



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Επεξεργασία αστικών λυμάτων σε τεχνητούς υγροβιότοπους του ελόφυτου *Juncus acutus*»

Ανθή Μάναλη

Εξεταστική επιτροπή:

Καθηγητής κ. Νικόλαος Καλογεράκης (Επιβλέπων)

Επίκουρος Καθηγητής κ. Νικόλαος Παρανυχιανάκης

Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

Στον μπαμπά μου, Άρη...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Καλογεράκη για την υποστήριξη, την καθοδήγηση και την συνεργασία καθ' όλο το διάστημα εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ πολύ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον επίκουρο καθηγητή κ. Νικόλαο Παρανυχιανάκη και την επίκουρη καθηγήτρια κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, που συντέλεσαν για την επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Δρ. Εύη Συρανίδου για τις καθοριστικές οδηγίες που μου προσέφερε, αλλά και για την συμπαράσταση και την εξαιρετική συνεργασία. Μεγάλο ευχαριστώ στον Σταύρο Χριστοφιλόπουλο, στην Μαργαρίτα Πετούση, στην Αριάδνη Παντίδου και στην Ελίνα Γιαντζή για τις πολύτιμες υποδείξεις τους, καθώς και σε όλους τους συνεργάτες του εργαστηρίου Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας. Ευχαριστώ θερμά τους συμφοιτητές, τους φίλους και τους δικούς μου ανθρώπους που συνέβαλαν με τον τρόπο τους σε αυτή μου την προσπάθεια μου.

Τέλος, είμαι ευγνώμων απέναντι στην μητέρα μου και στον αδερφό μου για την αμέριστη στήριξη και αγάπη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια.

Ανθή Μάναλη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων χαρακτηρίζεται ως ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της κοινωνίας, κυρίως εξαιτίας των βλαβερών συστατικών που περιέχονται σε αυτά, όπως οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (δισφαινόλη Α), αλλά και τα αντιβιοτικά (σουλφαμεθοξαζόλη). Τα τελευταία χρόνια, ολοένα και αυξάνεται το ενδιαφέρον για την επεξεργασία αστικών λυμάτων με χρήση εναλλακτικών μεθόδων, όπως η φυτοεξυγίανση, στην οποία χρησιμοποιούνται φυτά και οι συνεργαζόμενοι με αυτά μικροοργανισμοί, προκειμένου να διασπαστούν επικίνδυνες οργανικές ενώσεις. Τα ελόφυτα εφαρμόζονται ευρέως στην τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης, λόγω της ανθεκτικότητάς τους σε οργανικούς και ανόργανους ρύπους.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε η λειτουργία πιλοτικής μονάδας τεχνητού υδροβιότοπου οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής, ώστε να μελετηθεί η ικανότητα του ελόφυτου *Juncus acutus* για πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Ακόμη, ερευνήθηκε η δυνατότητα αποδόμησης αναδυσσώμενων οργανικών ρύπων και συγκεκριμένα της δισφαινόλης Α και της σουλφαμεθοξαζόλης συνδυαστικά με συνθετικό οργανικό απόβλητο. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίπτωση των ρύπων αυτών στην απομάκρυνση των παραμέτρων ποιότητας των υδάτων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το προτεινόμενο σύστημα φυτοεξυγίανσης απομακρύνει αποτελεσματικά το συνθετικό απόβλητο και βελτιώνει τις παραμέτρους ποιότητας του νερού. Επίσης, η πιλοτική μονάδα ΤΥ αποδείχθηκε αποτελεσματική στην απομάκρυνση της δισφαινόλης Α, αλλά όχι της σουλφαμεθοξαζόλης. Τέλος, οι δύο αυτοί ρύποι δεν επηρέασαν την απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, αλλά μείωσαν τις απομακρύνσεις του ολικού αζώτου και του ολικού φωσφόρου.

