetlands are engineered systems, designed and constructed to utilize the natural functions of wetland vegetation, soils and their microbial populations to treat contaminants in waters or waste streams. In this study, heavy metal contaminated water remediation by constructed wetlands with halophytic plantation is investigated based on the special interest for halophytic plants regarding their ability to tolerate a wide variety of stresses except salt, such as heat, drought and heavy metals.

The specific aim of this study is to investigate the performance of two halophyte-based CWs for the removal of Cd, Ni and Zn from polluted water. For that purpose, two 65L-continuous, horizontal flow with complete water recirculation wetlands were constructed. Each was planted with a halophytic plant species; the first with *Juncus acutus* L. plants and the second with *Halimione portulacoides* L. plants. Plants roots were fully covered with gravels creating a gravel bed. The contaminated water was pumped onto the gravel bed at a rate of 1 L/h -the water level in the CW remained constant at all times- and the initial concentrations of Cd, Ni and Zn were 20 µg/L, 400 µg/L and 4 mg/L, respectively. Water samples were collected at inlet and outlet of the CW every 24 h and taken to the laboratory within 2 h for the same-day processing. Influent and effluent water samples were analyzed for pH and ORP, and Cd, Ni and Zn concentrations.

The results indicated that both CWs are able to treat heavy metal polluted water. *J. acutus*-CW and *H. portulacoides*-CW were found able to achieve more than 85% reduction of the influent Ni and Zn concentrations in every cycle reaching concentrations well below the limits for wastewater reuse in EU, while for Cd both wetlands achieved total reduction within a few days.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Καλογεράκη Νικόλαο για την ανάθεση αυτού του θέματος, τον επ. καθηγητή Παρανυχιανάκη Νικόλαο για τον χρόνο που διέθεσε στην αξιολόγηση της εργασίας και την Δρ. Μανουσάκη Ελένη για την επιστημονική καθοδήγηση και την συμβουλευτική βοήθεια κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δημήτρουλα Ελένη για την πολύτιμη βοήθεια στο στήσιμο του πειράματος, την Saru Maria-Liliana για τις μετρήσεις των μετάλλων στο ICP-MS και τον Χριστοφίλοπουλο Σταύρο για την όποια απρόβλεπτη υλικοτεχνική αστοχία προέκυπτε καθ' όλη την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	2
1.1 Ρύπανση με Βαρέα Μέταλλα	2
1.1.1 Επιπτώσεις Cd, Ni και Zn στην υγεία	3
1.1.2 Κάδμιο (Cd), Νικέλιο (Ni) και Ψευδάργυρος (Zn) στον Ελλαδικό χώρο	4
1.2 Φυτοεξυγίανση.....	5
1.2.1 Τεχνολογίες Φυτοεξυγίανσης (Phytoremediation)	6
1.2.1.1 Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration)	8
1.2.2 Σχεδιασμός Συστημάτων Φυτοεξυγίανσης.....	8
1.2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης	9
1.3 Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Constructed Wetlands)	10
1.3.1 Μηχανισμοί απομάκρυνσης μετάλλων	13
1.4 Βασική φυσιολογία των φυτών	15
1.4.1 Επιπτώσεις μετάλλων στα φυτά	17
1.4.2 Αλόφυτα	18
1.5 Χαρακτηριστικά των υπό εξέταση φυτών.....	19
1.5.1 <i>Juncus acutus</i> L.	19
1.5.2 <i>Halimione portulacoides</i> L.	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	21
2.1 Πείραμα με τεχνητό υγροβιότοπο	21
2.1.1 Συλλογή και προετοιμασία φυτών	21
2.1.2 Σχεδιασμός και πειραματική διαδικασία	21
2.1.3 Πειραματικές Μετρήσεις-Μέθοδοι.....	24
2.1.3.1 Μετρήσεις στο ρυπασμένο νερό	24
2.1.3.2 Μετρήσεις στα φυτά-Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cd, Ni και Zn στον φυτικό ιστό	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	24
3.1 Υπό εξέταση φυτό: <i>Juncus Acutus</i> L.	25
3.1.1 Απόδοση τεχνητού υγροβιότοπου	25
3.1.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cd, Ni και Zn στον φυτικό ιστό	30
3.1.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων	31
3.2 Υπό εξέταση φυτό: <i>Halimione portulacoides</i> L.....	32
3.2.1 Απόδοση τεχνητού υγροβιότοπου	32
3.2.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cd, Ni και Zn στον φυτικό ιστό	37
3.2.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων	38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	40
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	43
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	45

Εισαγωγή

Η σύγχρονη κοινωνία παράγει ένα εντυπωσιακό αριθμό βαρέων μετάλλων και οι ποσότητες αυτές συνεχώς αυξάνουν. Τα βαρέα μέταλλα είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα στη βιομηχανία και σχετίζονται με σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση, αλλά και με προβλήματα στην υγεία των ανθρώπων ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Είναι δυνατόν να διατηρηθούν στο έδαφος και το υπόγειο νερό για πολλά χρόνια αποτελώντας σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο. Κύριες αιτίες ρύπανσης του εδάφους και κατ' επέκταση των υπογείων και επιφανειακών νερών αποτελούν οι βιομηχανικές δραστηριότητες, η διαχείριση των αστικών υγρών και στερεών αποβλήτων, η διακίνηση και η αποθήκευση επικίνδυνων υλικών, οι εξορυκτικές δραστηριότητες, καθώς και η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στη γεωργία.

Για τους παραπάνω λόγους δημιουργήθηκε η ανάγκη για την εφαρμογή τεχνολογιών αποκατάστασης που στόχο έχουν την εξ' ολοκλήρου απομάκρυνση των ρύπων από το νερό, ή την μείωση τους σε αποδεκτά επίπεδα. Η αλκαλική καθίζηση, οι στήλες ανταλλαγής ιόντων, η ηλεκτροχημική απομάκρυνση, η διήθηση, οι τεχνολογίες μεμβράνης, η άντληση των υπογείων υδάτων και επεξεργασία (pump and treat) κ.α. είναι κάποιες από τις διαθέσιμες τεχνολογίες για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Αυτές οι συμβατικές τεχνολογίες δεν είναι οικονομικές και μπορεί να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα.

Από την άλλη πλευρά, η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης και η χρήση τεχνητών υγροβιότοπων θεωρούνται εναλλακτικές μέθοδοι χαμηλού κόστους, που απολαμβάνουν υψηλή αποδοχή από το κοινό και αυξανόμενο ενδιαφέρον από τους ερευνητές, λόγω της αποτελεσματικότητας τους ενάντια στα βαρέα μέταλλα. Η φυτοεξυγίανση βασίζεται στη διαπίστωση ότι τα φυτά έχουν τη δυνατότητα να προσλαμβάνουν ή/και να διασπούν τοξικές ουσίες, τόσο από το έδαφος όσο και από την ατμόσφαιρα και επομένως μπορούν υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθούν για την οικονομική αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης.

Η επιλογή των φυτών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε ένα τεχνητό υγροβιότοπο για την απομάκρυνση μετάλλων είναι ένα σημαντικό ζήτημα, καθώς πρέπει να επιβιώσουν από τις τοξικές επιδράσεις του μετάλλου. Τα αλόφυτα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην έρευνα που αφορά την αφαίρεση μετάλλων και είναι ιδανικοί υποψήφιοι για την ικανότητά τους να αντέχουν σε αρκετές καταπονήσεις.

Σε αυτή τη μελέτη, τα αλόφυτα *Juncus acutus* L. και *Halimione Portulacoides* L. επιλέχθηκαν για εφαρμογή σε δύο διαφορετικούς πιλοτικούς τεχνητούς υγροβιότοπους για την απομάκρυνση τριών μετάλλων, Cd, Ni και Zn.

Οι ειδικοί στόχοι της παρούσας μελέτης είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα της ριζοδιήθησης (rhizofiltration) των μετάλλων μέσω των δύο αυτών τεχνητών υγροβιότοπων από το ρυπασμένο νερό και να αξιολογηθεί η ικανότητα και η ανοχή των δύο αλοφύτων σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των μετάλλων από την υγρή φάση υπολογίζεται με τον έλεγχο των συγκεντρώσεων των μετάλλων εισόδου, εξόδου και φυτικών ιστών.

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1 Ρύπανση με Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα είναι σημαντικοί περιβαλλοντικοί ρύποι, και η τοξικότητά τους είναι πρόβλημα αυξανόμενης σημασίας για οικολογικούς, εξελικτικούς, διατροφικούς και περιβαλλοντικούς λόγους. Ο όρος «βαρέα μέταλλα», αν και δεν καθορίζεται εύκολα, αναγνωρίζεται και χρησιμοποιείται ευρέως. Υιοθετείται συνήθως ως όνομα ομάδας για τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή που συνδέονται με τη ρύπανση και την τοξικότητα, αλλά και περιλαμβάνει μερικά στοιχεία που, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς διαβίωσης (Alloway, 1990).

Τα βαρέα μέταλλα, σε αντίθεση με τις οργανικές ενώσεις, δεν αποδομούνται και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τα πλέον συνήθη τοξικά μέταλλα και μεταλλοειδή που απαντώνται ως ρύποι είναι το κάδμιο, ο μόλυβδος, το χρώμιο, ο χαλκός, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό και ο υδράργυρος. Τα μέταλλα αυτά, συμπεριλαμβανομένων του νικελίου, του ψευδαργύρου και του καδμίου, αποτελούν φυσικά συστατικά του εδάφους, Εντούτοις, σε παγκόσμια κλίμακα παρατηρείται δραματική αύξηση των συγκεντρώσεων τους στο έδαφος και τα υδάτινα οικοσυστήματα λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, της αστικοποίησης και της βιομηχανοποίησης. Υπάρχουν διάφορες πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον όπως: (1) φυσικές πηγές, (2) γεωργικές πηγές, (3) βιομηχανικές πηγές, (4) τα οικιακά απόβλητα, (5) ατμοσφαιρικές πηγές και (6) άλλες πηγές.

Οι κύριες πηγές των μετάλλων που μελετάμε είναι:

- Φυσικές πηγές, όπως πετρώματα (Cd, Ni, Zn), αέρια ηφαιστείων (Ni, Zn), σκόνη ερήμων (Ni, Zn), θαλάσσια αεροζόλ και πυρκαγιές δασών (Cd)
- Γεωργικές πηγές, όπως ιδιαίτερα μυκητοκτόνα, φυτοφάρμακα, ανόργανα λιπάσματα και φωσφορικά λιπάσματα (Cd, Ni, Zn), κοπριά ζώων (Zn) και λυματολάσπη (Cd, Ni, Zn)
- Βιομηχανικές πηγές, όπως εξόρυξη και λειτουργίες τήξης (Cd, Ni, Zn), ανθρακωρυχεία (Cd), σταθμοί παραγωγής ενέργειας (καύση άνθρακα, κάυση πετρελαίου) και πυρηνικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Cd, Ni, Zn), επεξεργασία πλαστικών, κλωστοϋφαντουργίας, μικροηλεκτρονικών, χαρτιού και συντήρηση ξύλου
- Οικιακά απόβλητα, όπως μη επεξεργασμένα ή απλώς μηχανικά επεξεργασμένα λύματα, ουσίες που έχουν περάσει μέσα από τα φίλτρα της βιολογικής επεξεργασίας, απορρυπαντικά (Zn), όμβρια ύδατα
- Άλλες πηγές, όπως αποτέφρωση απορριμμάτων (Zn), στραγγίσματα ΧΥΤΑ, καύση πετρελαίου (Ni), μεταφορά και λάστιχα αυτοκινήτων (Ni, Zn), οχήματα με κινητήρες ντίζελ (Cd) και αεροσκάφη (Ni, Zn), λιπαντικά αυτοκινήτων (Cd, Ni, Zn)

Με τον όρο ρύπανση εννοείται η εισαγωγή από τον άνθρωπο στο περιβάλλον ουσιών ή ενεργειών που μπορεί να προκαλέσουν κινδύνους στην ανθρώπινη υγεία, ζημιά στους πόρους διαβίωσης και τα οικολογικά συστήματα, ζημιά στις δομές ή την παρέμβαση με τις νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος (Alloway, 1990).

1.1.1 Επιπτώσεις Cd, Ni και Zn στην υγεία

▪ Κάδμιο

Το κάδμιο, ειδικά τα οξείδια καδμίου είναι μια «πιθανή καρκινογόνος ουσία». Υπάρχουν στοιχεία ότι προκαλεί προστάτη και καρκίνο των νεφρών στους ανθρώπους, άλλωστε έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί καρκίνο των πνευμόνων και των όρχεων στα ζώα. Είναι επίσης επικίνδυνο για τερατογενέσεις και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην αναπαραγωγή. Η εισπνοή του καπνού από το κάψιμο του καδμίου ή από το οξείδιο καδμίου είναι τοξική στο αναπνευστικό σύστημα. Αυτό το είδος της έκθεσης δεν είναι πολύ πιθανό, εκτός από περιπτώσεις σε ασυνήθιστα βιομηχανικά ατυχήματα. Οι επαναλαμβανόμενες χαμηλές εκθέσεις μπορούν να προκαλέσουν τη μόνιμη ζημιά νεφρών που μπορεί να περάσει απαρατήρητη για κάποιο χρονικό διάστημα. Προβλήματα στον πνεύμονα μπορεί να εμφανιστούν από βραχεία υψηλή έκθεση ή επαναλαμβανόμενες χαμηλές εκθέσεις. Οι μακροπρόθεσμες εκθέσεις μπορούν να προκαλέσουν αναιμία, κούραση και απώλεια της αίσθησης της μυρωδιάς. Οι υψηλές εκθέσεις μπορούν να προκαλέσουν γρήγορη ζημιά πνευμόνων, συντομία της αναπνοής, θωρακικό πόνο και συγκέντρωση ρευστού στους πνεύμονες. Σε βαριές περιπτώσεις επέρχεται ο θάνατος ή εμφανίζεται μόνιμη ζημιά των πνευμόνων. Η υψηλή έκθεση μπορεί επίσης να προκαλέσει ναυτία, εμετό και αρμοσφίκτες, αν και οι υψηλές εκθέσεις είναι απίθανο να εμφανιστούν εκτός από περιπτώσεις σε ασυνήθιστα βιομηχανικά ατυχήματα (Sittig, 1991).

▪ Νικέλιο

Το κατά πόσο επικίνδυνο για την υγεία είναι το νικέλιο εξαρτάται από την ποσότητα έκθεσης και για πόσο καιρό, την φύση του νικελίου και της τρέχουσας κατάστασης της υγείας. Η έκθεση στα άλατα νικελίου μπορεί να προκαλέσει «nickel itch», το οποίο προκαλεί κάψιμο και φαγούρα στα χέρια και ακολούθως από την ανώμαλη ερυθρότητα του δέρματος και της κονδυλώδους έκρηξης στον ιστό των δαχτύλων, των καρπών και των αντιβραχίων. Οι εργαζόμενοι που ήπιαν τυχαία το νερό που περιείχε πολύ υψηλά επίπεδα νικελίου (100.000 φορές περισσότερο απ' ό τι στο κανονικό πόσιμο νερό) είχαν πόνους στο στομάχι και αναταραχές αίματος και νεφρών. Η σκόνη νικελίου προκάλεσε στους εργαζομένους που ανάπνευσαν υψηλά επίπεδα νικελίου, λειτουργώντας στις εγκαταστάσεις καθαρισμού νικελίου ή τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νικελίου, χρόνια βρογχίτιδα, μείωση της λειτουργίας των πνευμόνων και καρκίνο των πνευμόνων, καθώς επίσης και ρινικά προβλήματα, συμπεριλαμβανομένης της ρινίτιδας, ρινική ιγμορίτιδα, ρινική βλεννογόνο ζημιά και καρκίνο των κόλπων. Οι επιμεταλλωτές νικελίου που εκτίθενται στο θειικό άλας νικελίου και οι οξυγονοκολλητές που εκτίθενται στα οξείδια νικελίου έχουν συνδεθεί με το άσθμα. Δεν υπάρχουν ασφαλή στοιχεία για υπαιτιότητα του νικελίου ή άλλων ενώσεων του σε καρκινογενέσεις, αλλά αδιάλυτες σκόνες των οξειδίων νικελίου και διαλυτά αερολύματα του θειικού άλατος νικελίου, του νιτρικού άλατος και του χλωριδίου έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανές καρκινογόνες ουσίες (Sittig, 1991).

▪ Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος, που συμμετέχει σε περίπου διακόσια ενζυμικά συστήματα του ανθρώπινου σώματος, είναι ένα από τα πλέον σημαντικά μεταλλικά στοιχεία του εγκεφάλου γι' αυτό η έλλειψή του συχνά εκδηλώνεται σε διαλείψεις μνήμης. Ακόμα κι αν ο ψευδάργυρος είναι

μια ουσιαστική απαίτηση για ένα υγιές σώμα, μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου μπορεί να είναι επιβλαβείς. Η υπερβολική απορρόφηση του ψευδάργυρου μπορεί επίσης να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου στον οργανισμό. Επίσης, σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα έχει καρκινογόνο επίδραση και τοξική δράση στη καρδιά και στο αίμα και μπορεί να προκαλέσει βαρύτατη αιμολυτική αναιμία, πάντα αν απορροφηθούν μεγάλες ποσότητες (Χημικά Χρονικά, 2002; Muysen et al., 2006).

Μέταλλο	Κατηγοριοποίηση IARC
Αρσενικό Νικέλιο Κάδμιο Χρώμιο Αλουμίνιο Βηρύλλιο Πυρίτιο	Ομάδα 1 Η ουσία, μίγμα κ.λπ. είναι καρκινογόνος στον άνθρωπο
Κοβάλτιο με καρβίδιο του βολφραμίου Ενώσεις μολύβδου (ανόργανες)	Ομάδα 2Α Η ουσία, μίγμα κ.λπ. είναι πιθανόν καρκινογόνος στον άνθρωπο
Βανάδιο Κοβάλτιο και ενώσεις κοβαλτίου	Ομάδα 2Β Η ουσία, μίγμα κ.λπ. είναι ενδεχόμενα καρκινογόνος στον άνθρωπο
Ενώσεις χρωμίου Ενώσεις μολύβδου (οργανικές)	Ομάδα 3 Η ουσία, μίγμα κ.λπ. δεν μπορεί να ταξινομηθεί ως προς την ικανότητα καρκινογένεσης

IARC: International Agency for Research on Cancer (Διεθνής Επιτροπή Ερευνών Καρκίνου)

Εικόνα 1. Κατάταξη της IARC για το βαθμό καρκινικότητας των βαρέων μετάλλων (Κουρουτού Π. και λοιποί, 2012)

1.1.2 Κάδμιο (Cd), Νικέλιο (Ni) και Ψευδάργυρος (Zn) στον Ελλαδικό χώρο

Δυστυχώς, ακόμα δεν υπάρχουν στην Ελλάδα επίσημες μελέτες ή στοιχεία σχετικά με την αναγνώριση και καταγραφή των ρυπασμένων περιοχών. Σύμφωνα με έρευνα που διενήργησε επιτροπή από το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο και το Πανεπιστήμιο Αθηνών, κατέδειξε έναν αριθμό ρυπασμένων περιοχών με βαρέα μέταλλα, των οποίων η ρύπανση προέρχεται είτε από βιομηχανικές ή μεταλλουργικές δραστηριότητες είτε από χώρους διάθεσης αστικών απορριμμάτων εγκαταλελειμμένους ή μη, οι οποίοι λειτουργούσαν με ελάχιστο ή καθόλου έλεγχο περιβαλλοντικής προστασίας.

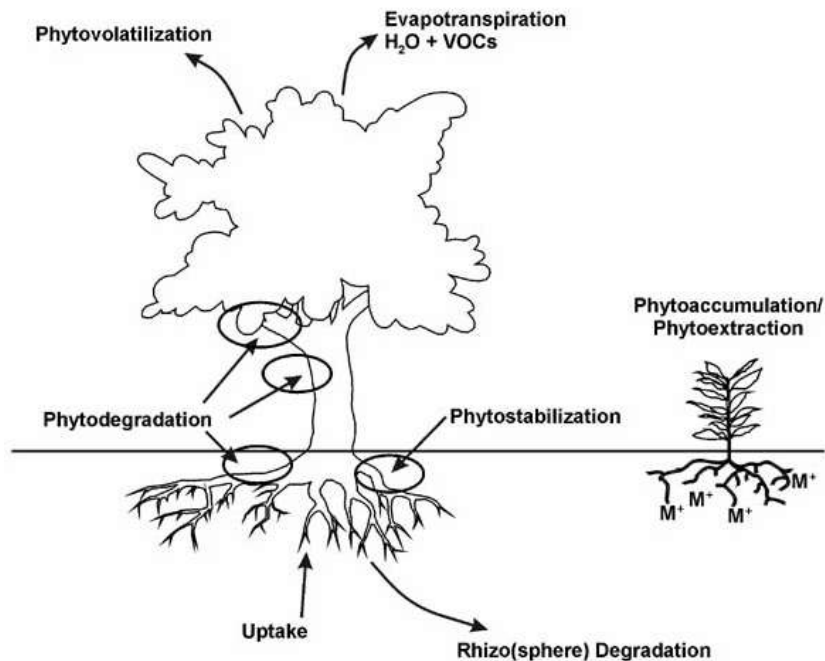
Επιβαρυμένες περιοχές με κάδμιο αποτελούν το Λαύριο, ο Ωρωπός, τα Οινόφυτα, η Πτολεμαΐδα, το Αλιβέρι, η Μεγαλόπολη, ο ποταμός Ασωπός και η λίμνη Κορώνεια. Επιπρόσθετα, στον Ελλαδικό χώρο έχουν καταγραφεί και σημαντικές περιπτώσεις ρύπανσης εδαφών και υπόγειων υδροφορέων από νικέλιο, όπως είναι οι περιοχές της Καλαμάτας, της Πάτρας, στα πόσιμα ύδατα Ορεστιάδας, Ν. Βύσσας και Άρδα, του Λαυρίου, του Ωρωπού, των Οιοφύτων, ο ποταμός Πηνειός και γενικότερα όλα τα λιμναία συστήματα της Βόρειας Ελλάδας. Σε Ωρωπό και Οινόφυτα εκτός από το γνωστό πρόβλημα με το εξασθενές χρώμιο, οι συγκεντρώσεις σε ψευδάργυρο υπερβαίνουν τα όρια. Επίσης, το εγκαταλελειμμένο μεταλλείο μολύβδου (Pb)/ψευδαργύρου (Zn) κοντά στο χωριό Κίρκη του Νομού Έβρου αποτελεί μια σημαντική εστία ρύπανσης με ανυπολόγιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία των κατοίκων της περιοχής. Ένα άλλο

παράδειγμα καταγραφής της ρύπανσης από ψευδάργυρο είναι αυτό του κόλπου της Ελευσίνας κοντά στα δύο ναυπηγεία. Τέλος, υπάρχουν αρκετές ακόμα περιοχές ανά την Ελλάδα με χαμηλές συγκεντρώσεις σε αυτά τα μέταλλα, οι οποίες δεν υπερβαίνουν τα ισχύοντα όρια της νομοθεσίας, και πρέπει να ελέγχονται αντίστοιχα καθώς τα βαρέα μέταλλα όταν εισέλθουν στον οργανισμό δρουν συσσωρευτικά (πηγή 35).

1.2 Φυτοεξυγίανση

Η φυτοεξυγίανση θεωρείται μια από τις καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας (Innovative treatment technologies) από την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (E.P.A.). Ο όρος Φυτοεξυγίανση, και ορίζεται ως η χρήση φυτών και των σχετιζόμενων με αυτά μικροοργανισμών ώστε να αφαιρεθούν, αποδομηθούν ή συγκρατηθούν περιβαλλοντικοί ρύποι. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει ένα αριθμό διαφορετικών μεθόδων οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αποδόμηση, απομάκρυνση (μέσω συσσώρευσης ή διασκόρπισης) ή ακινητοποίηση του ρύπου (Εικόνα 2), (Μανουσάκη, 2008):

1. **Αποδόμηση** (για καταστροφή ή μετατροπή οργανικών ρύπων)
 - Ριζοαποδόμηση ή Ενισχυμένη βιοαποδόμηση στην ριζόσφαιρα (Rhizodegradation or Enhanced rhizosphere biodegradation)
 - Φυτοαποδόμηση (Phytodegradation)
2. **Συσσώρευση** (για συγκράτηση ή απομάκρυνση κυρίως μεταλλικών αλλά και οργανικών ρύπων)
 - Φυτοσυσσώρευση (Phytoextraction or Phytoaccumulation)
 - Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration)
3. **Διασκόρπιση** (για απομάκρυνση οργανικών και/ή ανόργανων ρύπων στην ατμόσφαιρα)
 - Φυτοεξάτμιση (Phytovolatilization)
4. **Ακινητοποίηση** (για συγκράτηση οργανικών και/ή ανόργανων ρύπων)
 - Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilization)
 - Υδραυλικός έλεγχος (Hydraulic Control)

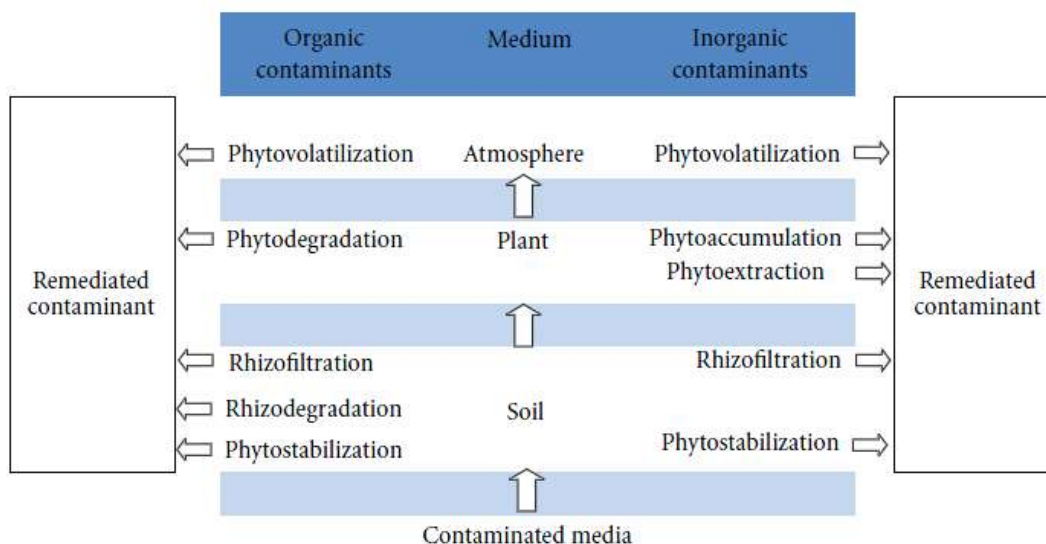


Εικόνα 2. Τύποι Φυτοεξυγίανσης

Παρά το γεγονός ότι ο όρος Φυτοεξυγίανση είναι σχετικά πρόσφατος, η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά γίνεται για τον 17ο αιώνα στην Γερμανία, για το πρώτο σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων με την χρήση φυτών. Με το πέρασμα του χρόνου, έχει αναπτυχθεί σημαντικά η εφαρμογή διαφόρων τεχνικών ακόμα και σε επίπεδο εμπορικής κλίμακας. Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούν υδρόβια και υδροχαρή φυτά για τη δημιουργία τεχνητών υδροβιοτόπων (Constructed Wetlands), δεξαμενών σταθεροποίησης (Stabilization Ponds) και γενικότερα φυσικών συστημάτων επεξεργασίας. Βέβαια, τα περισσότερα από τα πειράματα πεδίου εξακολουθούν να βρίσκονται σε εξέλιξη, με αποτέλεσμα να μην είναι πλήρως τεκμηριωμένη η εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης σε πραγματικές συνθήκες.