ABSTRACT

Wastewaters' management is one of the most important problems in society, mainly due to their harmful contaminants, such as endocrine disrupting chemicals (bisphenol A) and antibiotics (sulfamethoxazole). In recent years, there has been an increasing interest in urban wastewater treatment, using alternative methods such as phytoremediation, in which plants and associated microorganisms are used to remove hazardous organic compounds. Helophytes are widely applied in phytoremediation technologies because of their resistance to organic and inorganic pollutants.

In the present study, a pilot-scale horizontal subsurface constructed wetland has been implemented, in order to investigate the efficiency of *Juncus acutus* in treating primary wastewater. In addition, its ability in degrading emerging organic pollutants (bisphenol A and sulfamethoxazole) combined with synthetic organic wastewater, was studied. Furthermore, the effect of these pollutants on water quality parameters' removal was indicated.

The results showed that this phytoremediation system is efficient in removing synthetic wastewater as well as in improving water quality parameters. Also, this constructed wetland proved to be effective in removing bisphenol A, but not sulfamethoxazole. Finally, these two pollutants did not affect the removal of chemical oxygen demand, but they decreased total nitrogen and total phosphorus removal.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	I
ABSTRACT.....	II
1 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	- 1 -
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	- 1 -
1.1 Γενικά.....	- 1 -
1.2 Σκοπός του πειράματος.....	- 3 -
2 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	- 4 -
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΡΑΘΡΟ.....	- 4 -
2.1 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs).....	- 4 -
2.2 Δισφαινόλη Α (BPA)	- 6 -
2.3 Φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής φροντίδας.....	- 9 -
2.3 Φυτοεξυγίανση	- 11 -
2.3.1 Ορισμός	- 11 -
2.3.2 Κατηγορίες-Χαρακτηριστικά φυτοεξυγίανσης.....	- 12 -
2.3.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης.....	- 14 -
2.4 Τεχνητοί υγροβιότοποι	- 16 -
2.4.1 Ορισμοί-Λειτουργίες.....	- 16 -
2.4.2 Τύποι τεχνητών υγροβιότοπων.....	- 16 -
2.4.3 Τεχνητοί υγροβιότοποι οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής (HSSF CWs).....	- 17 -
2.4.4 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα CWs	- 18 -
3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	- 20 -
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ <i>J.ACUTUS</i>	- 20 -
3.1 Το γένος <i>Juncus</i>	- 20 -

3.2 Χαρακτηριστικά του φυτού <i>Juncus acutus</i>	- 21 -
4 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	- 22 -
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	- 22 -
4.1 Τεχνητός υδροβιότοπος.....	- 22 -
4.1.1 Συλλογή και προετοιμασία φυτών	- 22 -
4.1.2 Σχεδιασμός και πειραματική διαδικασία	- 23 -
4.2 Συνθετικό απόβλητο	- 25 -
4.3 Μετρήσεις παραμέτρων ποιότητας νερού	- 26 -
4.4 Αναλυτική μέθοδος για τις μετρήσεις της BPA και της SMX	- 28 -
4.4.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).....	- 28 -
4.4.2 Υλικά-Οργανολογία-Πειραματική διαδικασία	- 28 -
4.5. Μαθηματική μοντελοποίηση του συστήματος ΤΥ	- 30 -
5 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	- 32 -
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	- 32 -
5.1 Απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, του αζώτου και του ολικού φωσφόρου από τον υδροβιότοπο	- 33 -
5.2 Απομάκρυνση της δισφαινόλης Α από το σύστημα	- 40 -
5.3 Μηδενική απομάκρυνση της σουλφαμεθοξαζόλης	- 43 -
5.4 Μαθηματική μοντελοποίηση των διεργασιών βιοαποδόμησης στην πιλοτική μονάδα τεχνητού υδροβιότοπου	- 44 -
5.7 Συμπεράσματα-Προτάσεις	- 47 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	- 49 -
1. Ελληνική βιβλιογραφία.....	- 49 -
2. Διεθνής βιβλιογραφία	- 50 -
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	- 57 -
Πειραματικοί κύκλοι με χαμηλή συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	- 57 -

Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 1. Δομή της δισφαινόλης Α (BPA).	- 6 -
Εικόνα 2. Ορισμένα προϊόντα που περιέχουν BPA.	- 8 -
Εικόνα 3. Δομή της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX)	- 10 -
Εικόνα 4. Τεχνητός υδροβιότοπος οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής (Horizontal Subsurface Flow CW, HSSF CW) (Morel and Diener, 2006)..	- 18 -
Εικόνα 5. Κάποια από τα φυτά του γένους <i>Juncus</i> : <i>Juncus acutus</i> (αριστερά), <i>Juncus maritimus</i> (μέση) και <i>Juncus effusus</i> (δεξιά) (Syranidou et al., 2017). ...	20 -
Εικόνα 6. Το βούρλο (<i>J. acutus</i>) σε φυσικό περιβάλλον.....	- 21 -
Εικόνα 7. Το σύστημα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία.	- 22 -
Εικόνα 8. Το σπεκτροφωτόμετρο της εταιρίας HACH που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις.	- 26 -
Εικόνα 9. Οι κυψελίδες της HACH που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις TP, TN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ και $\text{NO}_3^-\text{-N}$	- 27 -
Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση ενός παρόμοιου συστήματος HPLC.	- 29 -

Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 1. Κύριες πηγές EDCs (Φροντιστής, 2011)	- 5 -
Πίνακας 2. Τύποι και διεργασίες που περιλαμβάνονται στην Φυτοεξυγίανση (Μανουσάκη, 2008).	- 13 -
Πίνακας 3. Συνταγή και χαρακτηριστικά του συνθετικού αποβλήτου (Aiyuk and Verstraete, 2004).	- 25 -
Πίνακας 4. Σύγκριση των % απομακρύνσεων των παραμέτρων ποιότητας του νερού στους πειραματικούς κύκλους υψηλής και χαμηλής συγκέντρωσης COD.	- 33 -
Πίνακας 5. Σύγκριση των % απομακρύνσεων των παραμέτρων ποιότητας του νερού στους πειραματικούς κύκλους υψηλής συγκέντρωσης COD με ή χωρίς την επιμόλυνση με BPA και SMX.	- 35 -
Πίνακας 6. Ρυθμοί αποδόμησης για τον τεχνητό υδροβιότοπο όπου αναπτυσσόταν το <i>J. acutus</i>	- 45 -

Περιεχόμενα σχημάτων

Σχήμα 1. Πηγές και μονοπάτια των PPCPs.....	- 10 -
Σχήμα 2. Τύποι Φυτοεξυγίανσης (Μανουσάκη, 2008).....	- 11 -
Σχήμα 3. Κατηγοριοποίηση τεχνητών υγροβιότοπων.....	- 17 -
Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση του τεχνητού υγροβιότοπου με τα σχεδιαστικά του χαρακτηριστικά (Dimitroula et al., 2015).	- 23 -
Σχήμα 5. Μέση συγκέντρωση COD (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD.....	- 34 -
Σχήμα 6. Μέση συγκέντρωση TN (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD.....	- 36 -
Σχήμα 7. Μέση συγκέντρωση NO_3^- -N (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD.....	- 37 -
Σχήμα 8. Μέση συγκέντρωση TP (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD.....	- 38 -
Σχήμα 9. Μέση συγκέντρωση BPA (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο.	- 41 -
Σχήμα 10. Μέση συγκέντρωση COD (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με χαμηλή συγκέντρωση COD.....	- 57 -
Σχήμα 11. Μέση συγκέντρωση TN (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με χαμηλή συγκέντρωση COD.....	- 58 -
Σχήμα 12. Μέση συγκέντρωση NO_3^- -N (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με χαμηλή συγκέντρωση COD.....	- 59 -
Σχήμα 13. Μέση συγκέντρωση TP (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με χαμηλή συγκέντρωση COD.....	- 60 -

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Ρύπανση του εδάφους ορίζεται η μείωση της ικανότητας του εδαφικού οικοσυστήματος να επιτελέσει τις βασικές του λειτουργίες, ως αποτέλεσμα της εναπόθεσης οργανικών ή ανόργανων ουσιών. Η ρύπανση του εδάφους ανήκει στην υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους και αναφέρεται μόνο στην χημική του υποβάθμιση και όχι στην υποβάθμιση εξαιτίας των μικροοργανισμών (μόλυνση).