1.2.1 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 (υδρογονάνθρακες πετρελαίου, διαλύτες, εντομοκτόνα) και ανόργανων ρύπων (βαρέα μέταλλα). Στην Εικόνα 3 διαχωρίζονται οι διαδικασίες αναλόγως το είδος του ρυπαντή.



Εικόνα 3. Μηχανισμοί πρόσληψης στην τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης σε οργανικές και ανόργανες ουσίες

Πέραν των παραπάνω τύπων φυτοεξυγίανσης, η τεχνική βρίσκει εφαρμογή και σε άλλες περιπτώσεις, όπως «Φυτοκάλυψη» (Vegetation caps) δηλαδή χρήση φυτών για επικάλυψη του εδάφους σε χώρους ταφής απορριμμάτων, «Τεχνητοί υγροβιότοποι» (Constructed wetlands) δηλαδή την χρήση φυτών ως μέρος ενός τεχνητού οικοσυστήματος για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικές εκροές απόβλητων και «Παρόχθιες ζώνες» (Riparian corridors) όπου εφαρμόζεται σε υπόγεια και επιφανειακά νερά για την καταστροφή υδατοδιαλυτών οργανικών και ανόργανων ουσιών (Μανουσάκη, 2008).

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.

Φυτοεξάερωση (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).

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.

1.2.1.1 Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration)

Η ριζοδιήθηση (γνωστή και ως φυτοδιήθηση) είναι η διαδικασία της προσρόφησης ή της καταβύθισης πάνω στις ρίζες, και της απορρόφησης από τις ρίζες των ρύπων που βρίσκονται στο διάλυμα που περιβάλλει τη ζώνη του ριζικού συστήματος. Η τεχνική είναι αντίστοιχη με την «φυτοεξαγωγή» με την διαφορά πως τα φυτά χρησιμοποιούνται κυρίως σε ρυπασμένο νερό αντί σε χώμα. Τα φυτά που χρησιμοποιούνται στην αποκατάσταση έχουν αναπτύξει ισχυρό ριζικό σύστημα σε υδατικό διάλυμα υδροπονικής καλλιέργειας θερμοκηπίου. Στη συνέχεια φυτεύονται στην ρυπασμένη τοποθεσία όπου οι ρίζες δέχονται άφθονο το ρυπασμένο νερό. Όταν επιτευχθεί κορεσμός τοξικών ρύπων στις ρίζες τους, τα φυτά συλλέγονται και ακολουθεί ειδική επεξεργασία τους.

Ο ρύπος μπορεί να ακολουθήσει διάφορες πορείες, συνήθως παραμένει είτε πάνω στην ρίζα, είτε μέσα στην ρίζα, είτε απορροφάται και μεταφέρεται σε άλλα τμήματα του φυτού. Το γίνεσθαι του ρύπου που κατακρατείται εξαρτάται από την φύση του, τη συγκέντρωση του καθώς και το είδος του φυτού.

Η τεχνική της ριζοδιήθησης βρίσκεται αυτή τη στιγμή σε επίπεδο πιλοτικής κλίμακας. Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι εφαρμόσιμη για την κατεργασία μεγάλων όγκων νερού με χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων (της τάξης των ppb). Ωστόσο, στο παρελθόν έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ραδιενεργών στοιχείων από υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα κατά τη διάρκεια έρευνας στο Chernobyl της Ουκρανίας, την χρήση του φυτού ηλιανθου.

Θεωρείται ως ιδανική μέθοδος απομάκρυνσης του Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, μέταλλα τα οποία κυρίως διατηρούνται στις ρίζες των φυτών. Η ριζοδιήθηση είναι αποτελεσματική σε περιπτώσεις δημιουργίας υγροτόπων που το σύνολο του νερού έρχεται σε επαφή με το ριζικό σύστημα (υδροπονία) (Δεινάκη, 2010).

1.2.2 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 το είδος του υπό μελέτη φυτού. 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, ορισμένες παράμετροι σχεδιασμού είναι δυνατόν να είναι κοινοί σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης.

Οι παράμετροι σχεδιασμού περιλαμβάνουν:

- **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.

- **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 συγκέντρωσή 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) (Ζαμπετάκης, 2000).

1.2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης

Τα συστήματα φυτοεξυγίανσης παρουσιάζουν διάφορα πλεονεκτήματα όπως και μειονεκτήματα σχετικά με την εφαρμογή τους.

Πλεονεκτήματα:

- Το βασικό προτέρημα της μεθόδου είναι η μικρή παραγωγή δευτερογενών απόβλητων σε αντίθεση με άλλες τεχνολογίες.
- Η φυτοεξυγίανση εφαρμόζεται επί τόπου (insitu) και δεν είναι αναγκαία η εκσκαφή ή άντληση για περαιτέρω επεξεργασία με αποτέλεσμα να 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.
- Είναι αποτελεσματική στην αντιμετώπιση μεγάλης ποικιλίας ρύπων.

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.
- Οι κλιματικές ή οι υδρολογικές συνθήκες στην μολυσμένη περιοχή μπορεί να μην επιτρέπουν την καλλιέργεια και ανάπτυξη των κατάλληλων για την φυτοεξυγίανση φυτών
- Πρόβλημα εναπόθεσης των ρυπασμένων φυτών μετά τη συγκομιδή τους.
- Το κόστος της μπορεί να αυξηθεί, λόγω της ανάγκης ειδικής επεξεργασίας και διάθεσης των χρησιμοποιούμενων φυτών.
- Είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταφορά ρύπων από το ένα περιβαλλοντικό μέσο στο άλλο (π.χ. από το έδαφος στον αέρα).

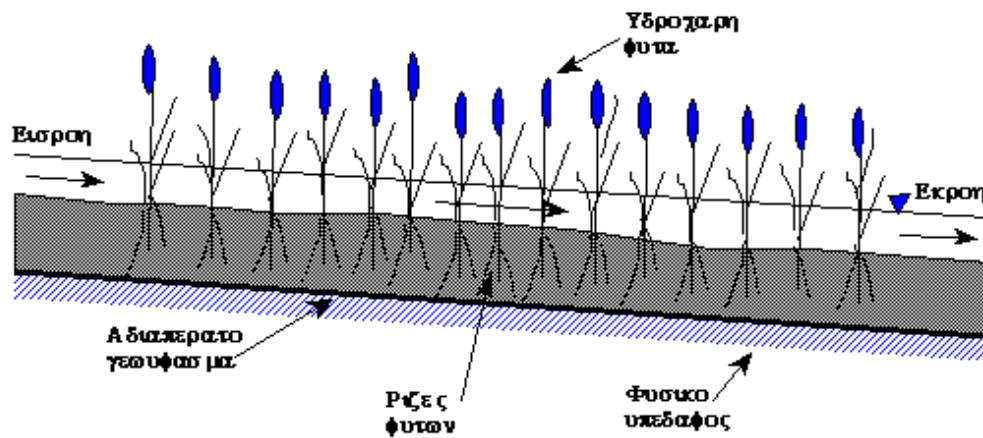
1.3 Τεχνητοί Υγροβιότοποι (Constructed Wetlands)

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι αποτελούν μια σχετικά νέα τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που βασίζεται στη χρησιμοποίηση φυτών που αναφύονται, όπως νεροκάλυμα, βούρλα και ψαθί. Σε τέτοια συστήματα η εφαρμογή αποβλήτου λαμβάνει χώρα πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του εδάφους (Reed et al., 1984). Η δημιουργία και η απόδοση των υγροβιότοπων πρέπει να πραγματοποιείται μέσω οικολογικά υγιών τρόπων. Η δημιουργία υγροβιότοπου αναφέρεται στην κατασκευή του σε μια περιοχή όπου δεν υπήρχε υγροβιότοπος προηγουμένως. Οι τεχνητοί υγροβιότοποι δεν έχουν υπολογισθεί με ακρίβεια στις ΗΠΑ, αλλά πιθανότατα είναι χιλιάδες (Mitsch, 1992).

Οι υγροβιότοποι θεωρούνται χαμηλού κόστους εναλλακτικές λύσεις για την επεξεργασία δημοτικών, βιομηχανικών και αγροτικών υγρών αποβλήτων. Επίσης, παρέχουν χαμηλό κόστος και μικρές απαιτήσεις συντήρησης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, χαρακτηριστικά που θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικά στις αναπτυσσόμενες χώρες. Οι τεχνητοί υγροβιότοποι σήμερα χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία ενός μεγάλου φάσματος αποβλήτων, όπως αστικά απόβλητα, αποστραγγίσεις ορυχείων, αστικές απορροές, κτηνοτροφικά απόβλητα, σηπτικές δεξαμενές που έχουν αστοχήσει, αγροτικές απορροές και διάφορα βιομηχανικά απόβλητα.

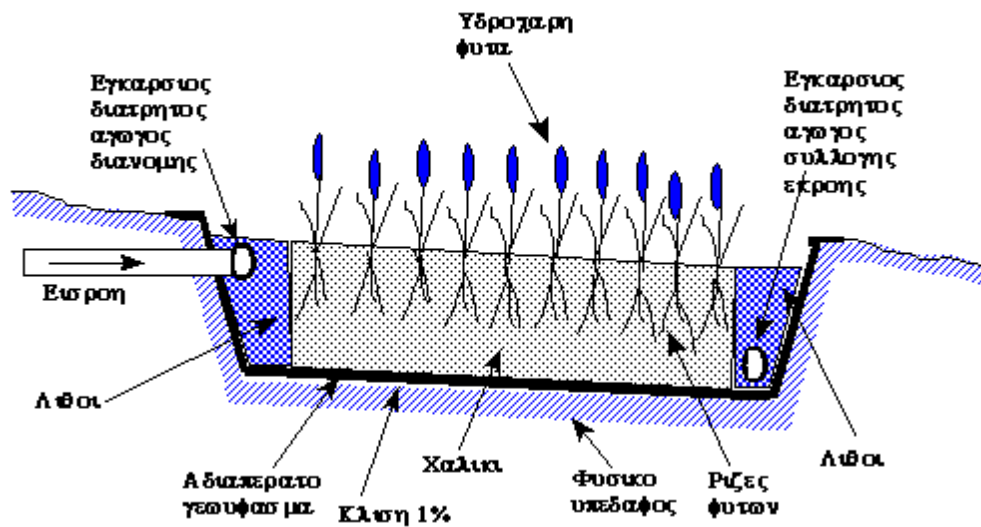
Οι τεχνητοί υγροβιότοποι έχουν όλες τις δυνατότητες των φυσικών υγροβιότοπων, αλλά χωρίς τους περιορισμούς, που αφορούν τη διάθεση εκρών σε φυσικά οικοσυστήματα. Για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί δύο τύποι τεχνητών υγροβιότοπων σύμφωνα με τα υδραυλικά χαρακτηριστικά ροής του νερού στο σύστημα:

- Τεχνητοί υγροβιότοποι ελεύθερης επιφάνειας ή επιφανειακής ροής (free water surface systems- FWS)



Εικόνα 4. Τεχνητός υγροβιότοπος ελεύθερης επιφάνειας (Tsihrintzis et al., 2007)

- Τεχνητοί υγροβιότοποι υποεπιφανειακής (ή υπόγειας) ροής (subsurface flow systems- SFS)



Εικόνα 5. Τεχνητός υγροβιότοπος υποεπιφανειακής ροής (Tsihrintzis et al., 2007)

Συστήματα ελεύθερης επιφάνειας ή επιφανειακής ροής (SF ή FWS)

Τα βάθη του νερού στα συστήματα SF ποικίλλουν μεταξύ 0,2 και 0,6 μέτρα, και αυτά τα συστήματα υπάρχει πυκνή φυτοκάλυψη. Ο πυθμένας του υγροβιότοπου μπορεί να είναι διαπερατός, επιτρέποντας εν μέρη τη στράγγιση του ύδατος. Σε αυτό το σύστημα, τα υγρά απόβλητα περνούν πάνω από το υπόστρωμα υποστήριξης, μεταξύ των μίσχων των φυτών και διαμέσου οποιουδήποτε αποσαθρωμένου υλικού της επιφάνειας συναντήσουν. Το φως του ήλιου διαπερνά το στρώμα του νερού μέχρι το κατώτατο σημείο, μέσω μιας ρηχής λεκάνης, έτσι ώστε μπορεί να προκαλέσει μια αύξηση της ταχύτητας της ανάπτυξης άλγεων και ενεργού αντίδρασης φωτοσύνθεσης. Τα συστήματα SF χρησιμοποιούνται συχνά στη Βόρεια Αμερική. Αυτά πλεονεκτούν στο χαμηλό κόστος κατασκευής, αλλά έχουν γενικά μια χαμηλότερη απόδοση απομάκρυνσης ρύπων, έναντι των συστημάτων SSF. Έχει υπάρξει μια πρόσφατη προσπάθεια να αναπτυχθεί μια ζώνη ανοικτού-ύδατος, χωρίς βλάστηση, για να βελτιωθεί η απόδοση της απομάκρυνσης αζώτου, να προωθηθεί η καλύτερη ροή της εισροής, και να παρασχεθούν ευκολότερα προσεγγίσιμοι βιότοποι αργίας φύσης (Τερζάκης, 2009).

Συστήματα υποεπιφανειακής ροής (SSF)

Τα συστήματα υποεπιφανειακής ροής σχεδιάζονται με σκοπό την επίτευξη δευτεροβάθμιας ή προωθημένης επεξεργασίας. Αυτά τα συστήματα καλούνται επίσης συστήματα «ριζόσφαιρας» ή «φίλτρων εδάφους-καλαμιών» και αναπτύσσονται μέσα σε κανάλια ή τάφρους με σχετικά στεγανούς πυθμένες που περιέχουν άμμο ή άλλα γήινα μέσα υποστήριξης της αναπτυσσόμενης (επιφανειακά) φυτικής βλάστησης (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995).

Τα συστήματα SSF αποτελούνται χαρακτηριστικά από μια τάφρο ή μια κλίνη, που σφραγίζεται από μια στεγανή μεμβράνη για να εμποδιστεί η διαρροή, και υπόστρωμα που είναι κορεσμένο με νερό που βοηθά την ανάπτυξη των φυτών. Το υπόστρωμα αποτελείται κυρίως από χαλίκια ή θραυστό υλικό διαμέτρου 10 - 15mm, ή διαφορετικά έδαφος, ή σε διάφορους συνδυασμούς τα παραπάνω. Γενικά για λόγους διατήρησης της υδραυλικής αγωγιμότητας σε ικανοποιητικά επίπεδα, με τη μεγαλύτερη δυνατότητα αυτοκαθαρισμού του φίλτρου (αυτόν τον ρόλο παίζει το υπόστρωμα), τα χαλίκια προτιμώνται. Στην πλευρά της εισόδου των λυμάτων υπάρχει διάτρητος πλαστικός σωλήνας με οπές 5 με 20mm ανά 2 με 3 μέτρα. Η κλίνη στα πρώτα 1-2 μέτρα της πλευράς εισόδου πληρούται με κροκαλοπαγή πετρώματα διαμέτρου 50-200mm, για να επιτυγχάνεται η σχεδόν άμεση ομοιόμορφη εισαγωγή των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων στην κυρίως κλίνη. Η κίνηση της ροής αυτής υποβοηθείται λόγω της ύπαρξης κλίσης 0,5 – 1%. Αυτό το σύστημα χαρακτηρίζεται για τη δυνατότητά του να απομακρύνει διάφορους ρύπους όπως το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), τα μέταλλα, τα αιωρούμενα στερεά, το άζωτο, τον φώσφορο καθώς επίσης και παθογόνα. Τα συστήματα SSF χρησιμοποιούνται κυρίως στην Ευρώπη, και τη Νότια Αφρική (Τερζάκης, 2009).

Στα συστήματα αυτά η επιφάνεια του νερού διατηρείται ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του εδάφους ή του χρησιμοποιημένου μέσου. Η επεξεργασία του υγρού αποβλήτου οφείλεται σε φυσικές και βιοχημικές αποκρίσεις του μέσου, καθώς επίσης και στην επαφή του με το ριζικό σύστημα των φυτών. Τα επίπεδα απομάκρυνσης των ρυπαντών είναι ισοδύναμα των συστημάτων FWS και παρουσιάζουν μειωμένα προβλήματα, σχετικά με την ανάπτυξη κουνουπιών και δυσάρεστων οσμών.

Τα συστήματα SSF υποδιαιρούνται στα οριζόντια και κάθετα συστήματα ροής σύμφωνα με την κατεύθυνση της ροής των υγρών αποβλήτων. Μεταξύ των διάφορων τύπων συστημάτων υγροβιότοπου SSF, ο οριζόντιος τύπος SSF είναι αυτός που έχει χρησιμοποιηθεί συνηθέστερα. Σε έναν οριζόντιο υγροβιότοπο SSF, τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα διατρέχουν οριζόντια κατά μήκος την κλίνη του υγροβιότοπου που αποτελείται από ρίζες, χαλίκια ή/και άμμο. Η σύνθετη μήτρα αυτή φιλοξενεί και στρώματα προσκολλημένων μικροοργανισμών. Αυτήν την περίοδο, μερικοί ερευνητές αναπτύσσουν νέα συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων, που εφαρμόζουν χαρακτηριστικά γνωρίσματα διαφορετικών τύπων υγροτόπου προκειμένου να επιτευχθεί η υψηλότερη απόδοση στην αφαίρεση ρύπων, π.χ. με εφαρμογή ενός είδους παλινρροιακής ροής ή με τη χρησιμοποίηση ενός τροποποιημένου υγροβιότοπου που εξοπλίζεται με υποβρύχια αντλία αερισμού για να ενισχυθεί η μικροβιακή αποσύνθεση της οργανικής ουσίας (Τερζάκης, 2009).

Η επιλογή του πιο κατάλληλου τύπου υγροβιότοπου εξαρτάται από τους στόχους σε ρύπους, το διαθέσιμο έδαφος, και το αποδεκτό επίπεδο συντήρησης και διαχείρισης. Τα πλεονεκτήματα μιας τέτοιας εγκατάστασης επεξεργασία υγρών μπορούν να συνοψιστούν με βάση τα παραπάνω στα εξής: χαμηλό κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης, μεγάλη διάρκεια ζωής, ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας, ευελιξία στη διαστασιολόγηση. Μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η μεγάλη απαιτούμενη επιφάνεια και η έλλειψη εμπειρίας στη χώρα μας για την κατασκευή τέτοιων εγκαταστάσεων.

Ένας τεχνητός υγροβιότοπος θεωρείται ένας σύνθετος βιολογικός αντιδραστήρας. Διάφορες φυσικές, χημικές, και βιολογικές διαδικασίες στις μικροβιακές κοινότητες, τα υδροχαρή φυτά, το χώμα, και τα ιζήματα που συσσωρεύονται στον κατώτερο στρώμα τους πραγματοποιούνται σε αυτά τα συστήματα (Τερζάκης, 2009).

1.3.1 Μηχανισμοί απομάκρυνσης μετάλλων

Παρόλο που ίχνη μερικών μετάλλων είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη φυτών και ζώων αυτά τα ίδια μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Κάποια άλλα μέταλλα δεν έχουν καμία βιολογική σημασία και μπορούν να είναι τοξικά ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που απομακρύνεται από τους τεχνητούς υγροβιότοπους καθορίζεται από την αλληλεπίδραση των διαδικασιών της καθίζησης, κατακρήμνισης, προσρόφησης, ιοντοανταλλαγής και της φυτοαπορρόφησης. Παρόλα αυτά είναι δύσκολο να απεικονίσουμε τι συμβαίνει στην πραγματικότητα ή ποιες αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος στον υγροβιότοπο (Dunbabin and Bowmer, 1992; Matagi et al., 1998; Collins et al., 2005). Το σύνολο των διεργασιών εξαρτώνται η μία από την άλλη, καθιστώντας έτσι την όλη διαδικασία των μηχανισμών αφαίρεσης των βαρέων μετάλλων αρκετά περίπλοκη. Όμως, ο βαθμός στον οποίο αυτές οι αντιδράσεις συμβαίνουν, εξαρτάται από την σύνθεση του υποστρώματος, το pH των ιζημάτων, την φύση του λύματος και το είδος των φυτών (Sheoran, 2005).

Πιο συγκεκριμένα, η κατακρήμνιση έχει αναγνωριστεί ως αρχική διαδικασία στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα σε φυσικούς και τεχνητούς υδροβιότοπους. Δεν αποτελεί μια απλή και άμεση φυσική αντίδραση. Άλλες χημικές διεργασίες, όπως καθίζηση και καταβύθιση πρέπει να λάβουν χώρα αρχικά. Η καθίζηση είναι μια φυσική διαδικασία που επέρχεται μετά από άλλους μηχανισμούς για να μετατρέψει το σύνολο των βαρέων μετάλλων σε αρκετά μεγάλα σωματίδια ώστε να βυθιστούν (Walker and Hurl, 2002). Με αυτόν τον τρόπο, τα βαρέα μέταλλα απομακρύνονται από τα λύματα και παγιδεύονται στα ιζήματα του υδροβιότοπου, προστατεύοντας έτσι τους οργανισμούς που βρίσκονται και στην επιφάνεια και στο κατώτερο μέρος των υδάτων, δηλαδή το υδάτινο οικοσύστημα (Sheoran, 2005). Μέταλλα σε αδιάλυτη μορφή μπορούν να επαναδιαλυτοποιηθούν ανάλογα με το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του συστήματος. Τα χημικά δεσμευμένα μέταλλα που παραμένουν στα ιζήματα δεν είναι βιοδιαθέσιμα, οπότε με αυτό τον τρόπο απομακρύνονται από το σύστημα. Πιθανή αναταραχή και επαναιώριση των ιζημάτων θα έχει ως αποτέλεσμα την επιστροφή των μετάλλων στην υδατική φάση. Σε υδροβιότοπους που μελετήθηκαν αναφέρεται ότι καταγράφηκαν αντιδράσεις διαλυτοποίησης και καταβύθισης για την απομάκρυνση μετάλλων όπως Fe, Cu, Zn, Mn και Al (Qasaimieh, 2015).

Η πιο σημαντική διαδικασία απομάκρυνσης μετάλλων στον υδροβιότοπο είναι η προσρόφηση, η οποία οδηγεί σε βραχυπρόθεσμη κατακράτηση ή μακροχρόνια ακινητοποίηση των διάφορων μετάλλων. Η προσρόφηση είναι η μεταφορά των μετάλλων από το νερό στο πληρωτικό υλικό (χώμα, χαλίκι, άμμος, κα.) του υδροβιότοπου, δηλαδή από την φάση του διαλύματος στην στερεά φάση. Η προσρόφηση στην πραγματικότητα περιγράφει μια ομάδα διεργασιών, η οποία περιλαμβάνει αντιδράσεις απορρόφησης και καθίζησης (Sheoran, 2009).

Η ιοντοανταλλαγή αποτελεί ένα είδος προσρόφησης που προκαλείται από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό (π.χ. έδαφος) και οφείλεται στη συγγένεια που μπορεί να παρουσιάζει με τον υφιστάμενο ρύπο. Σε μία αντίδραση ιονταλλαγής, θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα δεσμεύονται σε αρνητικά φορτισμένα χωροθετημένα στην επιφάνεια του υλικού προσρόφησης. Πολλά συστατικά των λυμάτων υπάρχουν ως κατιόντα, συμπεριλαμβανομένων των περισσότερων μετάλλων όπως Cu, Zn, Pb, Ni και Cd. Σε γενικές γραμμές, ο μόλυβδος και ο χαλκός τείνουν να προσροφούνται πιο έντονα, και ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το κάδμιο συνήθως ελαφρά (Alloway, 1990). Ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων εξαρτάται άμεσα από το εύρος της υπάρχουσας επιφάνειας ιοντοανταλλαγής, που εκφράζεται γενικότερα μέσω του όρου «δυναμικό ιοντοανταλλαγής» (Cation Exchange Capacity – CEC). Η προσρόφηση των μετάλλων στην επιφάνεια της βλάστησης είναι μια διαδικασία η οποία μπορεί να είναι σημαντική σε φυτά που έχουν μεγάλη επιφάνεια στον χώρο σε σχέση με τον όγκο. Το δυναμικό ιοντοανταλλαγής επηρεάζεται από την επιφάνεια της βλάστησης που διατίθενται για την μετατόπιση των κατιόντων από τα πιο ισχυρά μεταλλικά ιόντα στα λύματα (Vymazal et al., 1998, Μπαρώτα, 2015)

Όσον αφορά στην φυτοαπορρόφηση, τα μέταλλα προσλαμβάνονται από το ριζικό σύστημα και στη συνέχεια διανέμονται στο σώμα του φυτού. Ο βαθμός της πρόσληψης των μετάλλων εξαρτάται από το είδος των μετάλλων και των φυτών. Ο Gesberg et. al. (1984) βρήκε ότι η πρόσληψη των μετάλλων από τα φυτά είναι μικρή σε συστήματα υποεπιφανειακής ροής, ενώ άλλοι ισχυρίζονται ότι μέταλλα μπορούν να βρεθούν στις ρίζες των φυτών εξαιτίας της χημικής κατακρήμνισης και της προσρόφησης. Σε κάποια συστήματα στην Αμερική, έχει παρατηρηθεί ότι ο βαθμός συσσώρευσης των βαρέων μετάλλων (κάδμιο, χαλκός, μόλυβδος, νικέλιο και ψευδάργυρος) είναι μεταβλητός σε σχέση με το χρόνο, καθώς, η συσσώρευσή τους στα φυτικά

κατάλοιπα ήταν μεγαλύτερη στο τέλος της περιόδου ανάπτυξης (περίοδος γήρανσης) σε σχέση με την περίοδο έντονης ανάπτυξης. Επίσης, μέταλλα όπως το κάδμιο, το χρώμιο, ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος το νικέλιο και ο ψευδάργυρος απομονώνονται στον πυθμένα του υδροβιότοπου ή/και στην χλωρίδα και πανίδα του συστήματος (Mitsch και Gosselink, 1993).

Ως τώρα δεν υπάρχουν επαρκή μακροχρόνια στοιχεία για τεχνητούς υδροβιότοπους μεγάλης κλίμακας, που να παρέχουν μια αξιόπιστη εκτίμηση για την απόδοση της απομάκρυνσης των μετάλλων από τα απόβλητα. Εντούτοις, σε συστήματα υποεπιφανειακής ροής και σε συστήματα επιφανειακής ροής πλήρως καλυμμένα με βλάστηση, οι αναερόβιες συνθήκες συντελούν στην κατακράτηση των περισσότερων μετάλλων με την καθίζηση των ολικών αιωρούμενων στερεών και την μείωση της επαναιώρησης (Στεφανόπουλος, 2006).

1.4 Βασική φυσιολογία των φυτών

Η τεχνολογία φυτοεξυγίανσης των εδαφών αποτελεί μια καινοτόμο μέθοδο, η οποία εφαρμόζει τις θεμελιώδεις πληροφορίες που αποκτήθηκαν από τη γεωργία, τη δασοκομία και τη φυτοκομία για τα περιβαλλοντικά προβλήματα. Ως εκ τούτου, μια προεπισκόπηση της ανατομίας και της φυσιολογίας των φυτών που χρησιμοποιούνται για την φυτοεξυγίανση κρίνεται σκόπιμη.

Τα φυτά αποτελούνται από τρία βασικά συστατικά μέρη, την ρίζα, τον βλαστό και τα φύλλα. Οι ρίζες των φυτών αναπτύσσονται μέσα στο χώμα, ενώ ο βλαστός και τα φύλλα στο υπέργειο περιβάλλον.

Η φυτοαποκατάσταση εκμεταλλεύεται τις φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυτά και οι οποίες περιλαμβάνουν απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων, μεταβολισμό εντός του φυτού, απελευθέρωση ανόργανων και οργανικών ενώσεων στο έδαφος και φυσικές και βιολογικές επιδράσεις των ριζών του φυτού.

▪ Η Ρίζα

Η ρίζα αποτελεί το υπόγειο τμήμα του φυτού και έχει δύο κύριους λειτουργικούς ρόλους: τη στήριξη του φυτού στο έδαφος και την απορρόφηση του νερού και των ανόργανων ιόντων από το έδαφος. Δύο επιπρόσθετοι λειτουργικοί ρόλοι της ρίζας είναι: η αγωγή διαφόρων ουσιών από και προς το βλαστό και τα υπόλοιπα φυτικά όργανα, καθώς και η αποταμίευση ουσιών του φυτού.

Σημαντικό ρόλο στην πρόσληψη στοιχείων από το έδαφος από τα φυτά παρουσιάζει η ριζόσφαιρα, η οποία ορίζεται ως το εδαφικό περιβάλλον που βρίσκεται σε επαφή ή σε γειτνίαση με τη ρίζα του φυτού. Στην περιοχή αυτή, παρατηρείται έντονη μικροβιακή δραστηριότητα (μύκητες, βακτήρια), έντομα και ανόργανα και οργανικά συστατικά, ορισμένα από τα οποία παράγονται από τις ίδιες τις ρίζες. Οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη τους από τις εκκρίσεις των ριζών. Σημαντικός είναι ο ρόλος τους για την ανάπτυξη του φυτού, καθώς είναι υπεύθυνοι για την μεταβολή του pH του εδάφους, επεκτείνοντας έτσι την ενεργό ζώνη απορρόφησης των θρεπτικών συστατικών από τις ρίζες, βοηθώντας στην ανάπτυξη του φυτού.

Η παρουσία ρύπων στο έδαφος, επηρεάζει το φυτό και κατ' επέκταση τους μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας. Το φυτό εντοπίζει το ρύπο και αντιδρά μεταβάλλοντας την ποσότητα και την ποιότητα των εκκρίσεων μέσω του ριζικού συστήματος. Αυτή η τροποποίηση του εδαφικού περιβάλλοντος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού και μάλιστα εκείνου του είδους που έχει την ικανότητα να διασπά τον ρύπο. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνέχεια, μέχρι η συγκέντρωση του ρύπου να φτάσει σε αποδεκτά για το φυτό επίπεδα.

▪ Ο βλαστός και τα φύλλα

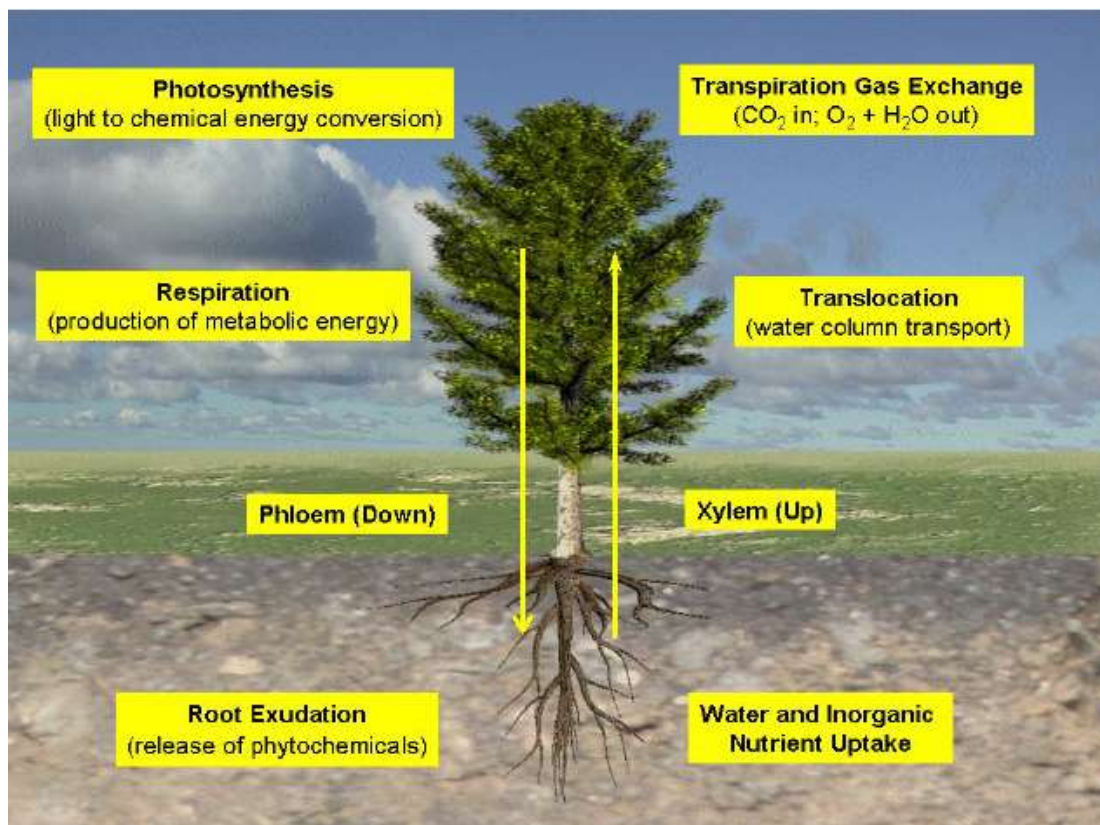
Ο βλαστός παρέχει μηχανική υποστήριξη για την ανάπτυξη των φύλλων, προάγοντας έτσι τη φωτοσυνθετική διαδικασία. Στον βλαστό όμως παράγονται άνθη και καρποί σε θέσεις που διευκολύνουν τη γονιμοποίηση, αλλά και τη διασπορά των σπερμάτων. Συνεπώς, ο βλαστός παρέχει μηχανική υποστήριξη στα φύλλα, στα άνθη και τους καρπούς.

Ο βλαστός αποτελεί τον κύριο δρόμο για τη μεταφορά του νερού και των θρεπτικών συστατικών από τη ρίζα στα φύλλα, καθώς και των προϊόντων της φωτοσύνθεσης στις διάφορες θέσεις του φυτικού σώματος, όπου θα χρησιμοποιηθούν για την αύξηση τους. Ένας άλλος επομένως βασικός ρόλος του βλαστού είναι η αγωγή του νερού και των θρεπτικών ουσιών. Εκτός των παραπάνω, ο βλαστός παράγει νέους ζωντανούς ιστούς για τον κανονικό μεταβολισμό του φυτού.

Τα φύλλα εκφύονται από το βλαστό. Σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτικά όργανα διαθέτουν το μεγαλύτερο αριθμό χλωροπλαστών, όπου διεξάγεται η λειτουργία της φωτοσύνθεσης. Επιπλέον διαθέτουν μεγάλο αριθμό στομάτων διαμέσου των οποίων γίνεται η διακίνηση των αερίων (διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο) που χρησιμοποιούνται ή παράγονται κατά τη φωτοσύνθεση και την αναπνοή, αντίστοιχα, καθώς και του νερού με τη μορφή υδρατμών κατά τη διαπνοή.

Όπως και τα υπόλοιπα φυτικά όργανα, έτσι και τα φύλλα είναι δυνατόν να υποστούν κάποιες μεταμορφώσεις, ώστε να εξυπηρετούν άλλους λειτουργικούς σκοπούς (αποταμίευση, άμυνα, στήριξη, θρέψη, αναπαραγωγή κ.α.). Στην περίπτωση αυτή, η δομή του φύλλου και η φυσιολογία του διαφέρουν σημαντικά από εκείνες του τυπικού φύλλου και τροποποιούνται ανάλογα με τη λειτουργία την οποία εξυπηρετούν.

Η ρίζα απορροφά το νερό και τις θρεπτικές ουσίες από το έδαφος, ο βλαστός τα μεταφέρει, ενώ τα φύλλα τα χρησιμοποιούν για να επιτελέσουν διάφορες διεργασίες για την ανάπτυξη και την επιβίωση τους. Τους μηχανισμούς αυτούς του φυτού, οι οποίοι παρουσιάζονται σχηματικά στην εικόνα 6, καθώς και τις ιδιότητες της ριζόσφαιρας εκμεταλλεύονται οι τεχνικές της φυτοεξυγίανσης για την απομάκρυνση των ρύπων από το έδαφος, ή την μείωση της συγκέντρωσής τους σε αποδεκτά επίπεδα.



Εικόνα 6. Βασικοί μηχανισμοί ανάπτυξης του φυτού (U.S. Environmental Protection Agency, Introduction to Phytoremediation, February 2000)

1.4.1 Επιπτώσεις μετάλλων στα φυτά

Όπως όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί, τα φυτά είναι συχνά ευαίσθητα τόσο στην έλλειψη όσο και στην περίσσεια διαθεσιμότητας κάποιων βαρέων μεταλλικών ιόντων ως βασικά ιχνοστοιχεία, ενώ τα ίδια σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και ακόμα περισσότερα ιόντα όπως Cd, Hg, As είναι έντονα δηλητηριώδη για τις μεταβολικές δραστηριότητες. Έρευνες έχουν διεξαχθεί σε όλο τον κόσμο για να τον προσδιορισμό των επιδράσεων τοξικών βαρέων μετάλλων στα φυτά (Reeves and Baker 2000, Fernandes and Henriques 1991).

▪ Κάδμιο

Τα φυτά που καλλιεργούνται σε χώμα που περιέχει υψηλά επίπεδα Cd δείχνουν ορατά συμπτώματα κάκωσης που εκφράζονται με χλώρωση, αναστολή ανάπτυξης, μελάνωμα των ακρών της ρίζας και τελικά θάνατο (Sanita di Toppi and Gabbrielli, 1999, Wojcik and Tukiendorf, 2004, Mohanpuria et al. 2007, Guo et al., 2008). Η τοξικότητα του καδμίου μπορεί να επηρεάσει την διαπερατότητα της μεμβράνης του πλάσματος, προκαλώντας μείωση της περιεκτικότητας σε νερό. Ειδικότερα, το Cd έχει αναφερθεί να αλληλεπιδρά με το ισοζύγιο νερού (Costa and Moran, 1994). Τα πρώτα οπτικά σημάδια της τοξικότητας του Cd σε ένα φυτό είναι η χλώρωση των φύλλων, η μείωση της αύξησης του φυτού, το στρίψιμο των φύλλων και το κάψιμο των άκρων των φύλλων (Das et al., 1997, Wahid et al. 2009).

▪ Νικέλιο

Το νικέλιο προκαλεί διάφορα και ποικίλα συμπτώματα τοξικότητας όπως χλώρωση και νέκρωση σε διαφορετικά είδη φυτών (Zornoza et al., 1999, Pandey and Shama2002, Rahman et al., 2005). Τα φυτά που καλλιεργούνται σε εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα σε Ni παρουσίασαν δυσλειτουργία στην θρεπτική ισορροπία με αποτέλεσμα την διαταραχή των λειτουργιών της κυτταρικής μεμβράνης. Άλλα συμπτώματα που παρατηρήθηκαν σε φυτά με υψηλή πρόσληψη Ni σχετίζονται με τις αλλαγές στην ισορροπία του νερού (Nagajyoti, 2010).

▪ Ψευδάργυρος

Συγκεντρώσεις του Zn που υπάρχουν σε μολυσμένα εδάφη, συχνά υπερβαίνουν αυτές που απαιτούνται ως θρεπτικές ουσίες, μπορεί να προκαλέσουν φυτοτοξικότητα. Υψηλά επίπεδα Zn στο έδαφος αναστέλλουν πολλές μεταβολικές λειτουργίες των φυτών, οδηγώντας σε καθυστερημένη ανάπτυξη και προκαλώντας γηρασμό. Η τοξικότητα του ψευδαργύρου στα φυτά περιορίζει την ανάπτυξη τόσο της ρίζας όσο και του βλαστού (Choi et al., 1996, Ebbs and Kochian 1997, Fontes and Cox, 1998). Η τοξικότητα του Zn προκαλεί επίσης χλώρωση στα νεότερα φύλλα, η οποία μπορεί να επεκταθεί στα γερασμένα φύλλα, μετά από παρατεταμένη έκθεση σε υψηλά επίπεδα ψευδαργύρου στο έδαφος (Ebbs and Kochian, 1997). Ένα άλλο τυπικό αποτέλεσμα της τοξικότητας του Zn είναι η εμφάνιση ενός μωβ-κόκκινου χρώματος στα φύλλα, η οποία αποδίδεται στην ανεπάρκεια φωσφόρου (P) (Lee et al., 1996).

1.4.2 Αλόφυτα

Τα αλόφυτα ή αλόφιλα είναι φυτά των οποίων η ανάπτυξη δεν παρεμποδίζεται αλλά αντίθετα ευνοείται κάτω από συνθήκες υψηλής εδαφικής αλατότητας. Είναι επομένως κατάλληλα για παραθαλάσσιους κήπους και πάρκα, για δενδροστοιχίες κοντά στη θάλασσα και για φυτεύσεις σε εδάφη τα οποία αρδεύονται με νερό υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Κατά κανόνα, τα προβλήματα αλατότητας οφείλονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου (NaCl) στο νερό άρδευσης και στο έδαφος. Σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις όμως, προβλήματα μπορούν να δημιουργήσουν και τα θειικά και ανθρακικά άλατα του ασβεστίου.

Τα αλόφυτα διαθέτουν εξειδικευμένους μηχανισμούς, οι οποίοι επιτρέπουν στους φυτικούς ιστούς τους να συσσωρεύουν άλατα σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χωρίς να προκαλούνται συμπτώματα τοξικότητας και χωρίς να μειώνεται ο ρυθμός αύξησής τους. Λόγω αυτής της ικανότητας τους, τα αλόφυτα προσλαμβάνουν άλατα από το περιβάλλον των ριζών τους και τα χρησιμοποιούν για να αυξήσουν το ωσμωτικό δυναμικό των φύλλων τους σε τιμές υψηλότερες από το ωσμωτικό δυναμικό του εδαφικού νερού. Με τον τρόπο αυτόν τα αλόφυτα μπορούν να προσλαμβάνουν νερό από το περιβάλλον των ριζών απρόσκοπτα, παρά το υψηλό ωσμωτικό δυναμικό του εδαφικού νερού.

Τα γνήσια αλόφυτα, δηλαδή τα φυτά που αναπτύσσονται μόνο σε αλατούχα εδάφη ανήκουν κυρίως στις οικογένειες *Aizoaceae*, *Caryophyllaceae*, *Frankeniaceae*, *Gramineae*,

Juncaceae, *Plumbaginaceae*, *Portulacaceae*, *Rhizophoraceae*, *Tamaricaceae* και *Zygophyllaceae*. Ορισμένα αλόφυτα προτιμούν ξηρά αλατούχα εδάφη και ονομάζονται ξηροαλόφυτα (π.χ. *Atriplex confertifolia* L.), ενώ άλλα προτιμούν υγρά εδάφη με υφάλμυρο νερό (π.χ. *Suaeda* sp.).

Αλόφυτα θεωρούνται η αλιμιά (*Atriplex halimus* L.), το αλμυρίκι (*Tamarix* sp.), το βούρλο (*Juncus acutus* L.), ο ελαίαγνος (*Elaeagnus angustifolia* L.), η στατική (*Statice* sp.), το λιμόνιο (*Limonium* sp.) κ.α.

1.5 Χαρακτηριστικά των υπό εξέταση φυτών

1.5.1 *Juncus acutus* L.

Το φυτό βούρλο, του οποίου η επιστημονική ονομασία είναι *Juncus acutus* L., ανήκει στην οικογένεια *Juncaceae*, στην οποία ανήκουν 400 περίπου είδη ταξινομημένα σε 8 γένη (*Andesia*, *Distichia*, *Juncus*, *Lisula*, *Marsippospermum*, *Oxychloe*, *Prionium*, *Rostkovia*). Η οικογένεια αυτή εξαπλώνεται κυρίως στις εύκρατες και τις ψυχρές έως πολύ ψυχρές κλιματικές ζώνες και μόνο σε μεγάλα υψόμετρα ορισμένων βουνών της τροπικής ζώνης. Τα βούρλα συγκαταλέγονται στο γένος *Juncus* αυτής της οικογένειας, η πλειονότητα των οποίων απαρτίζεται από μια πυκνή ομάδα



ανθοφόρων στελεχών, χωρίς γόνατα και φύλλα, τα οποία μερικές φορές ξεπερνούν και το ύψος του ενός μέτρου.

Το βούρλο ευδοκιμεί σε αλμυρά έλη και συμβάλλει στη μείωση της διάβρωσης του εδάφους. Ακόμα, διακρίνεται για την ανθεκτικότητά του στις περιβαλλοντικές πιέσεις, όπως αλατότητα, ξηρασία, υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες και μπορεί να αναπτυχθεί σε ρυπασμένες περιοχές (Σοφινός, 2016).

Εικόνα 7. *Juncus acutus* L. στον υγροβιότοπο Μουστού, Αρκαδία

1.5.2 *Halimione portulacoides* L.

Το είδος *Halimione portulacoides* L. με συνώνυμα τα *Atriplex portulacoides* L. και *Obione portulacoides* L. ή αλλιώς Sea Purslane στην κοινή αγγλική, είναι ένας μικρός, C3, πολυετής θάμνος, που φτάνει το 1,5 m σε ύψος και ανήκει στην οικογένεια *Chenopodiaceae*. Συχνά οι βλαστοί του ριζώνουν στο έδαφος. Τα φύλλα του έχουν λευκό-ασημί χρώμα και είναι επιμήκη, ελλειπικά ή ωοειδή, σαρκώδη και δεν είναι οδοντωτά. Οι καρποί αναπτύσσονται χωρίς κοτσάνι. Τα άνθη είναι μικρά πράσινο-κίτρινα και αναπτύσσονται σε φόβες από Ιούλιο έως Οκτώβριο. Συναντάται σε ακτές και έλη που βρέχονται από τη θάλασσα της νότιας και δυτικής Ευρώπης, από τη Βουλγαρία έως τη Δανία, στη βόρεια Αφρική και τη νότιο-δυτική Ασία. Στην Κρήτη η εξάπλωσή του είναι σποραδική.

Στην Ευρώπη χαρακτηρίζει συχνά περιοχές με καλά στραγγιζόμενα εδάφη και συχνά αναπτύσσεται σε περιοχές που πλημμυρίζουν με νερό με συνέπεια να υπόκειται σε αλατότητες που φτάνουν μέχρι και αυτή του θαλασσινού νερού αν και η παρατεταμένη ή η συχνότατη παραμονή κάτω από το νερό εμποδίζει την ανάπτυξή του. Είναι επίσης γνωστό ότι συσσωρεύει υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων στους ιστούς του και έχει την ικανότητα να τα απομακρύνει μέσω των



Εικόνα 8. *Halimione portulacoides* στον τεχνητό υδροβιότοπο του πειράματος

αλατωδών κύστεων (salt bladders) που έχει στην επιφάνεια των φύλλων του. Ο Neves και οι συνεργάτες του (2007), σε μελέτη που έκαναν στην νότια Πορτογαλία, παρατήρησαν ότι η ανάπτυξη του φυτού αρχίζει το φθινόπωρο με τις βροχές και διαρκεί μέχρι το καλοκαίρι όπου επιβραδύνεται από τις υψηλές θερμοκρασίες, την έλλειψη νερού και την υψηλή ακτινοβολία. Από μελέτες που έχουν γίνει, έχει παρατηρηθεί ότι το φυτό συσσωρεύει μέταλλα στους υπέργειους ιστούς του και πιθανόν τα απομακρύνει από τους αλατώδεις αδένες μαζί με τα άλατα που εκκρίνει. Ο Reboredo (2001) μελέτησε φυτά του είδους αυτού σε υδροπονική καλλιέργεια και παρατήρησε ότι συσώρευαν κάδμιο στα υπέργεια μέρη τους και επιπλέον από τις παρατηρήσεις του υποστηρίζει ότι το φυτό αυτό πολύ πιθανόν εκκρίνει Cd από τις αλατώδεις κύστες του (Γαλανάκη, 2011).

Κεφάλαιο 2: Υλικά και Μέθοδοι

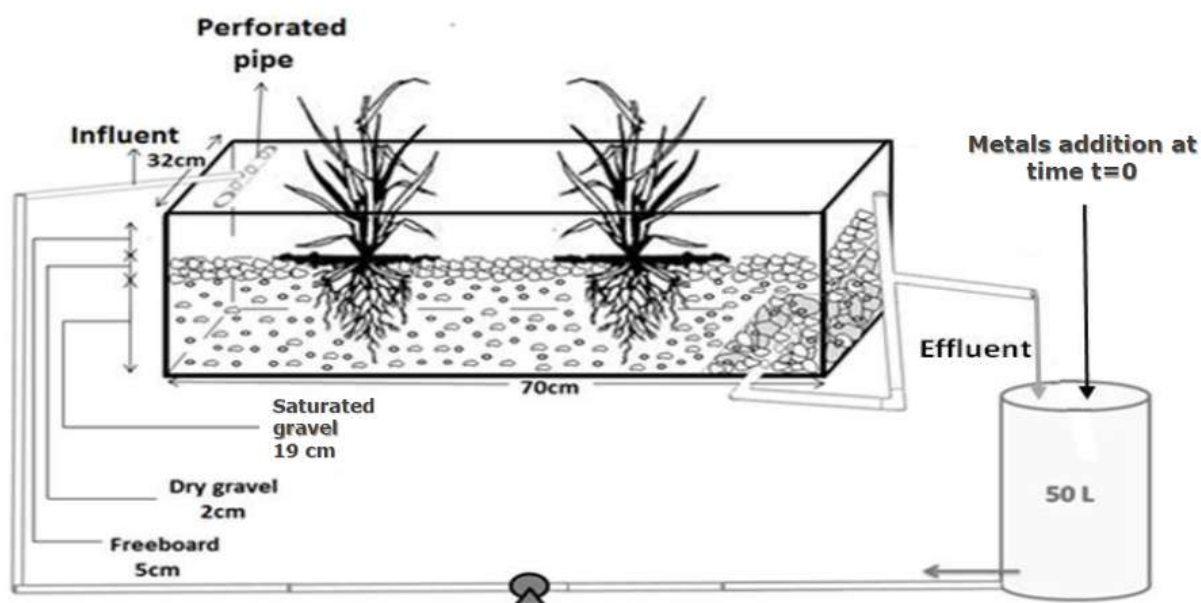
2.1 Πείραμα με τεχνητό υγροβιότοπο

2.1.1 Συλλογή και προετοιμασία φυτών

Η συλλογή των υπό εξέταση φυτών έγινε από ήδη ανεπτυγμένα φυτά που μεγάλωναν στην παραλία της Σούδας (Χανιά, Κρήτη) όσον αφορά το *Juncus acutus* L. Αντίστοιχα, τα φυτά *Halimione portulacoides* L. συλλέχθηκαν από τις όχθες του ποταμού Μορώνη, που βρίσκεται σε κοντινή απόσταση από την παραλία της Σούδας όπου και εκβάλλει. Τα φυτά *J. acutus* συλλέχθηκαν τέλος Σεπτέμβρη, ενώ τα φυτά *H. portulacoides* μέσα Οκτώβρη. Και για τα δύο είδη ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία μεταφοράς και μεταφύτευσης. Πιο συγκεκριμένα, τα φυτά ξεριζώθηκαν από το έδαφος και μεταφέρθηκαν στο θερμοκήπιο του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκαν για ένα βράδυ μέσα σε γλάστρες που περιείχαν νερό βρύσης και το επόμενο πρωί αφαιρέθηκαν τυχόν υπολείμματα χώματος από τις ρίζες τους, ώστε να φυτευτούν στους τεχνητούς υγροβιότοπους. Με την ολοκλήρωση της φύτευσης των υγροβιότοπων, το σύστημα ξεκίνησε να τρέχει με νερό βρύσης για ένα περίπου μήνα ώστε τα φυτά να προσαρμοστούν και να αναπτύξουν ένα ώριμο ριζικό σύστημα πριν την έναρξη των πειραμάτων.

2.1.2 Σχεδιασμός και πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκαν δύο πανομοιότυποι τεχνητοί υγροβιότοποι, ένας για κάθε είδος φυτού. Σχεδιάστηκε πιλοτικός υγροβιότοπος οριζόντιας ροής φωτογραφία 9, ο οποίος λειτουργούσε με συνεχή ανακυκλοφορία με την βοήθεια αντλίας. Η αντλία ήταν περισταλτικού τύπου μεταβαλλόμενης παροχής V-PER, της εταιρίας FWT. Οι διαστάσεις της δεξαμενής ήταν 70 cm x 26 cm x 32 cm και συνδεόταν με ένα βαρέλι των 50 λίτρων από όπου η αντλία ανακυκλοφορούσε το ρυπασμένο νερό. Στο κάτω μέρος της δεξαμενής, μια διάτρητη σωλήνα (διαμέτρου οπής 3 mm) συνδέθηκε για την απορροή του τεχνητού υγροβιότοπου



Εικόνα 9. Διάταξη πιλοτικού υγροβιότοπου οριζόντιας ροής

στο βαρέλι και το σημείο αυτό καλύφθηκε με μεσαίου διαμετρήματος χαλίκι (16-32 mm). Όλη η υπόλοιπη δεξαμενή πληρώθηκε με μικρού διαμετρήματος χαλίκι (8-16 mm) μέχρι να καλυφθούν καλά και οι ρίζες των φυτών.

Το ρυπασμένο νερό ανακυκλοφορούσε με σταθερό ρυθμό ροής μέσω ενός διάτρητου σωλήνα εισροής. Η εκροή από τον υδροβιότοπο κατέληγε στο εξωτερικό βαρέλι. Ο συνολικός όγκος νερού που ανακυκλοφορούσε στο σύστημα από την έναρξη του πειράματος ήταν 65 λίτρα.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προστέθηκαν στο εξωτερικό βαρέλι ήταν 400 ppb Ni, 4000 ppb Zn και 20 ppb Cd, προκειμένου να προσομοιώσουν τις συγκεντρώσεις από μολυσμένα υπόγεια ύδατα που βρίσκονται συνήθως στο πεδίο. Οι συγκεκριμένες συγκεντρώσεις θεωρούνται διπλάσιες σε σχέση με τα επιτρεπτά όρια που θέτει η ΚΥΑ 354Α/8-3-2011 για την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων. Το τέλος του κάθε πειραματικού κύκλου επερχόταν όταν η συγκέντρωση εισροής των μετάλλων προς τον υδροβιότοπο (δηλαδή η έξοδος του εξωτερικού βαρελιού) ήταν πολύ κάτω από τα όρια της ΕΕ για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων. Η συλλογή των δειγμάτων νερού στην είσοδο και στην έξοδο του υδροβιότοπου γινόταν κάθε 24 ώρες και μεταφέρονταν στο εργαστήριο για επεξεργασία αυθημερόν.

Κάθε νέος κύκλος ξεκινούσε με την προσθήκη στο εξωτερικό βαρέλι νερού βρύσης ώστε να συμπληρωθούν τα 65 λίτρα, που είχαμε θέσει σαν αρχικό όγκο, καθώς και την ποσότητα του μίγματος μετάλλων με συγκεντρώσεις να κυμαίνονται περίπου στα 20 $\mu\text{g/L}$ Cd, 400 $\mu\text{g/L}$ Ni και 4000 $\mu\text{g/L}$ Zn. Η στάθμη του νερού στην δεξαμενή παρέμενε σταθερή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος με την βοήθεια ενός αλφαδολάστιχου, βαθμονομημένο ανά λίτρο και τοποθετημένο με τέτοιον τρόπο έτσι ώστε η παραπάνω ποσότητα νερού να υπερχειλίζει στο βαρέλι, όταν η στάθμη στην δεξαμενή ξεπερνούσε την στάθμη που θέλουμε. Δείγμα του νερού βρύσης, που προσθέταμε στο εξωτερικό βαρέλι σε κάθε πειραματικό κύκλο αναλυόταν για τυχόν αυξημένες συγκεντρώσεις Ni και Zn.

Η ρύπανση του νερού με τα βαρέα μέταλλα λάμβανε χώρα με την έναρξη κάθε νέου κύκλου με προσθήκη των μετάλλων ως υδατικά διαλύματα από προπαρασκευασμένα διαλύματα αποθέματος (stock) υψηλής συγκέντρωσης. Το διάλυμα του καδμίου παρασκευάστηκε ως υδατικό διάλυμα $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Αντίστοιχα, το διάλυμα αποθέματος του νικελίου παρασκευάστηκε ως υδατικό διάλυμα $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Και τέλος, το διάλυμα αποθέματος του ψευδαργύρου παρασκευάστηκε ως υδατικό διάλυμα $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Με βάση τις συγκεντρώσεις που θέλαμε να έχουμε από κάθε μέταλλο σε κάθε κύκλο καθώς και τα διαλύματα αποθέματος που παρασκευάσαμε για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά, υπολογίσαμε ότι στην έναρξη κάθε πειραματικού κύκλου έπρεπε να προσθέτουμε 1,3 ml από το stock Cd, 26 ml από το stock Ni και 26 ml από το stock Zn.

Για τη θρέψη των φυτών, ένα μείγμα (1: 8) δύο λιπασμάτων φυλλώματος χρησιμοποιήθηκε κάθε 3-5 ημέρες με το πρώτο να περιέχει 1% (w/w) ολικό άζωτο, 1% (w/w) P_2O_5 και 16% (w/w) K_2O και το δεύτερο να περιέχει 30% (w/w) ολικό άζωτο, 12% (w/w) P_2O_5 , 8% (w/w) σε K_2O , 0,1% (w/w) B, 0,05% (w/w) Cu, 0,1% (w/w) Mn και 0,1% (w/w) Zn.

Τεχνητός Υγροβιότοπος *Juncus acutus* L.

Αναλυτικά, ο υγροβιότοπος του *J. acutus* λειτούργησε από τον Οκτώβριο-Ιούνιο και κατά την περίοδο αυτή πραγματοποιήθηκαν 6 πειραματικοί κύκλοι. Η διαδικασία απομάκρυνσης των μετάλλων ολοκληρώθηκε σε χρόνο 27 ημερών, εφόσον δεν παρατηρήθηκε κάποια βελτίωση της απόδοσης μεταξύ των δειγμάτων που λαμβάνονταν μετά από αυτές τις μέρες. Στον συγκεκριμένο υγροβιότοπο, το ρυπασμένο νερό επανακυκλοφορούσε με ρυθμό 1,049 L/h. Ενώ, η στάθμη του νερού στην δεξαμενή παρέμενε σταθερή στα 19 L και στο βαρέλι 46 L.

Τεχνητός Υγροβιότοπος *Halimione portulacoides* L.

Στην περίπτωση του *H. portulacoides*, ο υγροβιότοπος λειτούργησε από τον Νοέμβριο-Ιούνιο και κατά την περίοδο αυτή πραγματοποιήθηκαν 5 πειραματικοί κύκλοι. Ο κάθε πειραματικός κύκλος είχε διάρκεια περίπου 27-29 μέρες. Το ρυπασμένο νερό εδώ ανακυκλοφορούσε με ρυθμό 1,070 L/h. Και η στάθμη του νερού στην δεξαμενή αυτή παρέμενε σταθερή στα 17 L νερό και το βαρέλι 48 L.



Εικόνα 10. Τεχνητοί υγροβιότοποι του πειράματος

2.1.3 Πειραματικές Μετρήσεις-Μέθοδοι

2.1.3.1 Μετρήσεις στο ρυπασμένο νερό

Με την έναρξη του πειραματικού κύκλου, πραγματοποιούταν δειγματοληψία ρυπασμένου νερού στην είσοδο και στην έξοδο του υδροβιότοπου αντίστοιχη ώρα καθημερινά. Στα δείγματα αυτά γινόταν μέτρηση του pH, με πεχάμετρο το οποίο διαθέτει ηλεκτρόδιο υάλου αφού προηγουμένως έχει βαθμονομηθεί με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH 4,0 και pH 7,0, και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP). Στην συνέχεια, γινόταν διήθηση δείγματος 10 ml με χρήση μεμβράνης-φίλτρου 0,45μm Whatman και ακολουθούσε ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων (Cd, Ni και Zn) με χρήση φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS, Agilent Technologies, 7500 series CX coupled by Autosampler ASX-500 series, Japan) σύμφωνα με την μέθοδο 6020A EPA, αφού έλαβε χώρα οξύνιση των διηθημένων δειγμάτων με διάλυμα νιτρικού οξέος 2%.

2.1.3.2 Μετρήσεις στα φυτά-Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cd, Ni και Zn στον φυτικό ιστό

Δυο φορές κατά την διάρκεια των πειραμάτων, με την ολοκλήρωση του 3^{ου} και του τελευταίου πειραματικού κύκλου, έγινε δειγματοληψία φυτικού ιστού για μέτρηση των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων και από τα δύο είδη φυτών. Συλλέχτηκαν 2 τυχαία δείγματα από το υπέργειο μέρος του κάθε φυτού (δυο φυτά ανά υγρότοπο) και άλλα 2 από το ριζικό τους σύστημα. Τα δείγματα αυτά πλύθηκαν αρχικά με νερό βρύσης και μετά με απιονισμένο νερό. Έπειτα, τοποθετήθηκαν στον φούρνο για 48 ώρες στους 70° C για ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους. Όταν επέστεψαν σε θερμοκρασία δωματίου, τα δείγματα αλέσθηκαν και 0,2 g ξηρού δείγματος χωνεύτηκαν σε συσκευή μικροκυμάτων (“Microwave sample preparation system”, Anton Paar Multiwave) σύμφωνα με μία τροποποίηση της μεθόδου “EPA method 3052” (United States Environmental Protection Agency, 1996). Στη συνέχεια, έγινε διάλυση με νερό ώστε ο τελικός όγκος του διαλύματος να είναι 45 ml και έγιναν οι αναλύσεις των μετάλλων στον φυτικό ιστό από την ICP-MS μέσω της μεθόδου 3052 της EPA.

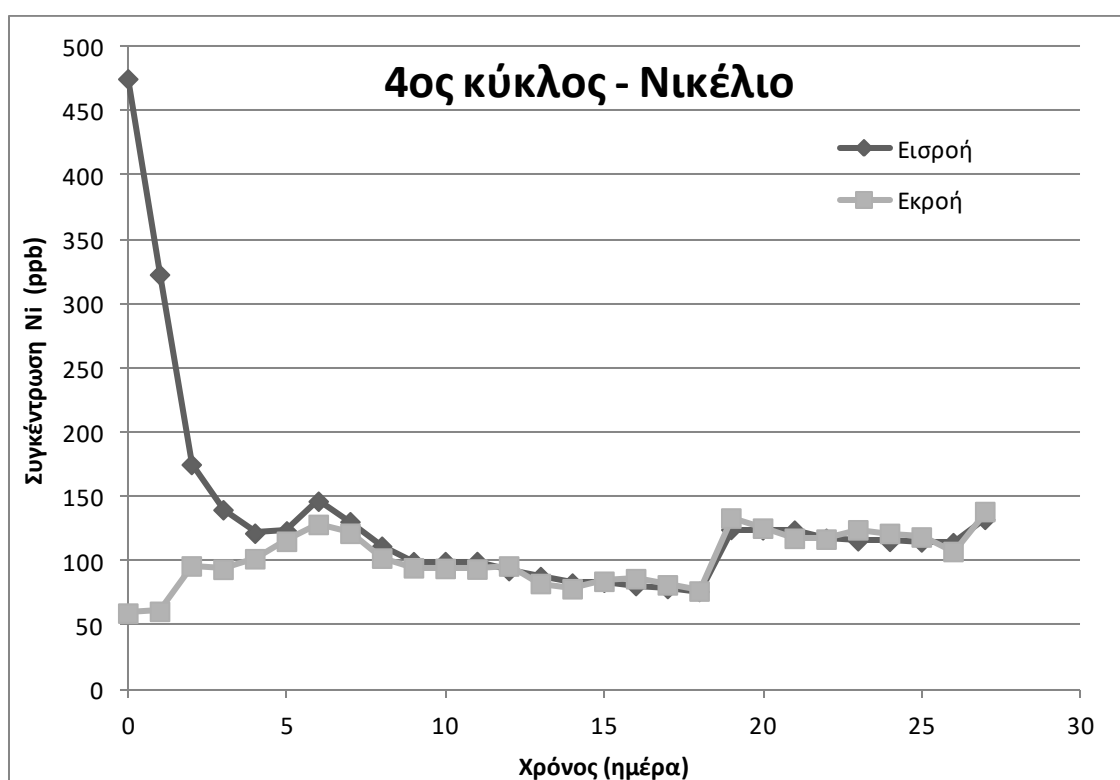
Κεφάλαιο 3: Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Η ικανότητα απομάκρυνσης των μετάλλων δεν διέφερε κατά πολύ ανάμεσα στα δύο καλλιεργούμενα είδη. Η ανάλυση των δειγμάτων από την είσοδο και την έξοδο του τεχνητού υδροβιότοπου έδειξε ότι και τα δύο αλόφυτα είναι σε θέση να ριζοδιηθήσουν τα Ni, Zn και Cd.

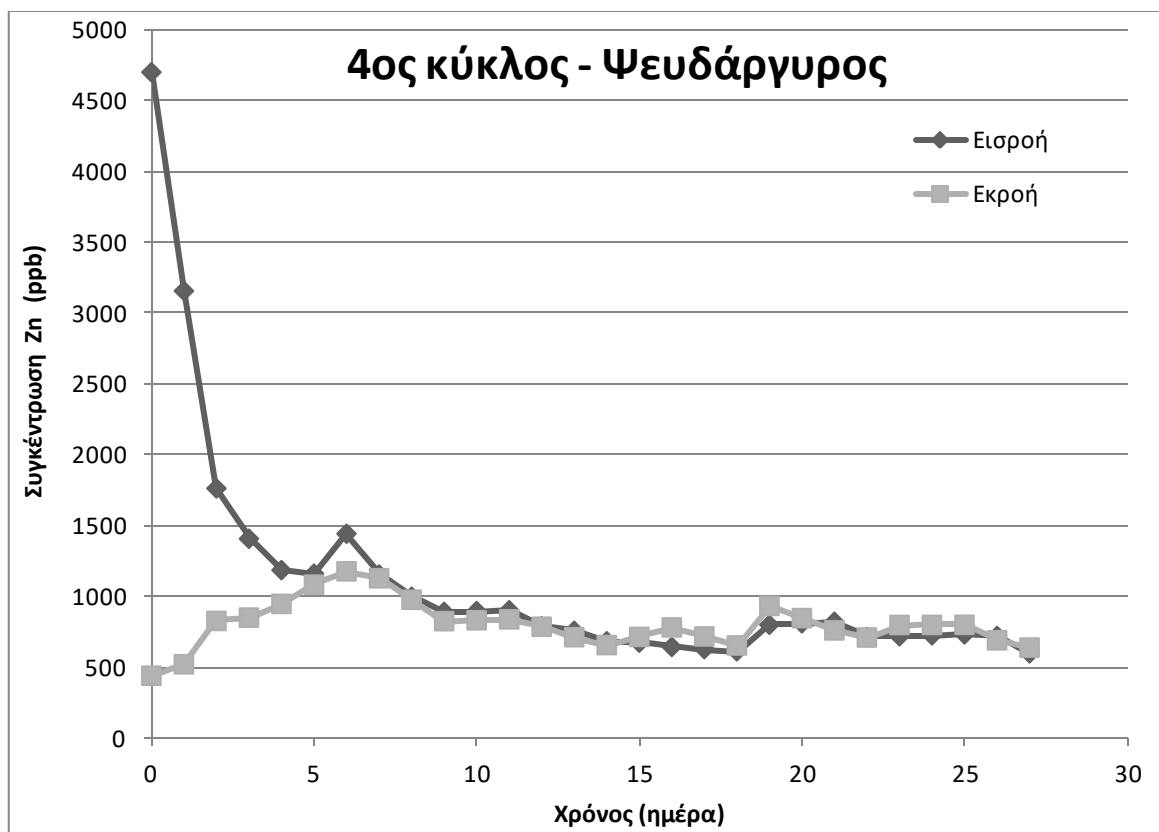
3.1 Υπό εξέταση φυτό: *Juncus Acutus* L.

3.1.1 Απόδοση τεχνητού υδροβιότοπου

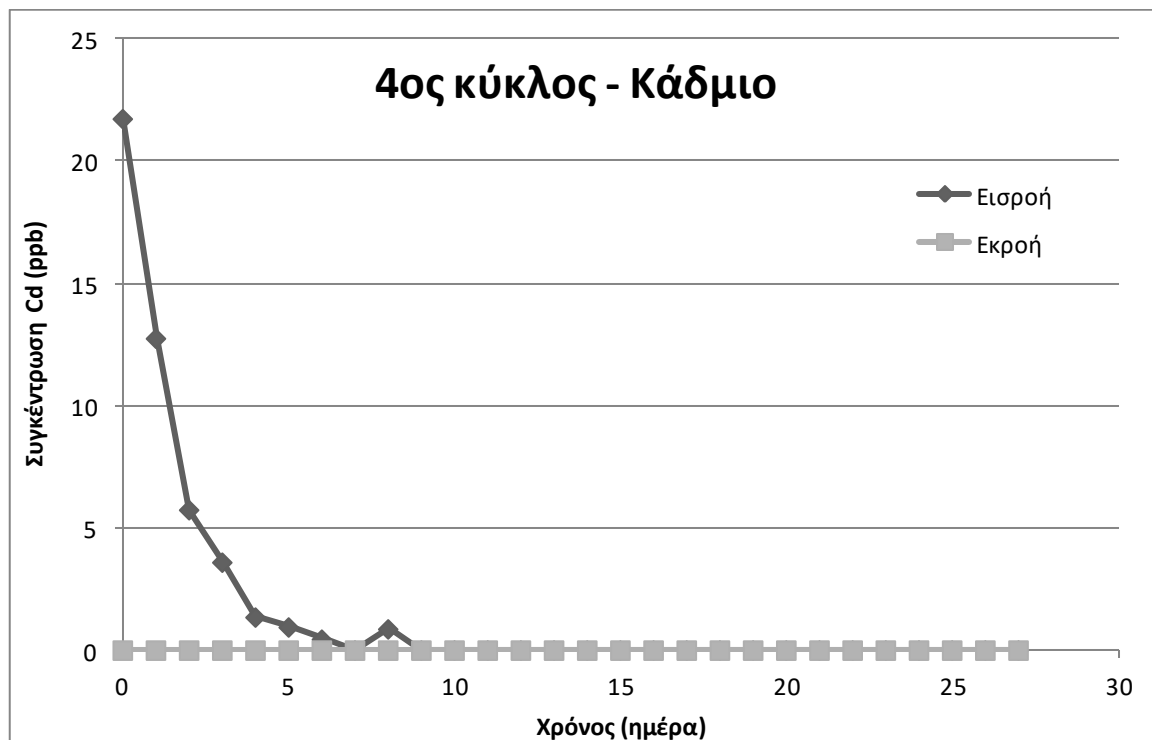
Ο τεχνητός υδροβιότοπος του *J. acutus* πέτυχε μείωση άνω του 85% των συγκεντρώσεων εισροής των Ni και Zn σε κάθε κύκλο, ενώ οι συγκεντρώσεις τους στην εκροή μετρήθηκαν όλες τις φορές κάτω από τα όρια της ΕΕ για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων. Όσον αφορά την συγκέντρωση του Cd στην εισροή ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης σε λιγότερο από 10 ημέρες επανακυκλοφορίας της ροής, ενώ η συγκέντρωση του στην εκροή ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης όλες τις μέρες του πειραματικού κύκλου. Ένα παράδειγμα ενός πειραματικού κύκλου 4^{ου} καταδεικνύεται στα παρακάτω διαγράμματα 1-3, δεδομένου ότι κάθε κύκλος έδινε παρόμοια αποτελέσματα για το κάθε μέταλλο.



Διάγραμμα 1. Συγκέντρωση Ni σε εισροή και εκροή στον 4ο πειραματικό κύκλο για *J. acutus*

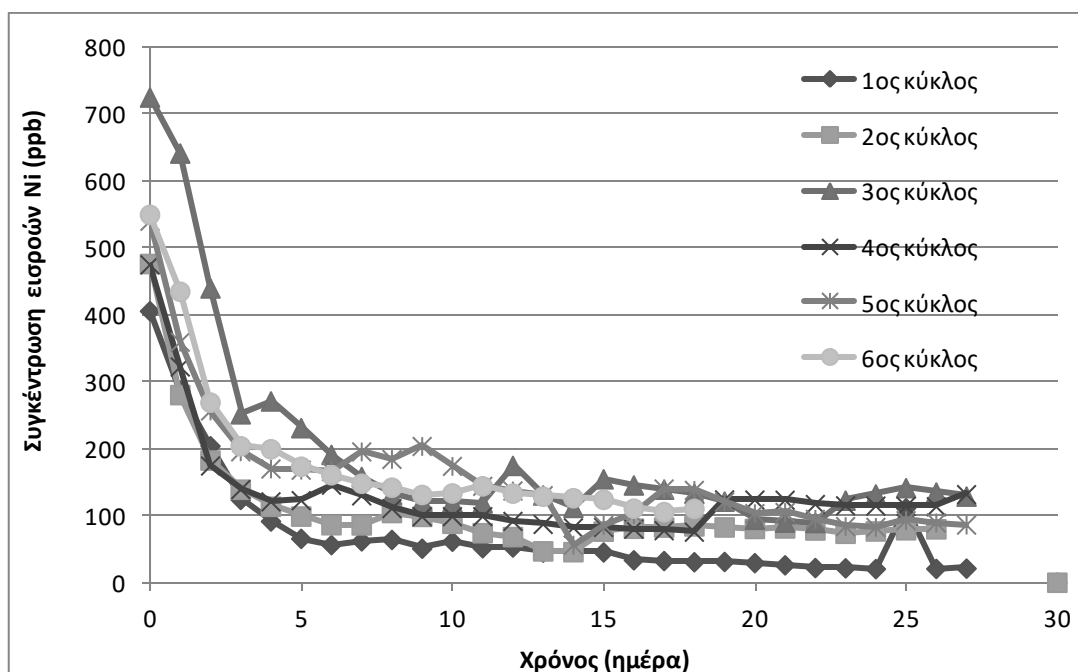


Διάγραμμα 2. Συγκέντρωση Zn σε εισροή και εκροή στον 4ο πειραματικό κύκλο για *J. acutus*

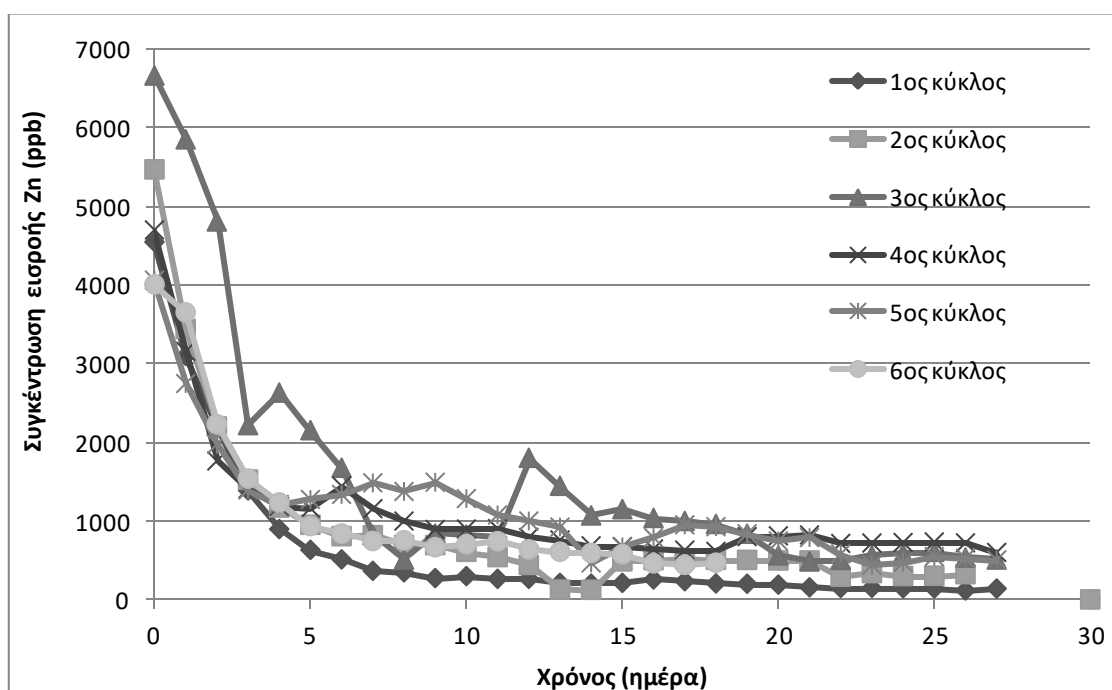


Διάγραμμα 3. Συγκέντρωση Cd σε εισροή και εκροή στον 4ο πειραματικό κύκλο για *J. acutus*

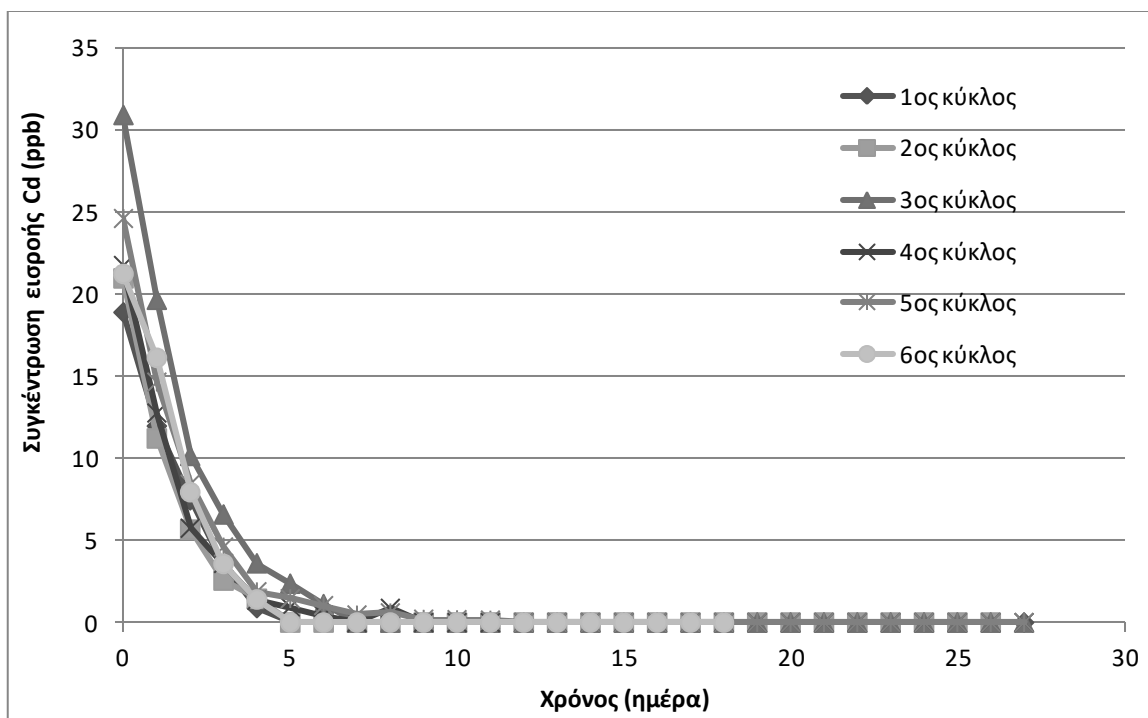
Στην συνέχεια παρουσιάζονται γραφικά οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εισροή του υδροβιότοπου, στις οποίες τα φυτά *J. acutus* μεγαλώνουν.



Διάγραμμα 4. Συγκέντρωση Ni στην εισροή όλων των πειραματικών κύκλων για *J. acutus*

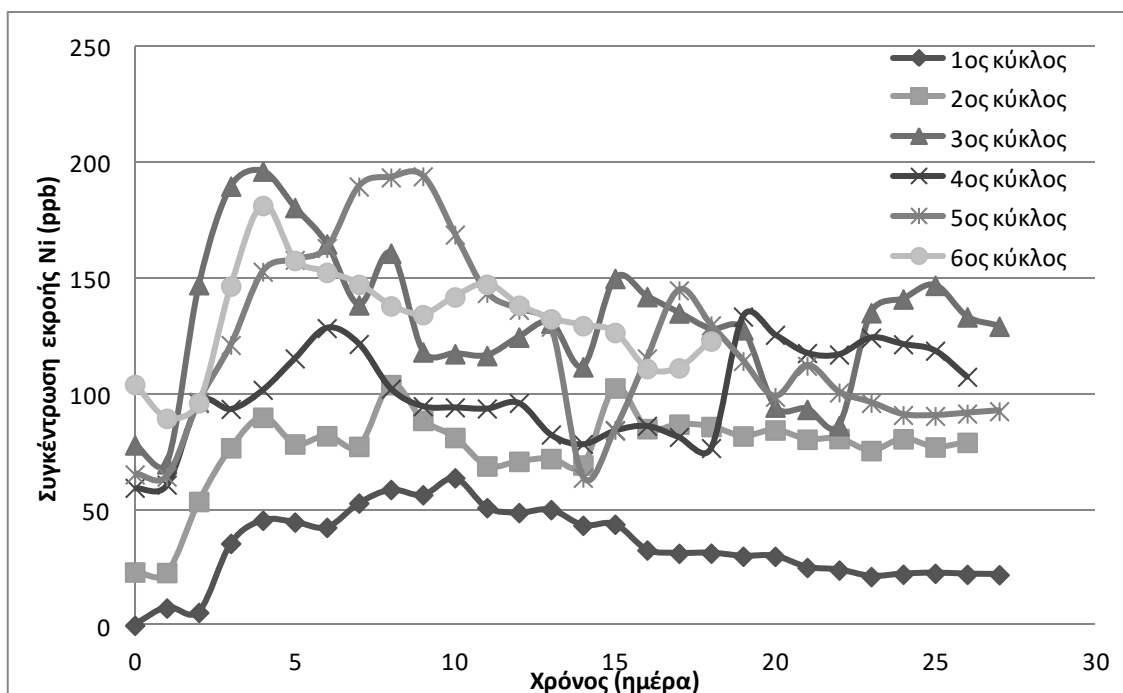


Διάγραμμα 5. Συγκέντρωση Zn στην εισροή όλων των πειραματικών κύκλων για *J. acutus*

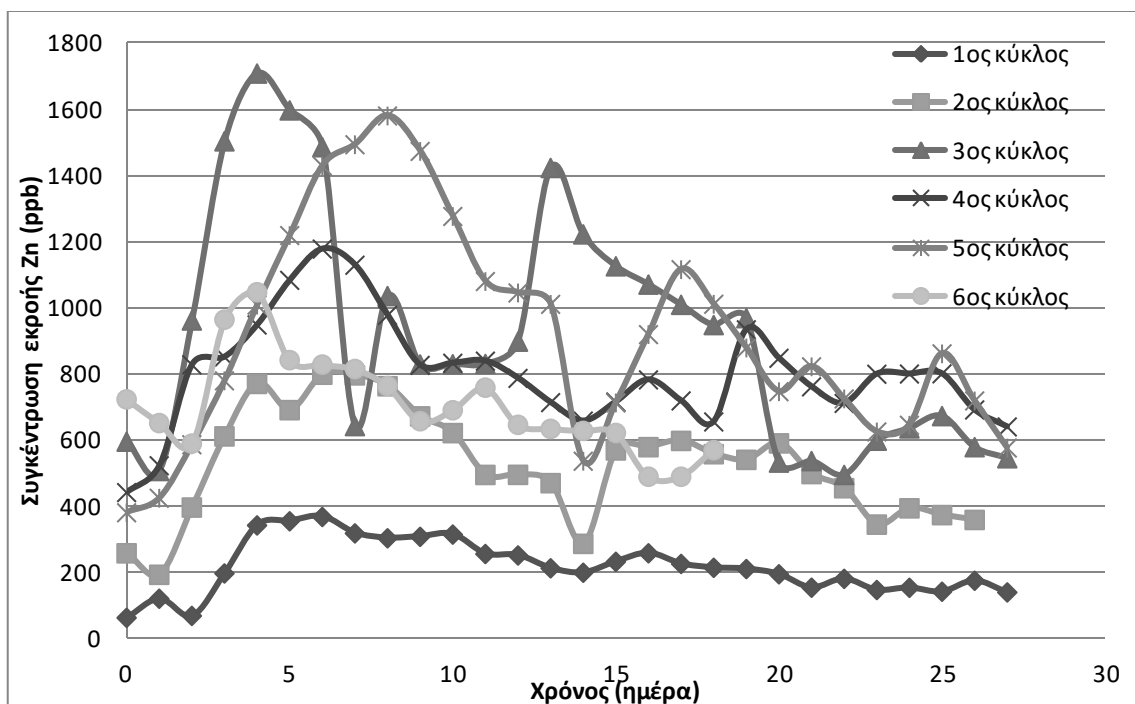


Διάγραμμα 6. Συγκέντρωση Cd στην εισροή όλων των πειραματικών κύκλων για *J. acutus*

Όσον αφορά τον ρύπο του Ni, οι αρχικές συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 405,84-724,65 ppb στις οποίες πραγματοποιείται μείωση περίπου 83%. Το αντίστοιχο ποσοστό για την μείωση του Zn ανέρχεται γύρω στο 91%, με αρχικές συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 4004,65-6659,47 ppb. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του Cd είναι από 18,88-30,90, με 100% ποσοστό μείωσης των συγκεντρώσεων αυτών.



Διάγραμμα 7. Συγκέντρωση Ni εκροής για όλους τους πειραματικούς κύκλους για *J. acutus*



Διάγραμμα 8. Συγκέντρωση Zn εκροής για όλους τους πειραματικούς κύκλους για *J. acutus*

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 7-8, με τις συγκεντρώσεις εκροής των Ni και Zn όλων των κύκλων, οι τιμές αυξάνονται λίγο τις πρώτες μέρες και στην συνέχεια ακολουθούν παρόμοια πορεία και βρίσκονται πάντα κάτω από τα όρια επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων της ευρωπαϊκής νομοθεσίας. Όπως έχει ειπωθεί ξανά, το κάδμιο στην έξοδο δεν ανιχνεύονταν από το όργανο καθ' όλη την διάρκεια του κύκλου. Στο παράρτημα υπάρχουν διαγραμματικά όλες οι μετρήσεις και των τριών μετάλλων για κάθε κύκλο ξεχωριστά του φυτού *J. acutus*.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το εύρος των pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής ORP (mV) στην εισροή και στην εκροή του υδροβιότοπου για κάθε κύκλο ξεχωριστά.

Εισροή	pH	ORP	pH	ORP	pH	ORP	pH	ORP	pH	ORP	pH	ORP
max	8,13	243	7,95	226	8,03	225	8,12	211	8,26	213	8,18	190
min	7,41	154	7,53	180	7,35	155	7,34	167	7,41	145	7,46	160
Εκροή												
max	7,77	233	7,71	226	7,72	220	7,61	204	7,65	207	7,72	194
min	7,25	161	7,24	184	7,13	164	7,04	158	7,15	155	7,03	162

Οι τιμές pH στην έξοδο δείχνουν συνεπή μείωση περίπου 0,2-0,4 σε σύγκριση με τις τιμές εισρέοντος σε όλους τους κύκλους, αντίστοιχη μείωση παρατηρείται και σε άλλες παρόμοιες μελέτες. Με βάση αντίστοιχη μελέτη της Δημήτρουλα Ελένης (Dimitroula et al., 2013) για το συγκεκριμένο αλόφυτο αλλά με Cr(VI), αυτό πιθανώς να συμβαίνει λόγω έκκρισης οργανικών οξέων από την ρίζα, ενώ μια παρόμοια παρατήρηση επίσης αναφέρθηκε από Zingelwa και Wooldridge (2009). Αντίθετα, οι τιμές του ORP παραμένουν σταθερές σε εκροή και εισροή.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι αναλύσεις που έγιναν στο νερό βρύσης την πρώτη μέρα έναρξης κάθε κύκλου και η τιμή εισροής για έλεγχο ύπαρξης αυξημένης συγκέντρωσης μετάλλων.

Νερό βρύσης (ppb)						
	1 ^{ος} κύκλος	2 ^{ος} κύκλος	3 ^{ος} κύκλος	4 ^{ος} κύκλος	5 ^{ος} κύκλος	6 ^{ος} κύκλος
Ni	0,40	6,35	2,45	0	0	0
Zn	251,79	318,70	437,87	250,42	197,09	275,44
Cd	0	0	0	0	0	0

3.1.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cd, Ni και Zn στον φυτικό ιστό

Οι ρίζες και τα φύλλα των *J. acutus* αναλύθηκαν ξεχωριστά για την πρόσληψη μετάλλων και προσδιορίστηκε η κατανομή του κάθε μετάλλου εντός των φυτών. Οι μετρήσεις του συνολικού ξηρού βάρους των ριζών και των φύλλων ελήφθησαν στο τέλος της πειραματικής περιόδου και είναι 382 g και 1627 g αντίστοιχα.

▪ Κάδμιο

Στις αναλύσεις των δειγμάτων φυτικού ιστού δεν ανιχνεύτηκε Cd σε κανένα δείγμα, ούτε στα δείγματα μετά τον 3^ο πειραματικό κύκλο ούτε σε αυτά μετά τον τελευταίο κύκλο. Η συνολική ποσότητα Cd που προσθέσαμε και στους 6 κύκλους ήταν 8,99 mg, για την οποία παρατηρήσαμε ολική απομάκρυνση. Οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το κάδμιο δεν συσσωρεύτηκε στους ιστούς του *J. acutus*.

▪ Νικέλιο

Οι συγκεντρώσεις του Ni στα υπέργεια τμήματα και στις ρίζες των φυτών του τεχνητού υδροβιότοπου *J. acutus*, , στην μέτρηση μετά τον 3^ο πειραματικό κύκλο και μετά τον 6^ο κύκλο, φαίνονται κατά μέσο όρο σε µg Ni/ g ξηρού βάρους του φυτού στον παρακάτω πίνακα.

<i>Juncus acutus</i> L.		
Ni (ppm)	Μετά τον 3ο κύκλο	Μετά τον 6ο κύκλο
Φύλλα	9,64	0
Ρίζες	24,24	97,02

Στην συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη την ξηρή βιομάζα των φυτών υπολογίσαμε την συνολική συσσώρευση στις ρίζες στο τέλος του πειράματος που ισούται με 37,06 mg, καθώς στα φύλλα δεν είχαμε συσσώρευση μετάλλου. Στους 6 κύκλους προσθέσαμε στο σύστημα 206 mg Ni, άρα υπολογίζουμε ότι το ποσοστό συσσώρευσης από το φυτό ισούται με 18%.

▪ Ψευδάργυρος

Όσον αφορά τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του Zn στα υπέργεια τμήματα και στις ρίζες των φυτών του τεχνητού υδροβιότοπου *J. acutus*, παρουσιάζονται κατά μέσο όρο σε µg Zn/ g ξηρού βάρους του φυτού στον παρακάτω πίνακα.

<i>Juncus acutus</i> L.		
Zn (ppm)	Μετά τον 3ο κύκλο	Μετά τον 6ο κύκλο
Φύλλα	51,52	41,44
Ρίζες	268,23	1831,38

Παρομοίως και εδώ υπολογίζουμε ότι η συνολική συσσώρευση στα φύλλα είναι 67,42 mg ενώ στην ρίζα 699,59 mg. Εφόσον είχαμε προσθέσει στο σύστημα 1913 mg Zn, υπολογίσαμε ότι το 40% συσσωρεύτηκε στον φυτικό ιστό.

3.1.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Σε αυτή τη μελέτη, τα αποτελέσματα για το σύστημά μας έδειξαν ότι είναι ικανό να απομακρύνει τα μέταλλα Cd, Ni και Zn σε ποσοστά 100%, 83% και 91% αντίστοιχα. Σε υδροπονική μελέτη για το συγκεκριμένο φυτό (Christofilorou et al., 2016), που σκοπό είχε να ερευνήσει την αποτελεσματικότητα του να εξυγιάνει συνδυασμούς μιγμάτων με οργανικές ενώσεις (CIP, SMX, BPA) και μέταλλα (Cr, Cd, Ni, Zn), αναφέρονται ίδιες ακριβώς συγκεντρώσεις μετάλλων (treatment E) με αυτές που προστέθηκαν στον τεχνητό υδροβιότοπο, με ολική απομάκρυνση του Cd, και ποσοστά περίπου 76% Ni και 98% Zn.

Το *J. acutus* έχει δείξει μια ικανότητα να συσσωρεύει βαρέα μέταλλα στους ιστούς του αλλά σε μικρά ποσοστά. Αναφορικά με το Ni, το ποσοστό είναι περίπου 18% και για το Zn ανέρχεται στο 40%. Τα αντίστοιχα ποσοστά της παραπάνω υδροπονικής μελέτης για το treatment E είναι 24% για το κάθε μέταλλο (Christofilorou et al., 2016). Ενώ όσον αφορά το κάδμιο και στις δύο μελέτες δεν δείχνει να συσσωρεύεται στους φυτικούς ιστούς του *J. acutus*, αυτό ίσως συμβαίνει λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης εισροής που προσθέταμε των 20 µg/L Cd.

Παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στις ρίζες και στο υπέργειο μέρος, καταλήγουμε στο ότι οι ρίζες προσρόφησαν/συσσώρευσαν μεγαλύτερες ποσότητες από τα φύλλα. Αυτό συμφωνεί με το ότι τα φυτά των υδροβιότοπων είναι σε θέση να συσσωρεύσουν βαρέα μέταλλα, με την περιεκτικότητα στις ρίζες να είναι σημαντικά υψηλότερη σε σύγκριση με τα υπέργεια μέρη των φυτών (Stoltz and Greger, 2002). Σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο εναέριο μέρος αναφέρονται επίσης και σε άλλα έργα με *Phragmites australis* (Peverly et al., 1995; Ye et al., 2003; Baldantoni et al., 2004), αν και η συσσώρευση του Zn στον ιστό του φυτού είναι συχνά υψηλότερη (Cardwell et al., 2002; Stoltz and Greger, 2002).

Το *J. acutus* έδειξε ανοχή στις συγκεντρώσεις που βάλαμε, δεδομένου ότι τα φυτά επιβίωσαν και κανένα από αυτά δεν παρουσίασε κανένα σύμπτωμα τοξικότητας όπως καχεκτική ανάπτυξη, ελάχιστα ανεπτυγμένο ριζικό σύστημα, κατσαρά και αποχρωματισμένα φύλλα, φύλλα χλώρωσης ή μαρμαρίσματος, αν και πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αρκετά χαμηλές.

Ελέγχοντας το ισοζύγιο παρατηρούμε ότι ποσότητες των μετάλλων έχουν υποστεί κάποιον από τους υπόλοιπους μηχανισμούς των υδροβιότοπων πέραν της φυτοαπορρόφησης. Σε έρευνα του Khan (2009), παρατηρείται ότι το ισοζύγιο μάζας δείχνει ότι μέταλλα που παραμένουν στον υδροβιότοπο αποθηκεύονται κυρίως στα ιζήματα και στα υδρόφυτα του CW. Αυτό είναι ένα

χαρακτηριστικό που επίσης παρατηρήθηκε από προηγούμενους ερευνητές (Mays and Edwards, 2001; Hadad et al., 2006). Οπότε οι ποσότητες των μετάλλων που μας απομένουν από το ισοζύγιο μάζας, θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι ακολουθούν άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης και ένας από αυτούς θα μπορούσε να είναι και η κατακρήμνιση των μετάλλων. Βέβαια, ελέγχοντας τις μετρήσεις του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής, βλέπουμε ότι δεν υπήρχε σημαντική μεταβολή τους. Το pH αυτό δεν αποτελεί ευνοϊκές συνθήκες για καταβύθιση, ενώ η μέτρηση του ORP δεν μας δίνει κάποιο άξιο αποτέλεσμα. Αναφορικά με τον μηχανισμό της προσρόφησης μετάλλων, το υλικό που χρησιμοποιήσαμε, δηλαδή το χαλίκι, θεωρείται ότι έχει μικρότερη ικανότητα προσρόφησης από το άλλα υλικά (άμμος, χώμα). Οπότε εάν ποσότητα μετάλλων προσροφήθηκε από το χαλίκι θα έπρεπε να είναι μικρή. Αντίστοιχα, όπως αναφέρθηκε στην θεωρία του μηχανισμού της ιοντοανταλλαγής, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το κάδμιο συνήθως προσροφούνται ελαφρά (Alloway, 1990). Επιπλέον στοιχεία για το κάδμιο αναφέρουν ότι απομακρύνεται κυρίως με χημική καθίζηση και ιοντοανταλλαγή (Wesley, 2000).

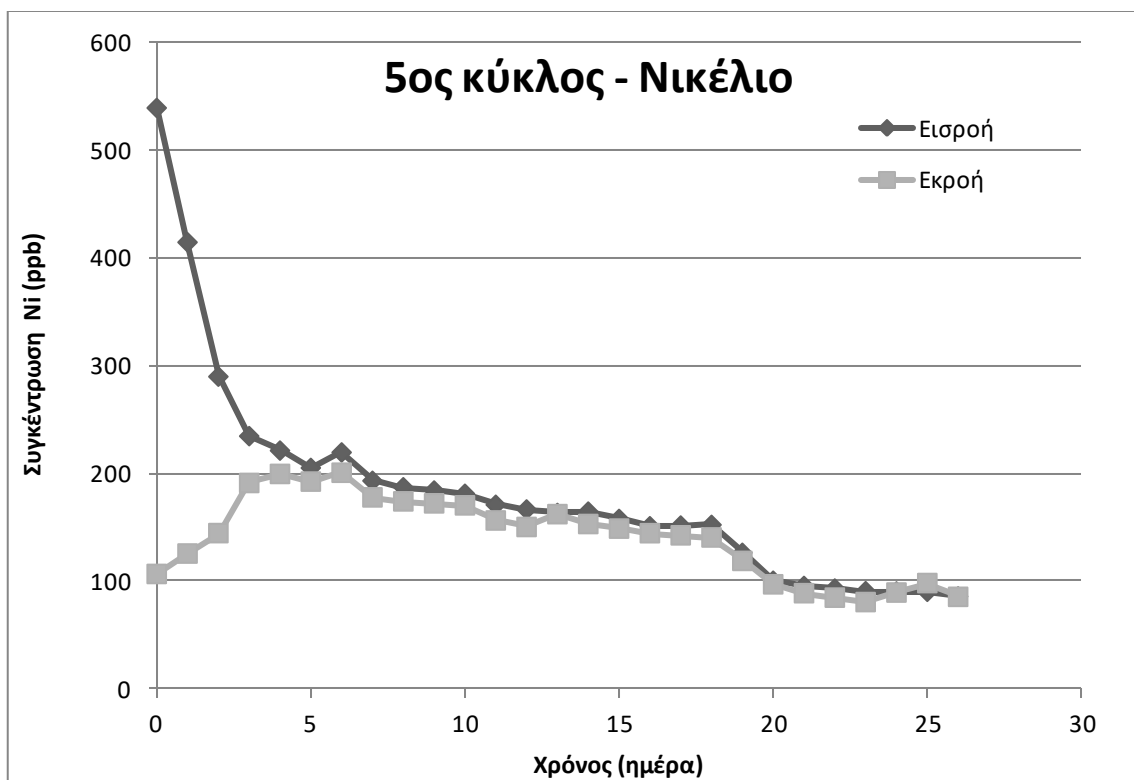
Τέλος, θα έπρεπε να ληφθούν περαιτέρω μετρήσεις, ώστε να διερευνηθούν λεπτομερώς οι μηχανισμοί που συνέβαλαν στην μείωση των βαρέων μετάλλων, οπότε καταλήγουμε ότι υπάρχει στο σύστημα μια αλληλεπίδραση των διαδικασιών της κατακρήμνισης, της προσρόφησης, της ιοντοανταλλαγής και της φυτοαπορρόφησης, οι οποίες εξαρτώνται η μία από την άλλη.

Με βάση τα παραπάνω, το *J. acutus* είναι ένα πολυετές φυτό αλμυρών βάλτων εξαιρετικά ανταγωνιστικό σε αμμόδη εδάφη και ριζοβολά εύκολα χωρίς ιδιαίτερες καλλιεργητικές τεχνικές, που πρόσφατα βρέθηκε να είναι ανεκτικό σε υψηλά επίπεδα Zn, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι φαίνεται να είναι ένας ιδανικός υποψήφιος για τεχνητούς υδροβιότοπους επεξεργασίας ρυπασμένων νερών με Ni, Zn και Cd.

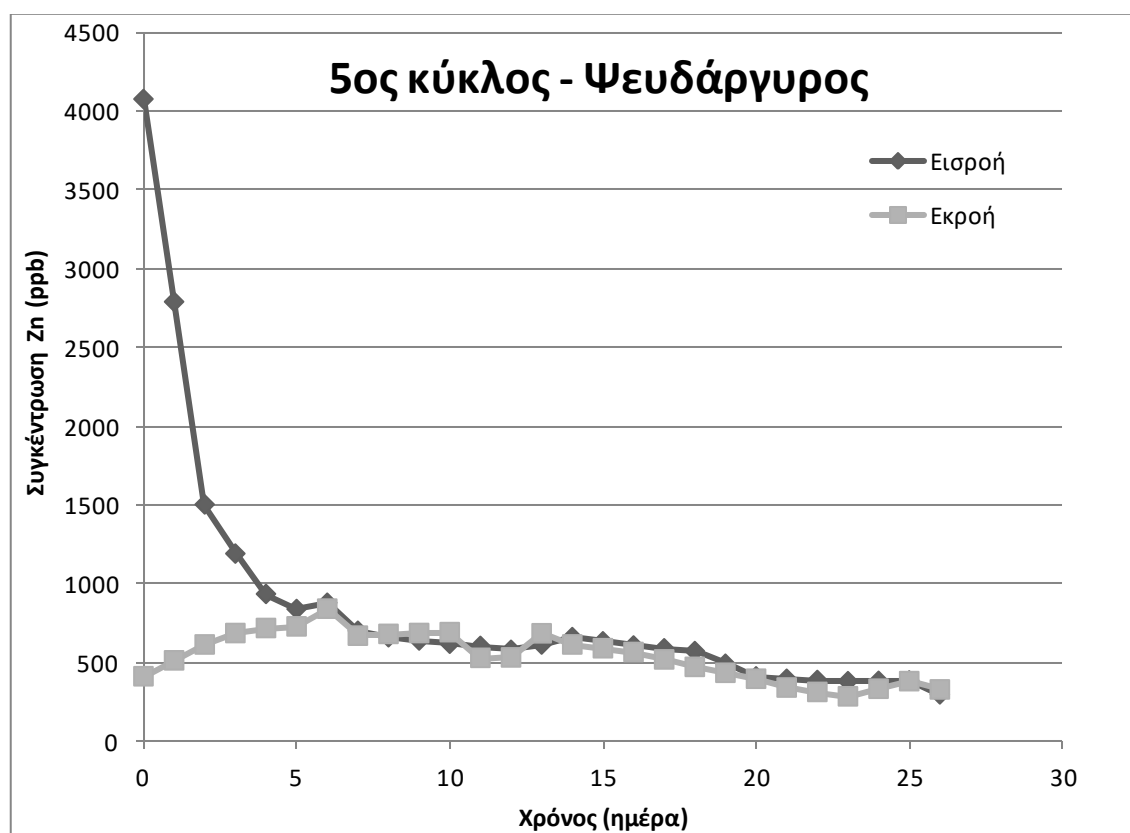
3.2 Υπό εξέταση φυτό: *Halimione portulacoides* L.

3.2.1 Απόδοση τεχνητού υδροβιότοπου

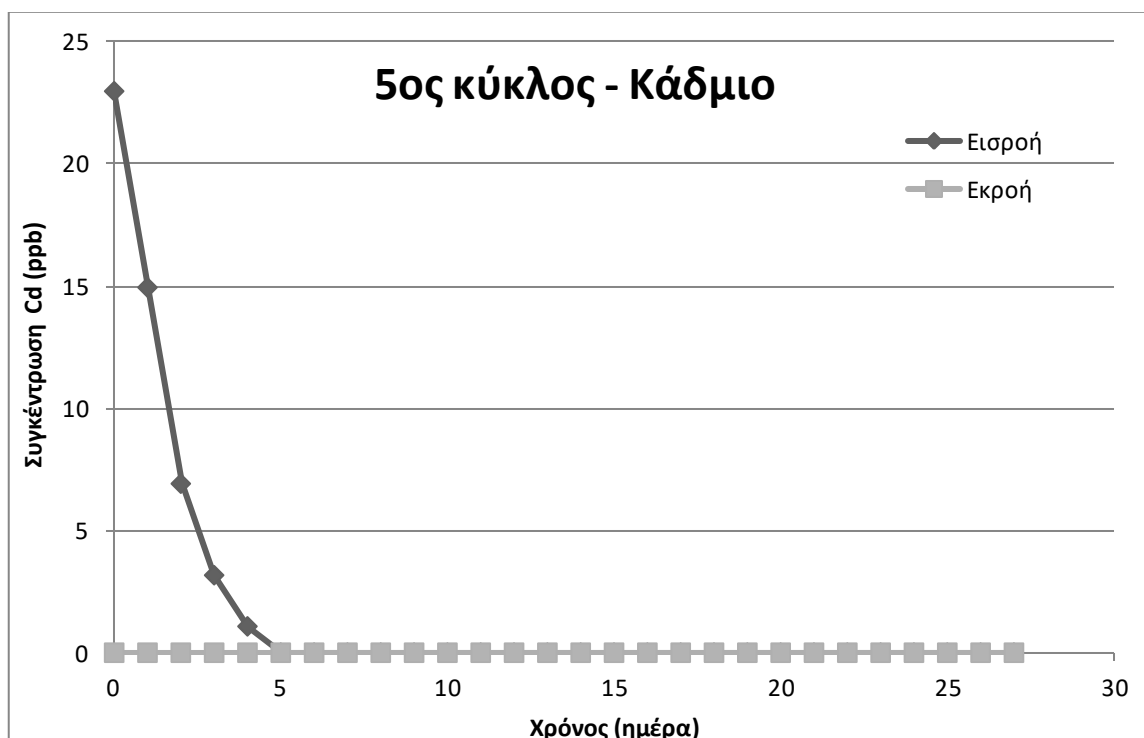
Ο τεχνητός υδροβιότοπος του *H. portulacoides* πέτυχε παρόμοια απόδοση με τον υδροβιότοπο του *J. acutus*. Επίσης, επιτεύχθηκε μείωση άνω του 85% των συγκεντρώσεων εισροής των Ni και Zn σε κάθε κύκλο, αλλά και συνολική μείωση στην συγκέντρωση του Cd κάτω από 12 μέρες λειτουργίας του συστήματος. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των Ni και Zn στην εκροή, οι μετρήσεις ήταν κοντά στις αντίστοιχες του άλλου υδροβιότοπου και όλες τις φορές κάτω από τα όρια της ΕΕ για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων. Ομοίως, η συγκέντρωση του Cd στην εκροή ήταν πάντα μηδέν. Ένα παράδειγμα του 5^{ου} πειραματικού κύκλου καταδεικνύεται στα παρακάτω διαγράμματα 9-11, δεδομένου ότι κάθε κύκλος έδινε παρόμοια αποτελέσματα για το κάθε μέταλλο.



Διάγραμμα 9. Συγκέντρωση Νί σε εισροή και εκροή στον 5ο πειραματικό κύκλο για *H. portulacoides*

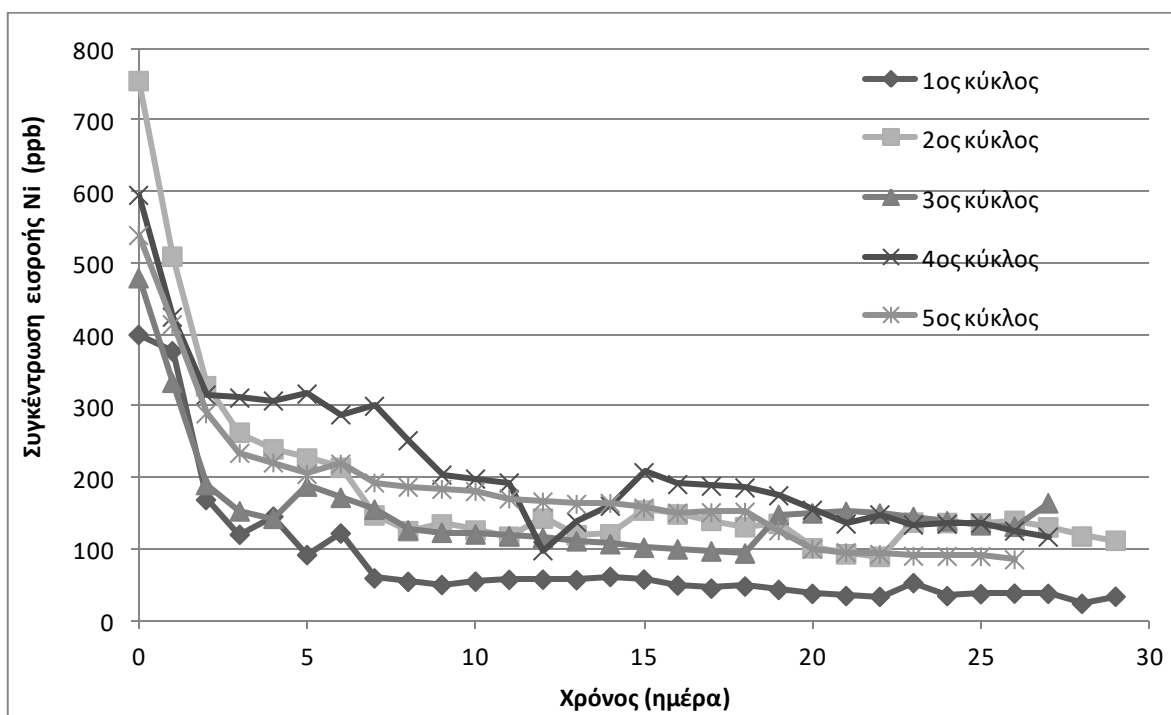


Διάγραμμα 10. Συγκέντρωση Ζν σε εισροή και εκροή στον 5ο πειραματικό κύκλο για *H. portulacoides*

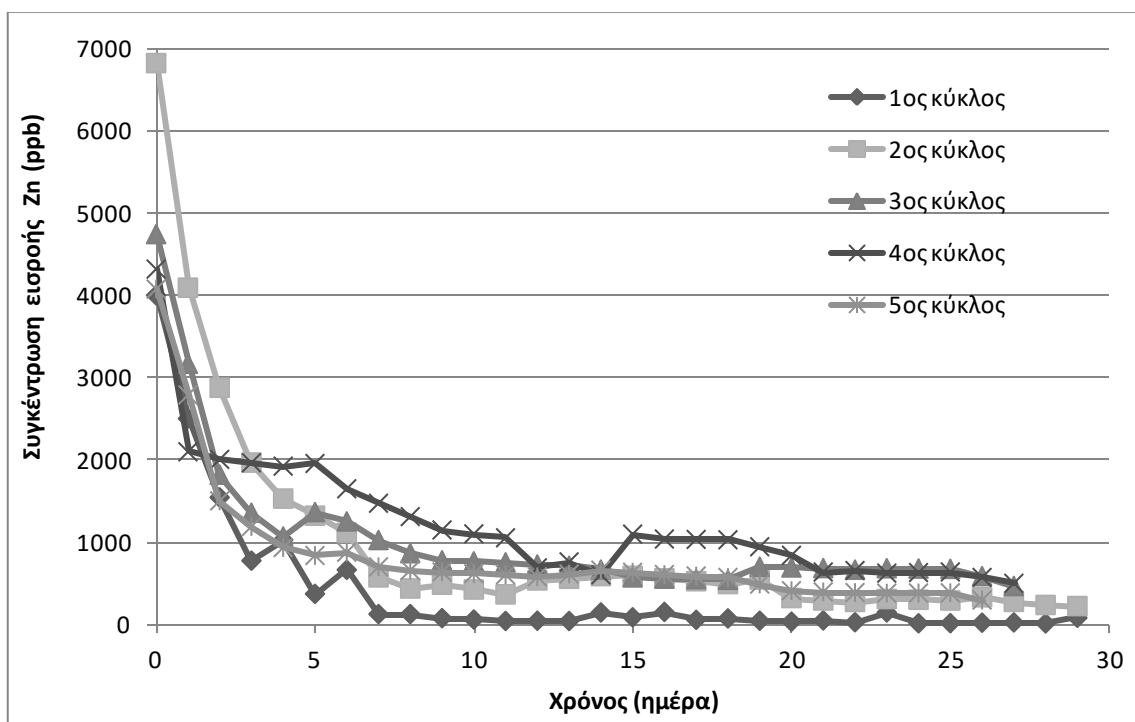


Διάγραμμα 11. Συγκέντρωση Cd σε εισροή και εκροή στον 5ο πειραματικό κύκλο για *H. portulacoides*

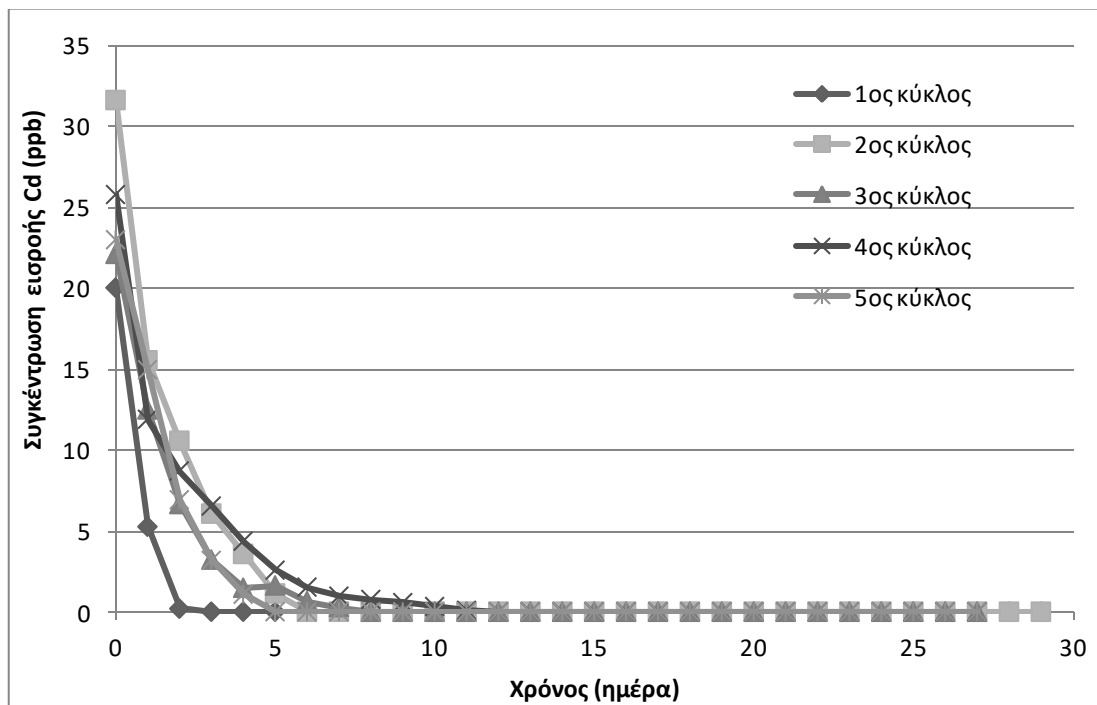
Στην συνέχεια παρουσιάζονται γραφικά οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εισροή του υγροβιότοπου, στις οποίες τα φυτά *H. portulacoides* μεγαλώνουν.



Διάγραμμα 12. Συγκέντρωση Ni στην εισροή όλων των πειραματικών κύκλων για *H. portulacoides*

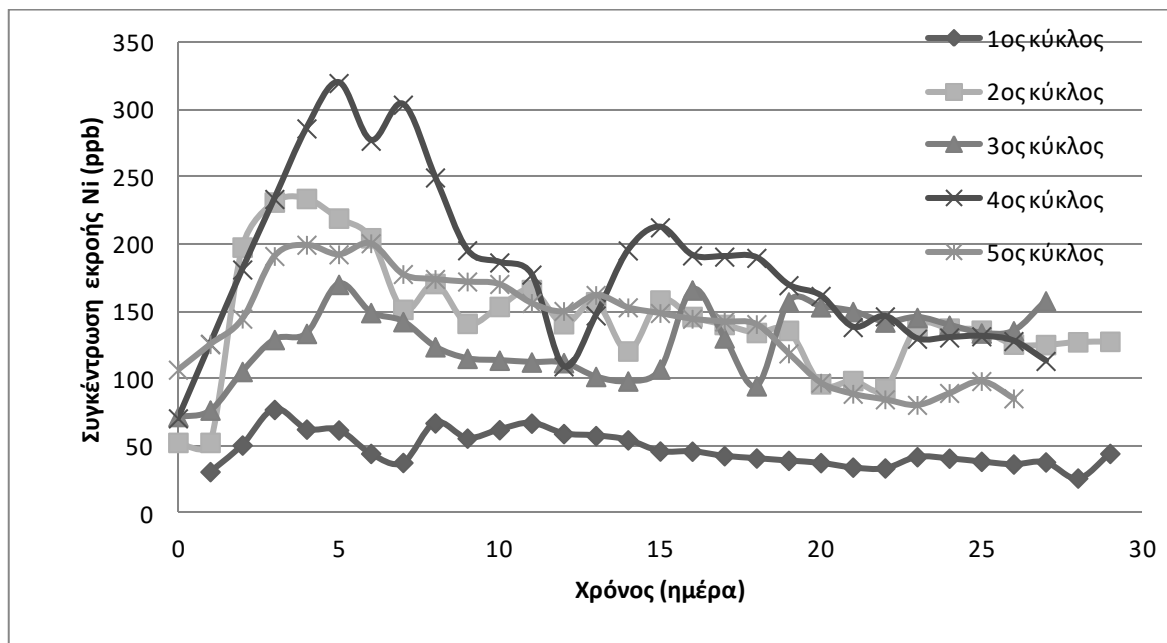


Διάγραμμα 13. Συγκέντρωση Zn στην εισροή όλων των πειραματικών κύκλων για *H. portulacoides*

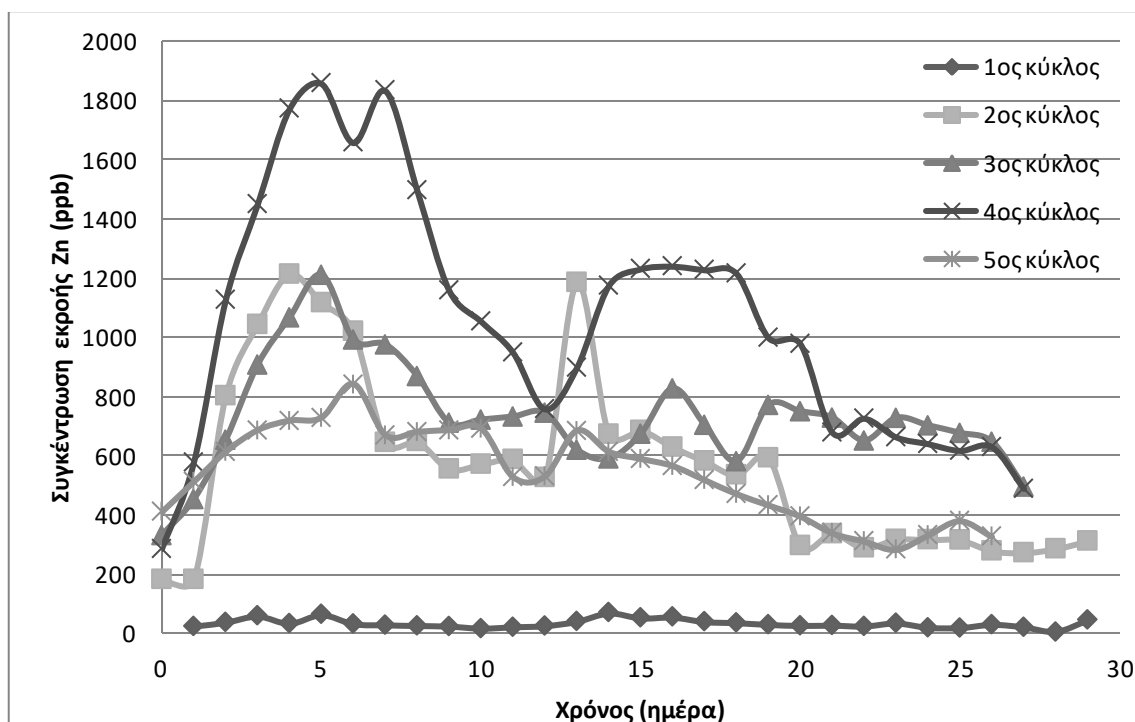


Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση Cd στην εισροή όλων των πειραματικών κύκλων για *H. portulacoides*

Παρατηρώντας το διάγραμμα 12, οι αρχικές συγκεντρώσεις του Ni κυμαίνονται από 400-755,28 ppb στις οποίες πραγματοποιείται μείωση περίπου 81%. Αντίστοιχα, το ποσοστό για την μείωση του Zn ανέρχεται γύρω στο 93%, με αρχικές συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 4000-6822,93 ppb. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του Cd είναι από 20-31,59, με ποσοστό μείωσης 100% των συγκεντρώσεων αυτών όπως έχει ήδη αναφερθεί.



Διάγραμμα 15. Συγκέντρωση Ni εκροής για όλους τους πειραματικούς κύκλους για *H. portulacoides*



Διάγραμμα 16. Συγκέντρωση Zn εκροής για όλους τους πειραματικούς κύκλους για *H. portulacoides*

Με βάση το διαγράμμα 15, παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις νικελίου και στους 5 πειραματικούς κύκλους καταλήγουμε στο ότι και οι αναλύσεις της εκροής είναι παρόμοιες μετά τις 20 μέρες καθώς και κάτω από τα όρια επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων. Το ίδιο συμβαίνει και για το μέταλλο του ψευδαργύρου. Όπως έχει ειπωθεί ξανά οι αναλύσεις εκροής του καδμίου δεν ανιχνεύονταν από το όργανο καθ' όλη την διάρκεια του κύκλου. Στο παράρτημα αποτελεσμάτων υπάρχουν αναλυτικά όλες οι μετρήσεις και των τριών μετάλλων από όλους τους πειραματικούς κύκλους και για την περίπτωση του φυτού *H. portulacoides*.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το εύρος των pH και ORP (mV) στην εισροή και στην εκροή του υδροβιότοπου για κάθε κύκλο ξεχωριστά.

	1 ^{ος} κύκλος		2 ^{ος} κύκλος		3 ^{ος} κύκλος		4 ^{ος} κύκλος		5 ^{ος} κύκλος	
Εισροή	pH	ORP	pH	ORP	pH	ORP	pH	ORP	pH	ORP
Max	8,18	200	8,09	219	7,94	206	8,26	204	8,20	194
Min	7,25	152	7,44	155	7,46	161	7,44	148	7,29	164
Εκροή										
Max	7,88	212	7,84	202	7,76	190	7,94	197	8,10	204
Min	7,3	145	7,22	163	7,38	151	7,07	152	7,37	159

Και στον υδροβιότοπο του *H. portulacoides*, οι τιμές pH στην έξοδο μειώνονται 0,1-0,2 σε σύγκριση με τις τιμές εισρέοντος σε όλους τους κύκλους, λόγω έκκρισης οργανικών οξέων από τις ρίζες, όπως και στην περίπτωση του *J. acutus*. Τέλος και εδώ οι τιμές του ORP παραμένουν σταθερές σε εισροή και εκροή.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι αναλύσεις που έγιναν για το νερό βρύσης που συμπληρώναμε στην αρχή κάθε νέου κύκλου στο σύστημα.

Νερό βρύσης (ppb)					
	1 ^{ος} κύκλος	2 ^{ος} κύκλος	3 ^{ος} κύκλος	4 ^{ος} κύκλος	5 ^{ος} κύκλος
Ni	0,40	2,45	0	0	0
Zn	251,79	437,87	250,42	256,01	177,29
Cd	0	0	0	0	0

3.2.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cd, Ni και Zn στον φυτικό ιστό

Για τα ποσοστά πρόσληψης μετάλλων από το *H. portulacoides* και τον προσδιορισμό της κατανομής του κάθε μετάλλου εντός των φυτών ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία. Οι μετρήσεις του συνολικού ξηρού βάρους των ριζών και των φύλλων ελήφθησαν στο τέλος της πειραματικής περιόδου, και αντιστοιχούν σε 41 g και 47,6 g.

▪ Κάδμιο

Όπως συνέβη και στο φυτό *J. acutus*, στις αναλύσεις των δειγμάτων φυτικού ιστού σε όλα τα δείγματα το κάδμιο δεν μετρήθηκε πάνω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου, ούτε στα δείγματα μετά τον 3^ο πειραματικό κύκλο ούτε σε αυτά μετά τον τελευταίο κύκλο. Η συνολική

ποσότητα Cd που προσθέσαμε και στους 6 κύκλους ήταν 7,96 mg, η οποία απομακρύνθηκε από το σύστημα.

▪ Νικέλιο

Οι συγκεντρώσεις του Ni στα υπέργεια τμήματα και στις ρίζες των φυτών του τεχνητού υγροβιότοπου *H. portulacoides*, στην μέτρηση μετά τον 3^ο πειραματικό κύκλο και μετά τον 6^ο κύκλο, φαίνονται κατά μέσο όρο σε µg Ni/ g ξηρού βάρους του φυτού στον παρακάτω πίνακα. Από τα αποτελέσματα για το *H. portulacoides* όσον αφορά το νικέλιο, φαίνεται πως το φυτό συγκεντρώνει μεγαλύτερες ποσότητες Ni στις ρίζες του σε σχέση με το υπέργειο τμήμα.

<i>Halimione portulacoides</i> L.		
Ni (ppm)	Μετά τον 3ο κύκλο	Μετά τον 6ο κύκλο
Φύλλα	13,35	14,63
Ρίζες	57,84	147,21

Στην συνέχεια υπολογίσαμε την συνολική συσσώρευση στις ρίζες στο τέλος του πειράματος που ισούται με 6,04 mg, καθώς και στα φύλλα που είχαμε 0,7mg. Στους 6 κύκλους προσθέσαμε στο σύστημα 180 mg Ni, άρα υπολογίζουμε ότι το ποσοστό συσσώρευσης από το φυτό ισούται με 4%.

▪ Ψευδάργυρος

Όσον αφορά τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του Zn στα υπέργεια τμήματα και στις ρίζες των φυτών του τεχνητού υγροβιότοπου *H. portulacoides*, παρουσιάζονται κατά μέσο όρο σε µg Zn/ g ξηρού βάρους του φυτού στον παρακάτω πίνακα.

<i>Halimione portulacoides</i> L.		
Zn (ppm)	Μετά τον 3ο κύκλο	Μετά τον 6ο κύκλο
Φύλλα	441,78	550,71
Ρίζες	665,74	1993,94

Αρχικά, υπολογίζουμε ότι η συνολική συσσώρευση στα φύλλα είναι 26,21 mg ενώ στην ρίζα 81,75 mg. Εφόσον είχαμε προσθέσει στο σύστημα 1557,53 mg Zn, υπολογίσαμε ότι το 7% συσσωρεύτηκε στον φυτικό ιστό.

3.2.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Από τα πειράματα όπου έλαβαν χώρα εξάγεται πρωταρχικά το συμπέρασμα ότι τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα του *H. portulacoides*, έδειξαν ότι είναι και αυτό ικανό να απομακρύνει τα μέταλλα Cd, Ni και Zn σε ποσοστά 100%, 81% και 93% αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τους δύο αυτούς τεχνητούς υγροβιότοπους βλέπουμε ότι έχουν ίδια ποσοστά απομάκρυνσης και για τα τρία μέταλλα.

Παρατηρώντας επίσης τα ποσοστά απομάκρυνσης των αρχικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων από τους φυτικούς ιστούς, είναι αρκετά μικρά 3,7% για το Ni και σχεδόν 7% για το Zn, και συγκριτικά με το *J. acutus*. Επίσης, οι συνολικές συσσωρεύσεις των δύο αυτών μετάλλων στο φυτό είναι μικρότερες από του *J. acutus*, καθώς το *H. portulacoides* είχε μικρότερη μάζα. Παρόλα αυτά, το *H. portulacoides* εμφάνισε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Zn και Ni και στο υπέργειο μέρος και στις ρίζες από αυτές του *J. acutus*. Και εδώ παρατηρήσαμε ότι δεν έλαβε χώρα προσρόφηση του Cd πάνω στις ρίζες αλλά και συσώρευσης του στο υπέργειο μέρος εφόσον οι μετρήσεις ήταν μηδενικές, οπότε δεν μπορούν να εξαχθούν βάσιμα συμπεράσματα.

Μελέτες για το είδος αυτό έχουν δείξει ότι έχει αλατώδεις κύστες στα φύλλα του από τις οποίες παρατηρήθηκε ότι εκκρίνει κάδμιο (Γαλανάκη, 2011). Η μελέτη αυτή είχε ως βάση τις παρατηρήσεις άλλων ερευνητών που μελέτησαν διαφορετικά φυτά του ίδιου γένους και παρατήρησαν επίσης ότι λαμβάνει χώρα έκκριση μετάλλων, όπως Cd, Zn, Se, B, Mo, Cu, Pb από τα φύλλα τους (Lutts et al. 2004, Reboresda & Caçador 2007, Lefèvre et al. 2009, Manousaki & Kalogerakis 2010). Αυτό καθιστά υποψήφιο αυτό το είδος για χρήση σε εφαρμογές της φυτοέκκρισης, μίας εναλλακτικής τεχνικής φυτοεξυγίανσης που έχει προταθεί πρόσφατα από άλλους ερευνητές (Kadukova et al. 2008, Manousaki et al. 2008). Γεγονός που μπορεί να επιβεβαιώνει ότι οι αναλύσεις καδμίου στον φυτικό ιστό ήταν μηδενικές.

Μερικά από τα βαρέα μέταλλα (Fe, Cu και Zn) είναι απαραίτητα για τα φυτά (Wintz et al., 2002). Το νικέλιο έχει αναγνωριστεί ως ένα άλλο βασικό ιχνοστοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς (Nagajyoti, 2010). Οπότε ίσως είναι ένας λόγος που οι συγκεντρώσεις των Ni και Zn στους φυτικούς ιστούς αυξήθηκαν τόσο στο *H. portulacoides*, όσο και στο *J. acutus*, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του 3ου και του τελευταίου κύκλου, χωρίς να παρατηρηθεί καμία ένδειξη τοξικότητας ή αρνητικής επίπτωσης στη λειτουργία των φυτών.

Ελέγχοντας το ισοζύγιο παρατηρούμε ότι ποσότητες των μετάλλων έχουν υποστεί κάποιον από τους υπόλοιπους μηχανισμούς των υδροβιότοπων πέραν της φυτοαπορρόφησης. Σε έρευνα του Khan (2009), παρατηρείται ότι το ισοζύγιο μάζας δείχνει ότι μέταλλα που παραμένουν στον υδροβιότοπο αποθηκεύονται κυρίως στα ιζήματα και στα υδρόφυτα του CW. Αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό που επίσης παρατηρήθηκε από προηγούμενους ερευνητές (Mays and Edwards, 2001; Hadad et al., 2006). Οπότε οι ποσότητες των μετάλλων που μας απομένουν από το ισοζύγιο μάζας, θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι ακολουθούν άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης και ένας από αυτούς θα μπορούσε να είναι και η κατακρήμνιση των μετάλλων. Βέβαια, ελέγχοντας τις μετρήσεις του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής, βλέπουμε ότι δεν υπήρχε σημαντική μεταβολή τους. Το pH αυτό δεν αποτελεί ευνοϊκές συνθήκες για καταβύθιση, ενώ η μέτρηση του ORP δεν μας δίνει κάποιο άξιο αποτέλεσμα. Αναφορικά με τον μηχανισμό της προσρόφησης μετάλλων, το υλικό που χρησιμοποιήσαμε, δηλαδή το χαλίκι, θεωρείται ότι έχει μικρότερη ικανότητα προσρόφησης από το άλλα υλικά (άμμος, χώμα). Οπότε εάν ποσότητα μετάλλων προσροφήθηκε από το χαλίκι θα έπρεπε να είναι μικρή. Αντίστοιχα, όπως αναφέρθηκε στην θεωρία του μηχανισμού της ιοντοανταλλαγής, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το κάδμιο συνήθως προσροφούνται ελαφρά (Alloway, 1990). Επιπλέον στοιχεία για το κάδμιο αναφέρουν ότι απομακρύνεται κυρίως με χημική καθίζηση και ιοντοανταλλαγή (Wesley, 2000).

Τέλος, θα έπρεπε να ληφθούν περαιτέρω μετρήσεις, ώστε να διερευνηθούν λεπτομερώς οι μηχανισμοί που συνέβαλαν στην μείωση των βαρέων μετάλλων, οπότε καταλήγουμε ότι υπάρχει

στο σύστημα μια αλληλεπίδραση των διαδικασιών της κατακρήμνισης, της προσρόφησης, της ιοντοανταλλαγής και της φυτοαπορρόφησης, οι οποίες εξαρτώνται η μία από την άλλη.

Αν ληφθούν όλα αυτά υπόψη και το *H. portulacoides* είναι ανθεκτικό στις συγκεντρώσεις των Cd, Ni και Zn που προσθέσαμε. Τέλος, είναι ένα είδος που δεν απαιτεί ιδιαίτερες καλλιεργητικές τεχνικές, είναι πολυετές, παρουσιάζει ευρεία κατανομή σε διαφορετικά κλίματα και μπορεί να αναπαραχθεί εύκολα με ριζοβολία, άρα φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο φυτό για τις εφαρμογές της φυτοαποκατάστασης των υδάτων από τα μέταλλα Ni, Zn και Cd.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Η μελέτη έχει διεξαχθεί σε δύο τεχνητούς υδροβιότοπου δύο διαφορετικών αλόφυτων (*J. acutus* και *H. portulacoides*). Η μελέτη είχε ως στόχο να προσδιορίσει την ικανότητα απομάκρυνσης μετάλλων Ni, Zn και Cd των δύο αυτών φυτών από το ρυπασμένο νερό. Αυτά τα φυτά επιλέχθηκαν σύμφωνα με την ικανότητά τους να αντέχουν στα μέταλλα, καθώς και για την φυσική ύπαρξη στη χλωρίδα της περιοχής.

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι και τα δύο αυτά φυτά κατάφεραν ολική απομάκρυνση όσον αφορά το Cd, η οποία πραγματοποιήθηκε μέσα στις πρώτες μέρες ανακυκλοφορίας του ρυπασμένου νερού στους δύο τεχνητούς υδροβιότοπους. Επιπρόσθετα, τα μέταλλα Ni και Zn επίσης είχαν μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης πάνω από 85% κατά μέσο όρο από τα δύο αλόφυτα. Συγκεκριμένα, το *J. acutus* ήταν πιο αποτελεσματικό στην απομάκρυνση από το *H. portulacoides* για το νικέλιο, ενώ το δεύτερο φυτό αποδείχθηκε ελάχιστα καλύτερο στην απομάκρυνση ψευδαργύρου συγκριτικά με το *J. acutus*. Ως εκ τούτου, η συμβολή και των δύο αλόφυτων στα συστήματα ήταν ουσιαστική και να χαρακτηρίζονται ως δύο ιδανικοί υποψήφιοι για συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με μίγμα μετάλλων.

Παρόλα αυτά, αν επιθυμούσαμε να επιλέξουμε κάποιον από τους δύο τεχνητούς υδροβιότοπους για την επεξεργασία υδάτων ρυπασμένα από τα παραπάνω μέταλλα, δεν θα μπορούσαμε να καταλήξουμε ξεκάθαρα σε κάποιο συγκεκριμένο είδος φυτού, αλλά η επιλογή θα γινόταν με βάση ποιο ρύπο επιθυμούμε να απομακρύνουμε στο μέγιστο δυνατό βαθμό.

Αναφορικά με τον ρύπο αυτό, είναι δυνατή η διάθεση του λύματος σε υδατικούς αποδέκτες των εκροών των παραπάνω δεξαμενών, καθώς οι αναλύσεις των υδατικών δειγμάτων στο τέλος των πειραματικών κύκλων ήταν πολύ χαμηλότερες από τα επιτρεπόμενα όρια με βάση την ΚΥΑ 354Α/ 8- 3-2011 για την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων.

Τυχόν συμπτώματα τοξικότητας δεν παρατηρήθηκαν οπτικά στα φυτά κατά την διάρκεια του πειράματος από τις καταπονήσεις των μετάλλων. Αν ληφθούν υπόψη όλα τα χαρακτηριστικά των φυτών που μελετήθηκαν μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το κάδμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος, για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα του πειράματος και στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, δεν είχαν δυσμενείς επιπτώσεις στη λειτουργία των φυτών.

Κατά συνέπεια, η αντοχή στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και από τα δύο φυτά που αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα αυτά, σε συνδυασμό με την ικανότητά τους να εγκατασταθούν σε ξηρό κλίμα, ιδιαίτερα στη μεσογειακή ζώνη, αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι τα είδη αυτά είναι κατάλληλα για φυτοεξυγίανση σε συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων με αστικά και βιομηχανικά λύματα.

Σίγουρα όμως προτείνεται να ελεγχθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων και για περισσότερους πειραματικούς κύκλους, ώστε να εξαχθούν πιο ασφαλή και αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με την ανθεκτικότητα των δύο αυτών φυτών και για την αποτελεσματικότητα των δύο τεχνητών υδροβιότοπων.

Βιβλιογραφία

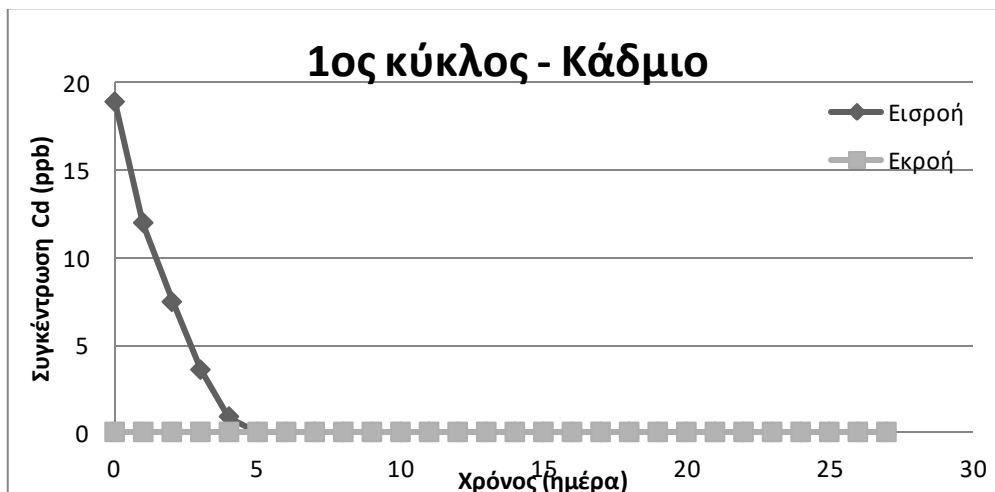
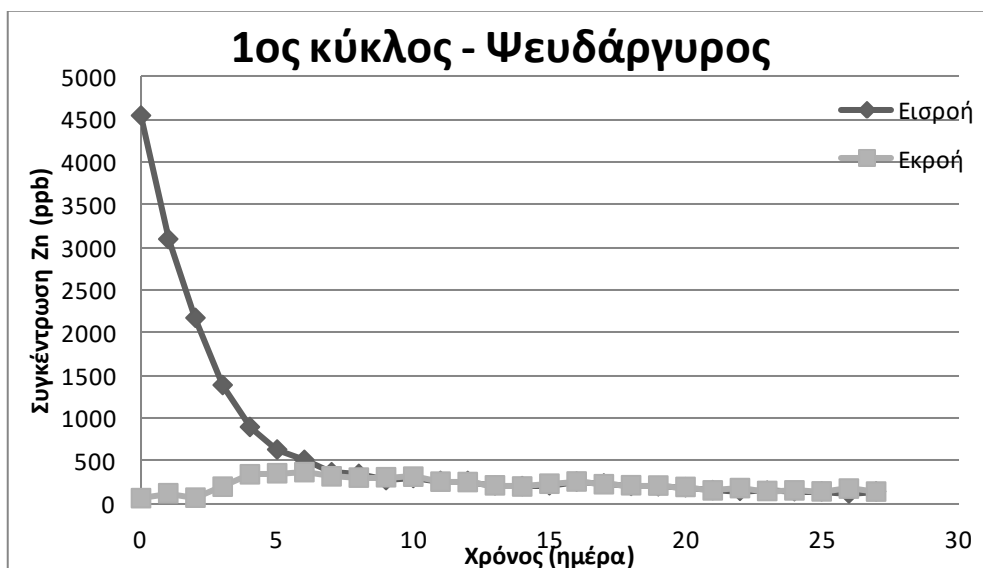
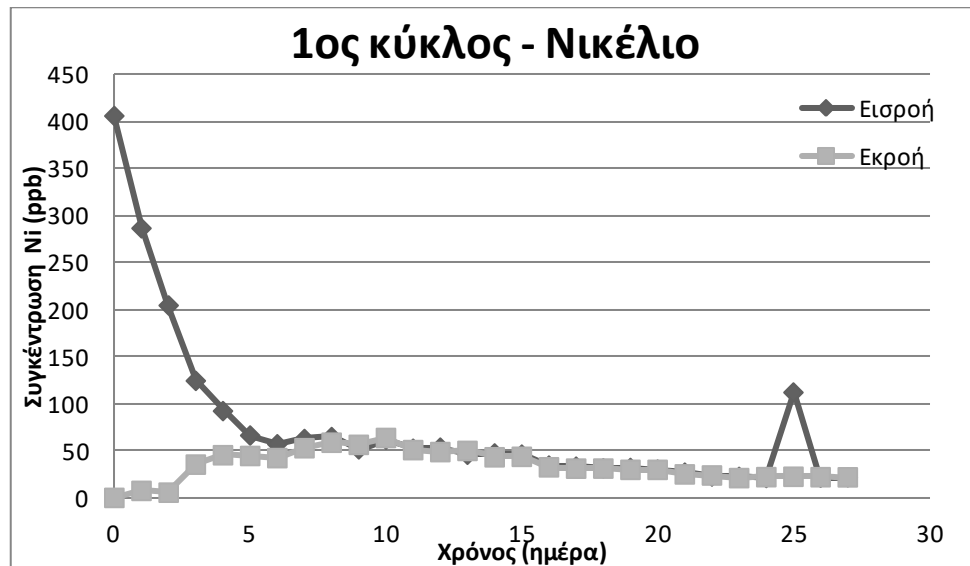
1. Alloway, B.J., 1990. The Origin of Heavy Metals in Soils. In: Heavy Metals in Soils, Alloway, B.J. (Ed.). Blackie, Glasgow and London, pp: 29-39.
2. Bragato, C., Brix, H., Malagoli, M., 2006. Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed.
3. Chen, M., Tang, Y., Li, X., and Yu, Z., 2009. Study on the heavy metals removal efficiencies of constructed wetlands with different substrates, J. Water Resource and Protection, 1, 1-57.
4. Christofilopoulos, S., Syranidou, E., Gkavrou, G., Manousaki, E., Kalogerakis, N., 2016. The role of halophyte *Juncus acutus* L. in the remediation of mixed contamination in a hydroponic greenhouse experiment, Society of Chemical Industry, 91: 1665-1674.
5. Dimitroula, H., Syranidou, E., Manousaki, E., Nikolaidis, N., Karatzas, G., and Kalogerakis, N., 2015. Mitigation measures for chromium-VI contaminated groundwater - the role of endophytic bacteria in rhizofiltration, J Hazard Mater, 281:114-20.
6. Khan, S., Ahmad, I., Shah, M.T., Rehman, S., Khaliq, A., 2009. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater.
7. Manousaki, E., Kadukova, J., Papadantonakis, N., Kalogerakis, N., 2008. Phytoextraction and phytoexcretion of Cd by the leaves of *Tamarix smymensis* growing on contaminated non-saline and saline soils, Environmental Research 106.
8. Manousaki, E., Kalogerakis, N., 2010. Halophytes-an emerging trend in phytoremediation, International Journal of Phytoremediation, In Print.
9. Manousaki, E., Kalogerakis, N., 2011. Halophytes Present New Opportunities in Phytoremediation of Heavy Metals and Saline Soils, Industrial and Engineering Chemistry Research 50: 656–660
10. Mateos-Naranjo, E., Castellanos, E., and Perez-Martin, A., 2014. Zinc tolerance and accumulation in the halophytic species *Juncus acutus*, Environmental and Experimental Botany 100 114– 121.
11. Nagajyoti, P. C., Lee, K. D. and Sreekanth, T. V. M., 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants, a review, 8: 199-216.
12. Qasaimeh, A., Alsharie, H., Masoud, T., 2015. A review on constructed wetlands components and heavy metal removal from wastewater.
13. Scholz, M. and Lee B., 2005. Constructed wetlands: a review, International Journal of Environmental Studies, 62:4, 421-447.
14. Sheoran, A.S. and Sheoran, V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review.
15. Stottmeister, U., Buddhawong, S., Kusch, P., Wiessner, A., Mattusch, J., 2006. Constructed wetlands and their performance for treatment of water contaminated with arsenic and heavy metals.
16. Syranidou, E., Christofilopoulos, S., Gkavrou, G., Thijs, S., Weyens, N., Vangronsveld, J., Kalogerakis, N., 2016. Exploitation of endophytic bacteria to enhance the phytoremediation potential of the wetland helophyte *Juncus acutus*.
17. Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P.F., Haberl, R., Perfler, R., Laber, J., 1998. Removal mechanisms and types of constructed wetlands.

18. Βαρκάς Α., 2007. Κατασκευή και λειτουργία συστημάτων τεχνητών υδροβιότοπων κατακόρυφης ροής πιλοτικής κλίμακας για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων, μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μητυλίνη.
19. Γαλανάκη Κ., 2011. Φυτοεξυγίανση εδάφους από Cd και Pb με τα αλόφυτα: *Halimione portulacoides* (L.) Aellen, *Tamarix parviflora* (DC) και *Limoniastrum monopetalum* (L.) Boiss, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
20. Δεινάκη Ε., 2010. Φυτοεξυγίανση ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο.
21. Ζαμπετάκης Λ., 2000. Αποκατάσταση εδαφών δια της μεθόδου της φυτοεξυγίανσης, Παρουσίαση μαθηματικού μοντέλου για την πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
22. Καλογεράκη Β., 2012. Πιλοτική μονάδα φυτοεξυγίανσης υπογείων υδάτων με υδροχαρή φυτά, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
23. Καλογεράκης Ν., 2013. Βιολογικές μέθοδοι εξυγίανσης περιβάλλοντος, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
24. Κουρουτού Π., Κάλης Σ., Χατζηχρήστου Κ., Λίνου Α., 2012. Επίδραση της επαγγελματικής έκθεσης σε βαρέα μέταλλα στην νοσηρότητα και στην θνησιμότητα, Αρχεία Ελληνικής Ιατρικής 29(1):70-76.
25. Μανουσάκη Ε., 2008. Χαρακτηρισμός της ικανότητας μεσογειακών φυτών για απομάκρυνση Pb και Cd από ρυπασμένα εδάφη, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
26. Μπαρώτα Τ., 2015. Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη χρήσει εδαφικής πλύσης με τρυγικό οξύ, Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
27. Μπλάνας Γ., 2013. Φυτοεξυγίανση με το αλόφυτο *Limonium cornarianum* ρυπασμένων εδαφών με κάδμιο (Cd), Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
28. Παπαδημητρίου Λ., 2012. Φυτοσυσσώρευση καδμίου από το αλόφυτο *Limoniastrum Monopetalum*, Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
29. Παπαθεοδοσίου Θ., 2008. Έλεγχος της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας στην απομάκρυνση καδμίου, νικελίου και ψευδαργύρου από ρυπασμένο έδαφος με αναλύσεις διαδοχικών εκχυλίσεων, Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
30. Σοφινός Σ., 2016. Επεξεργασία λυμάτων υψηλής αλατότητας με υδροβιότοπους, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
31. Στεφανόπουλος Κ., 2006. Επεξεργασία πυκνών λυμάτων μέσω τεχνητού υδροβιότοπου σε ξηρά κλίματα, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
32. Τερζάκης Σ., 2009. Σύγκριση της απόδοσης εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
33. Τσιχριντζής Β.Α., 2000. Όικολογική Μηχανική και Τεχνολογία , Τόμος Ι (Διαχείριση Απορροής, Ρύπων και Φερτών) και Τόμος ΙΙ (Φυσικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Αποβλήτων - Πρόληψη Ρύπανσης), Εκδόσεις Δημοκριτείου Πανεπιστημίου Θράκης.
34. Χατάς Ι., 2013. Ριζοδιάσπαση Δισφαινόλης Α (BPA) από αλόφυτα, Πτυχιακή εργασία Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
35. <http://www.enet.gr/?i=news.el.article&id=169806>

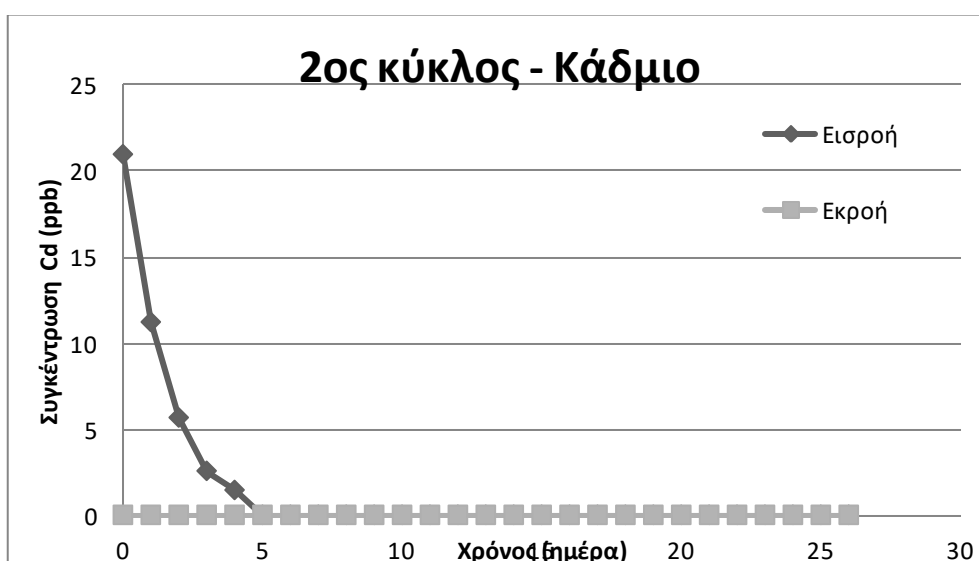
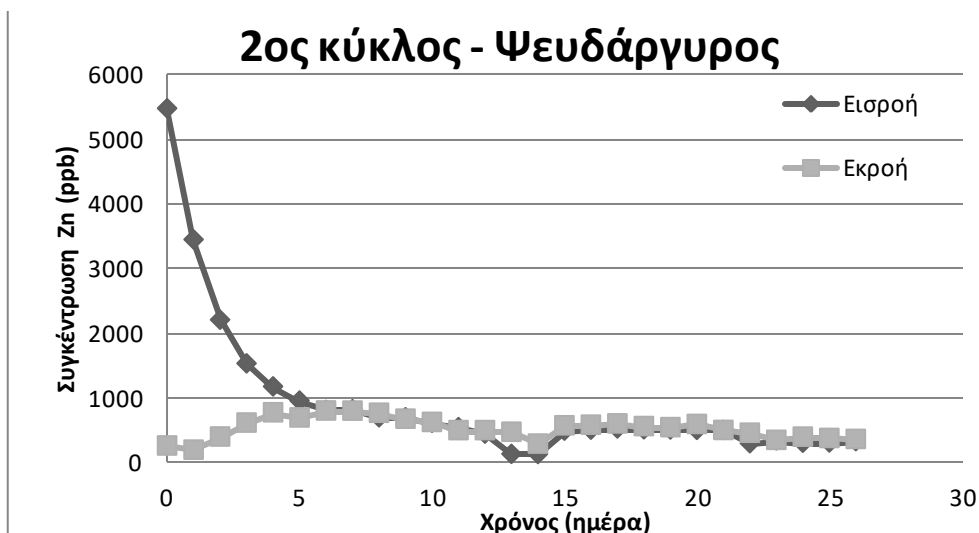
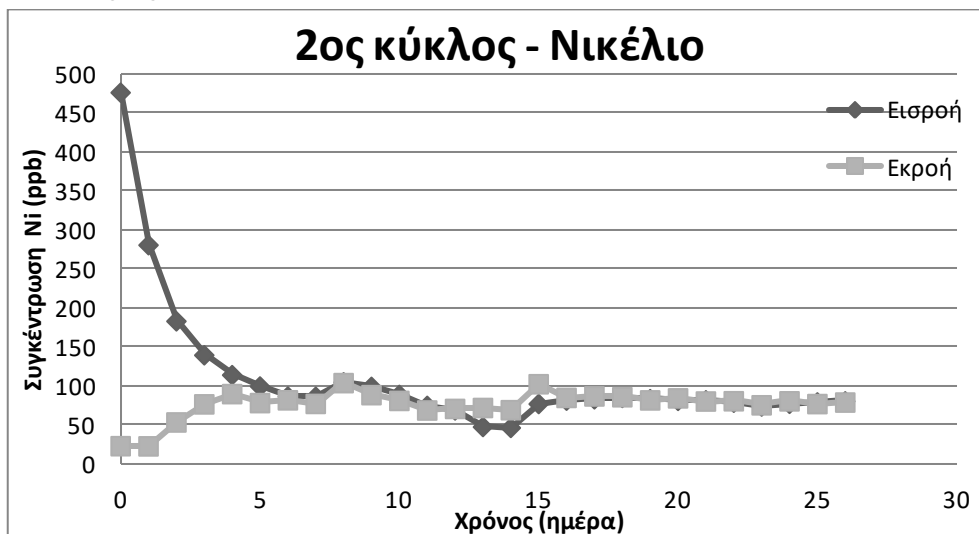
Παράρτημα Αποτελεσμάτων

Υπό εξέταση φυτό: *Juncus Acutus* L.

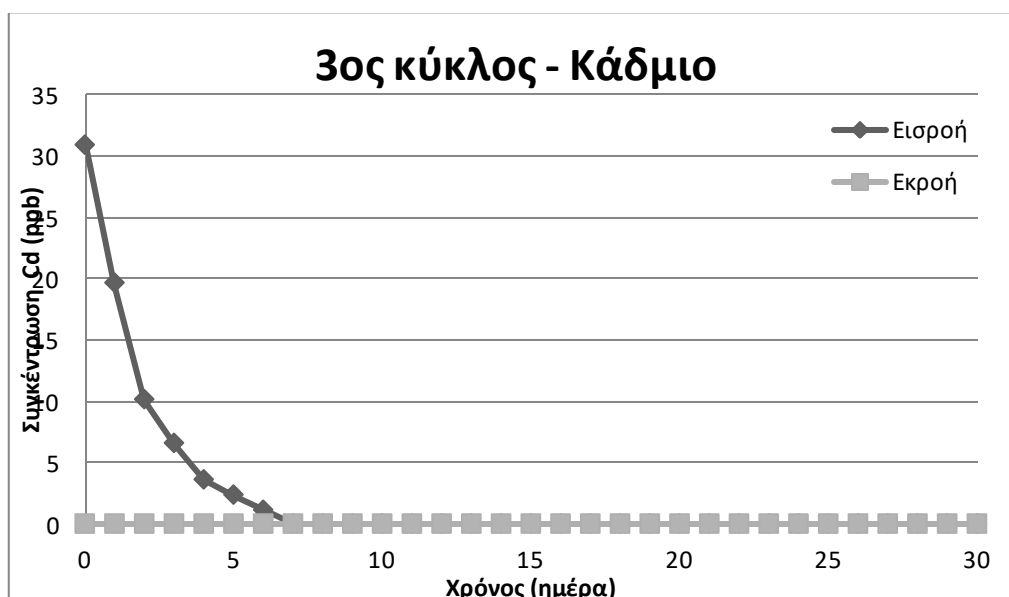
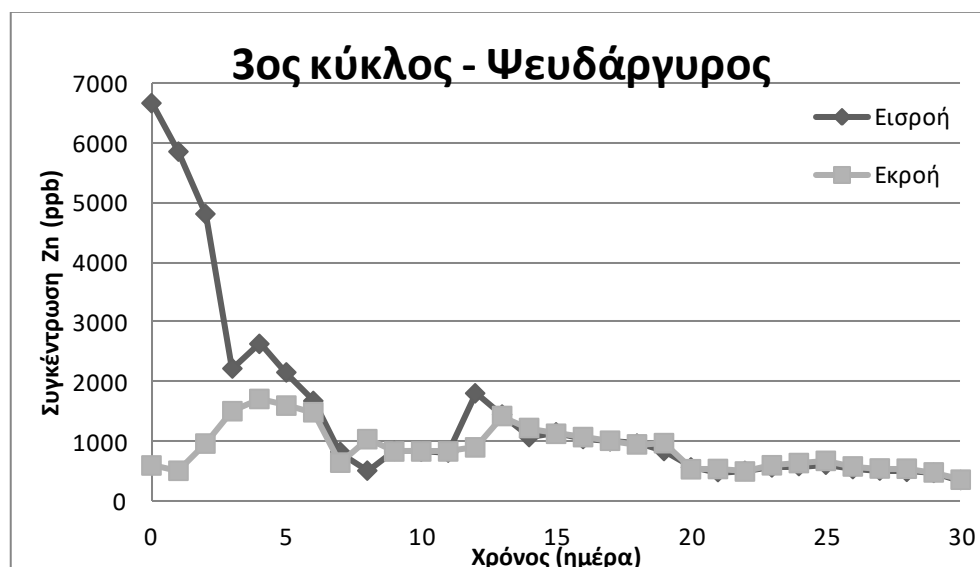
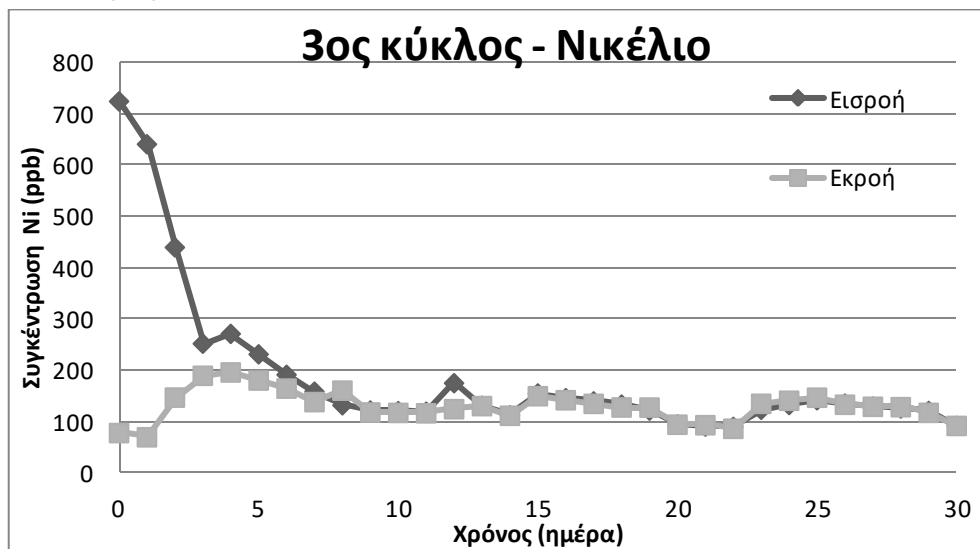
1ος πειραματικός κύκλος



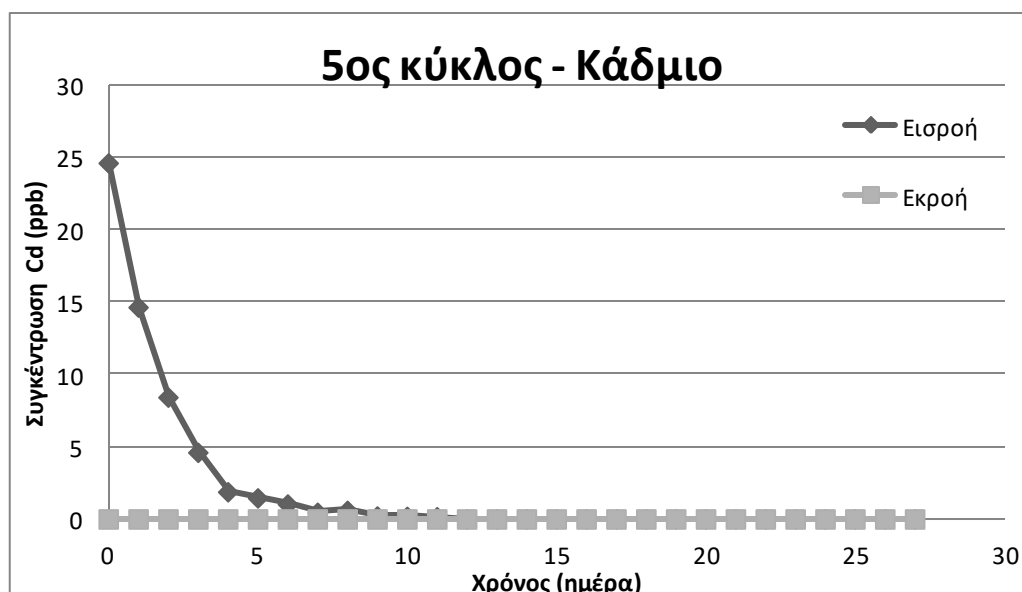
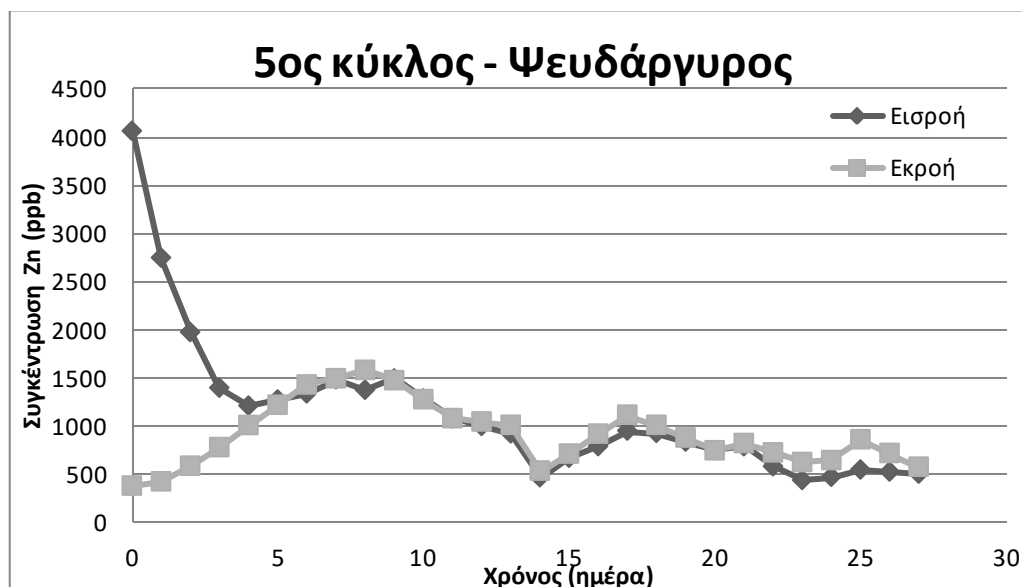
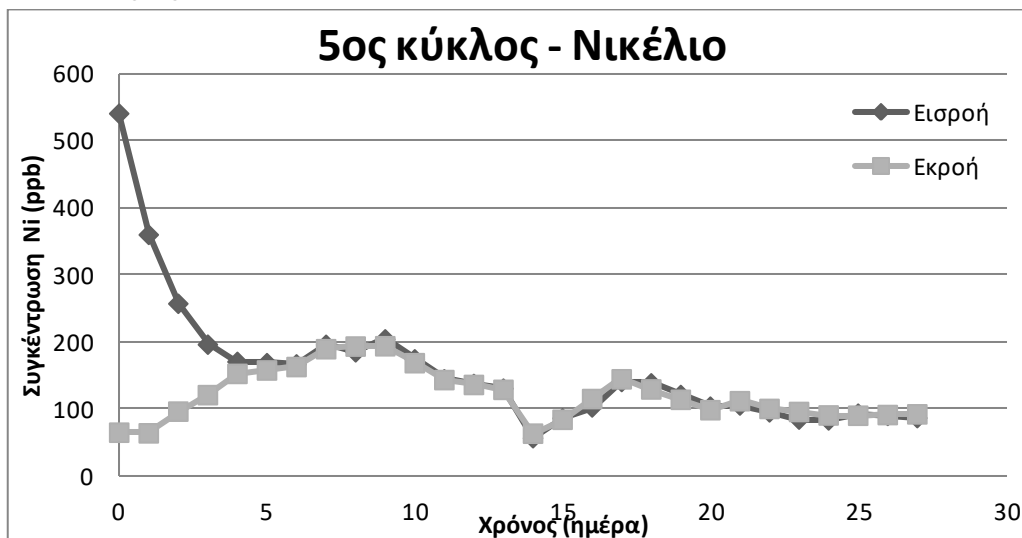
■ **2ος πειραματικός κύκλος**



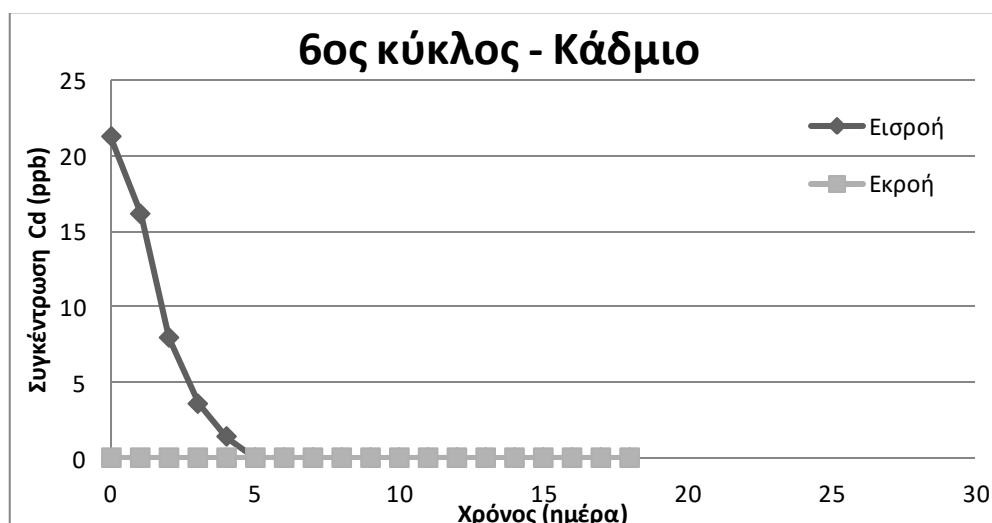
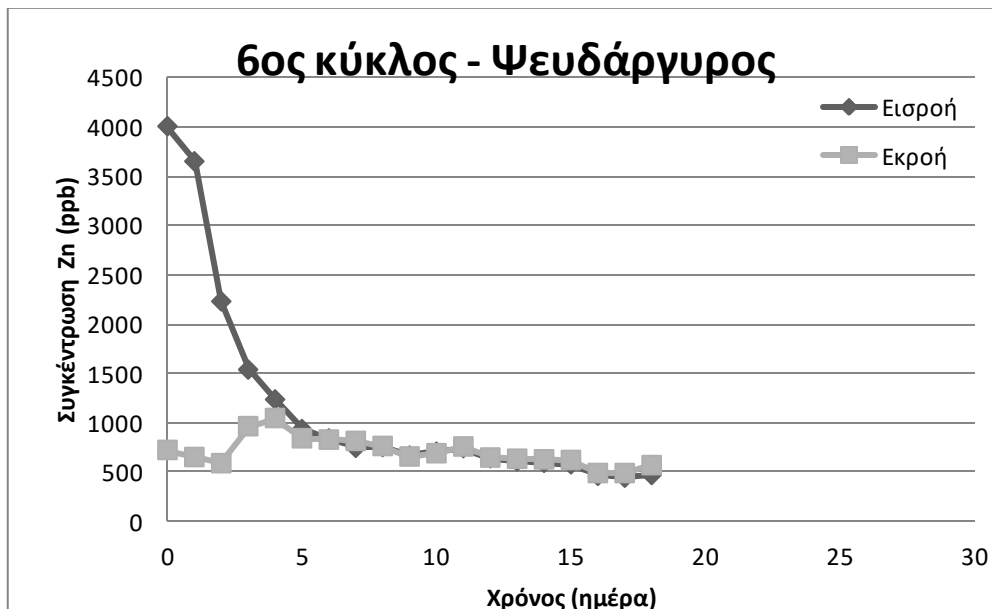
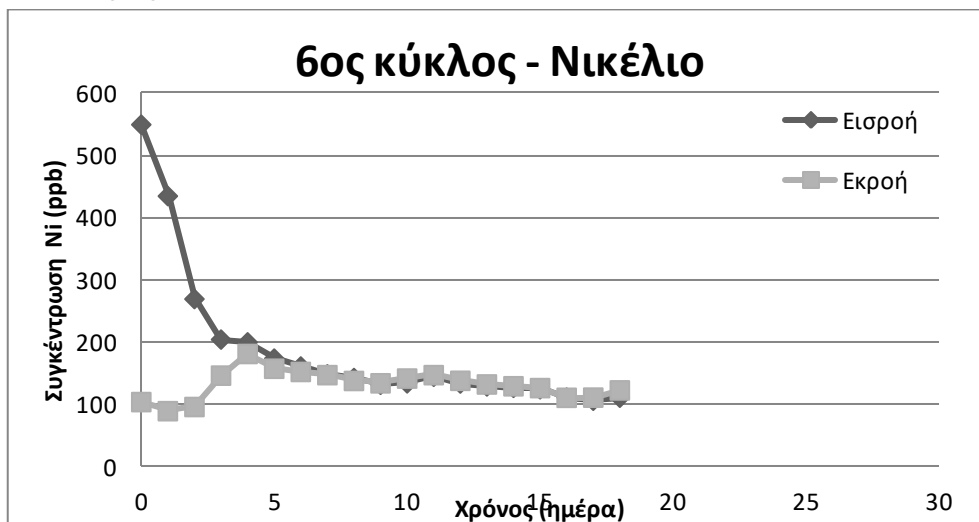
■ **3ος πειραματικός κύκλος**



■ **5ος πειραματικός κύκλος**

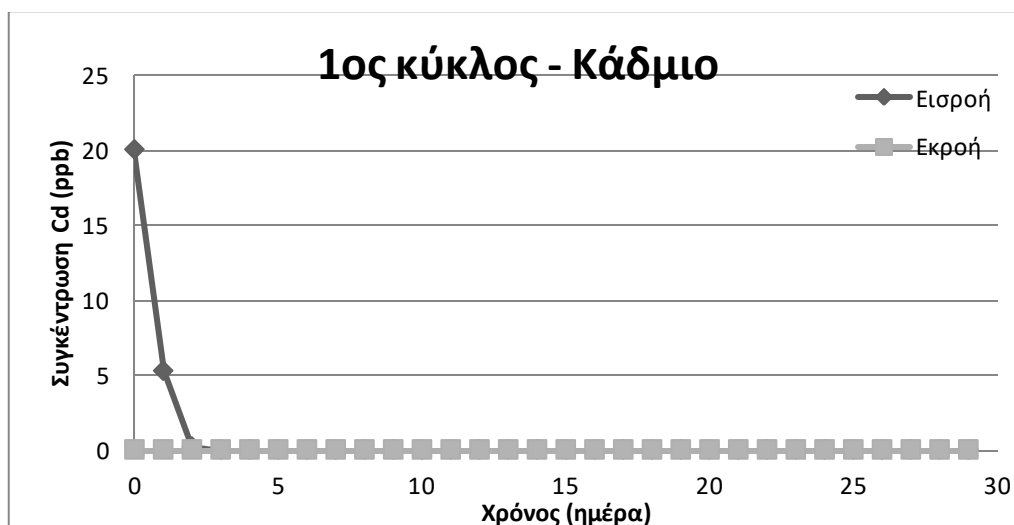
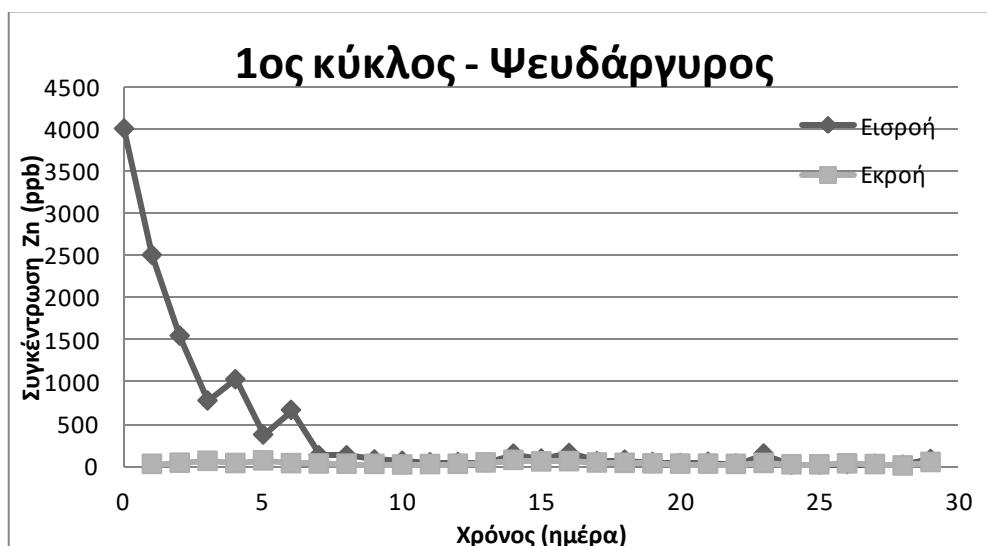
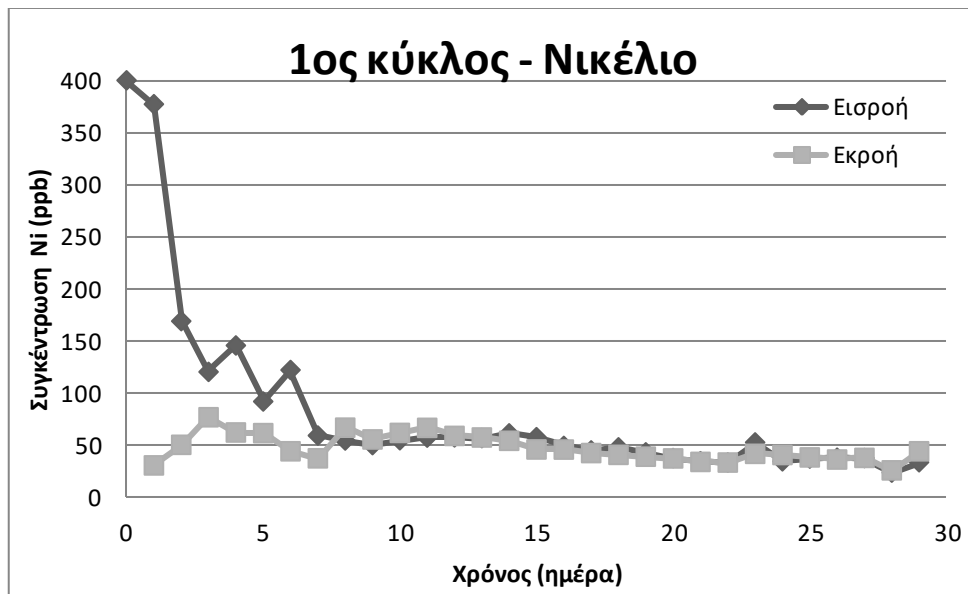


■ 6ος πειραματικός κύκλος

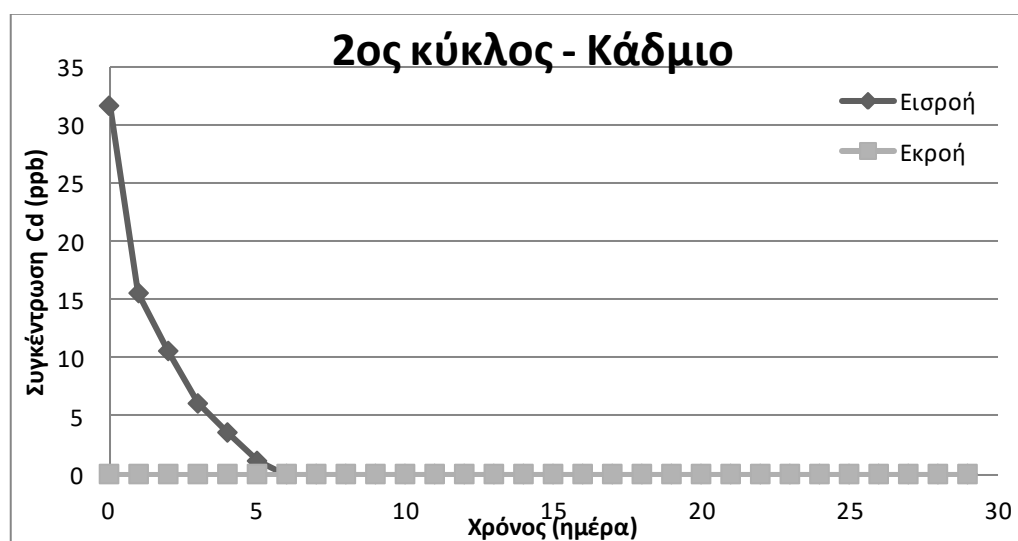
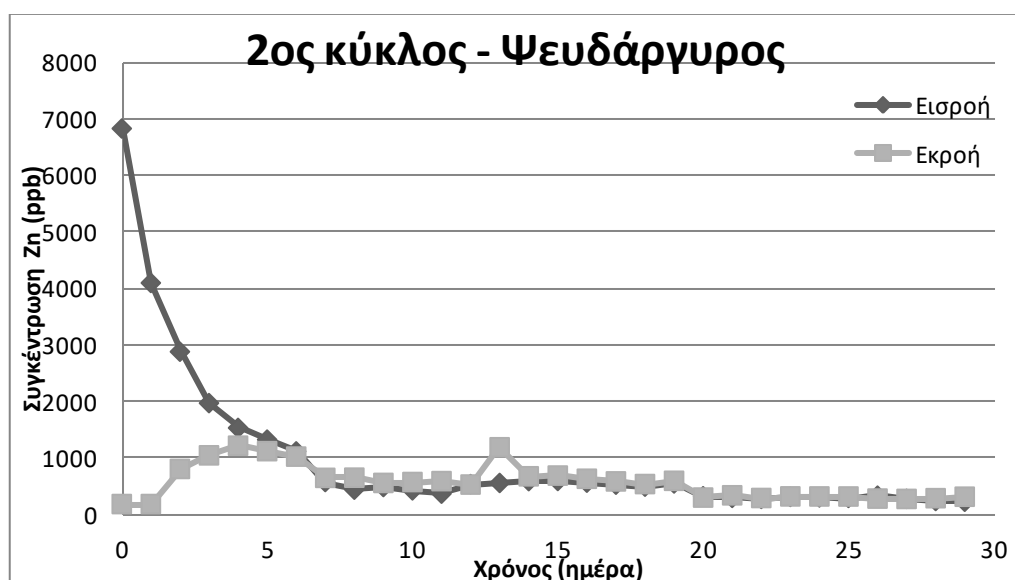
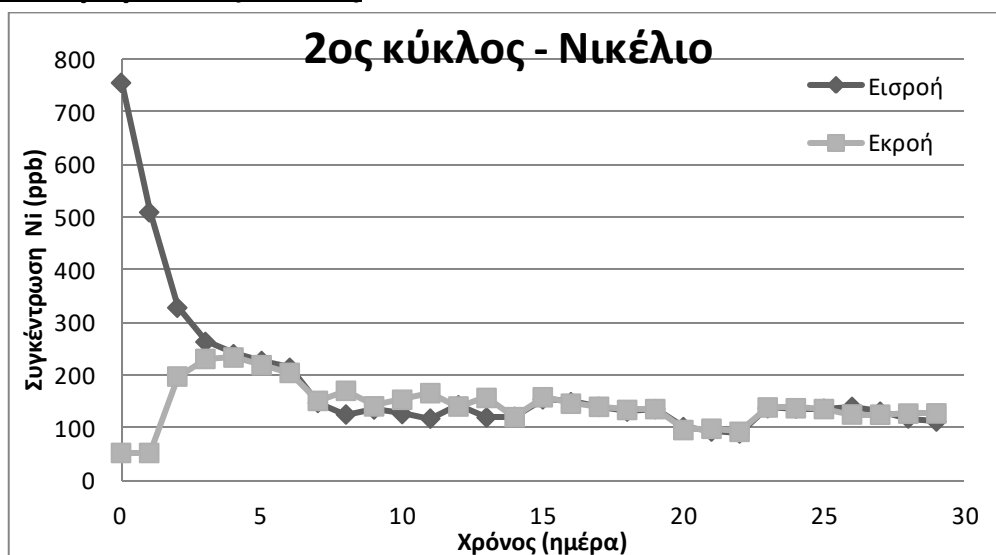


Υπό εξέταση φυτό: *Halimione portucaloides* L.

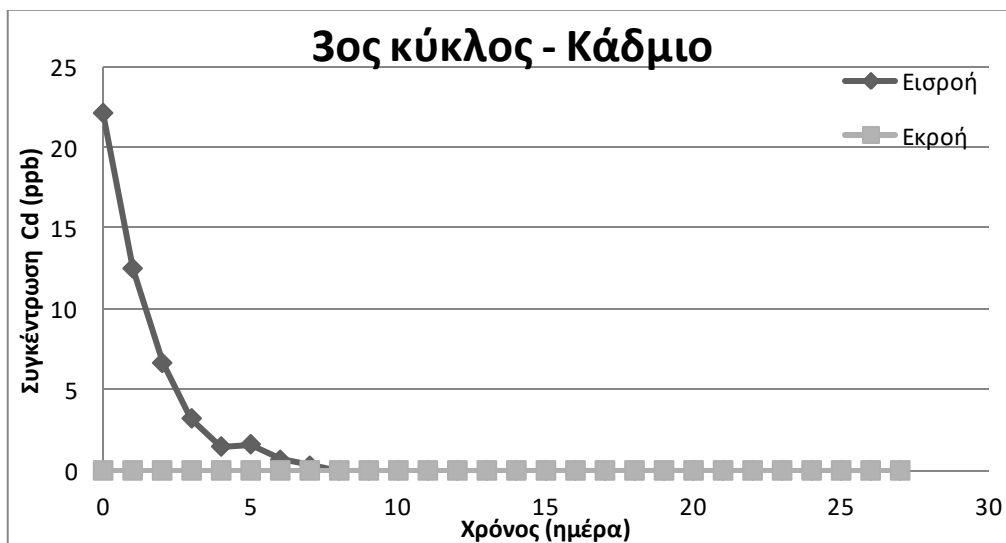
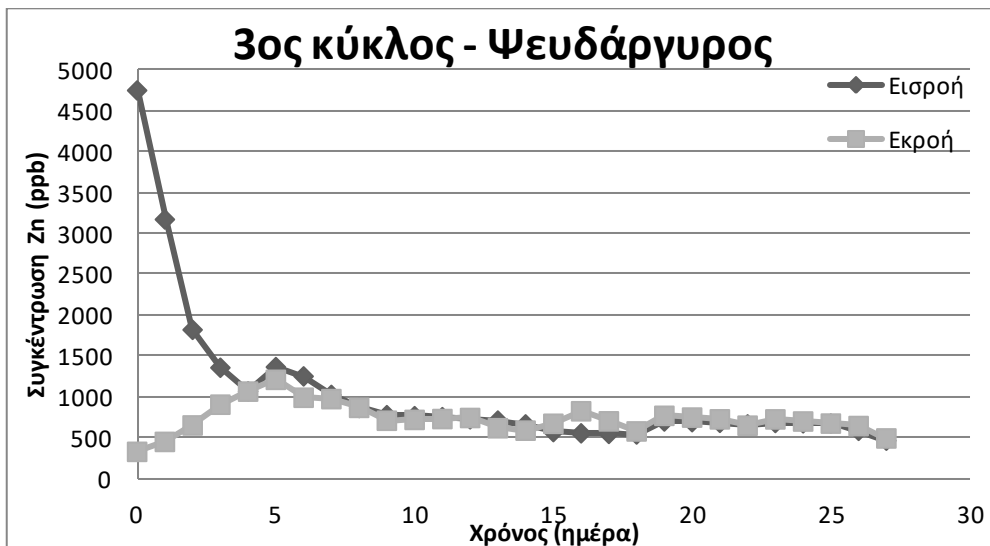
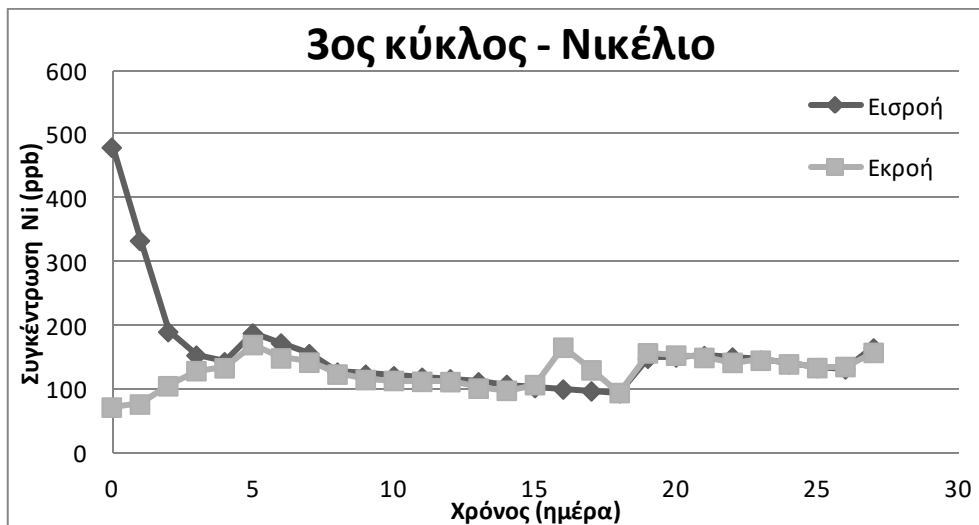
■ 1ος πειραματικός κύκλος



■ **2^{ος} πειραματικός κύκλος**



■ **3^{ος} πειραματικός κύκλος**



■ **4^{ος} πειραματικός κύκλος**