Οι χημικές ουσίες που προκαλούν τη ρύπανση του εδάφους ονομάζονται ρύποι και διακρίνονται σε φυσικούς, οι οποίοι προέρχονται από διάφορες φυσικές διεργασίες και σε ανθρωπογενείς, που είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Σήμερα, η ρύπανση και η υποβάθμιση του εδάφους αποτελούν ένα κυρίαρχο περιβαλλοντικό πρόβλημα, εξαιτίας της ολοένα αυξανόμενης επέμβασης του ανθρώπου στο περιβάλλον. Η ρύπανση του εδάφους, που συνεπάγεται και την ρύπανση του υπογείου νερού, οφείλεται κυρίως:

- ❖ στις βιομηχανικές δραστηριότητες,
- ❖ στην ακατάλληλη επεξεργασία αστικών υγρών και στερεών αποβλήτων,
- ❖ στην διακίνηση και αποθήκευση επικίνδυνων υλικών,
- ❖ στις μονάδες εντατικών εξορύξεων,
- ❖ στην αγροτική δραστηριότητα, όπως είναι η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων.

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων υδάτων άργησε να αντιμετωπιστεί και να θεσπιστεί ως περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς η ρύπανση του υπεδάφους δε γίνεται άμεσα αντιληπτή και εξαπλώνεται με βραδύτερους

ρυθμούς, αντίθετα με την ατμοσφαιρική ρύπανση και την ρύπανση των επιφανειακών νερών.

Η υποβάθμιση του εδάφους έχει δυσμενείς επιδράσεις τόσο στο φυσικό όσο και στο ανθρωπογενές περιβάλλον. Συνοπτικά, οι επιπτώσεις της είναι οι εξής:

- ❖ Οδηγεί σε αλλοίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υπογείων υδάτων μέσω της διεργασίας της κατείσδυσης, αλλά και των επιφανειακών νερών μέσω της επιφανειακής απορροής.
- ❖ Επηρεάζει το ευρύτερο οικοσύστημα και αναστέλλει τη λειτουργία ανάπτυξης των φυτών.
- ❖ Οι βλαβερές ουσίες που συσσωρεύονται στο έδαφος, αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία.
- ❖ Οδηγεί στην οικονομική, κοινωνική και αισθητική υποβάθμιση της περιοχής.

Για τους παραπάνω λόγους κρίθηκε αναγκαία και επιτακτική η εφαρμογή τεχνολογιών αποκατάστασης του εδάφους, ώστε να επιτευχθεί εξ' ολοκλήρου απομάκρυνση των ρύπων από το έδαφος, ή έστω μείωση τους σε αποδεκτά επίπεδα.

Η εξυγίανση των εδαφών είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους (π.χ. εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους, περαιτέρω επεξεργασία του σε ειδικές εγκαταστάσεις). Μεταξύ των τεχνικών που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνονται φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού των ρύπων, ηλεκτροχημικές διεργασίες, αποτέφρωση κ.ά. Μία εναλλακτική μέθοδος εξυγίανσης του εδάφους αποτελεί η φυτοεξυγίανση, η οποία βασίζεται στους διάφορους μηχανισμούς που χρησιμοποιούν τα φυτά για την ανάπτυξη και την επιβίωση τους. Επίσης, η χρήση τεχνητών υδροβιότοπων συνδυάζεται με την παραπάνω τεχνική και δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σχετικά με την επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών λυμάτων (Vymazal, 2014).

1.2 Σκοπός του πειράματος

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα μίας πιλοτικής μονάδας τεχνητού υγροβιότοπου με το ελόφυτο *J. acutus* για πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε μία πιλοτική μονάδα τεχνητού υγροβιότοπου οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής στον χώρο του θερμοκηπίου του Πολυτεχνείου Κρήτης, η οποία λειτουργούσε σε συνθήκες συνεχούς ανακυκλοφορίας. Κρίθηκε αναγκαίο να επισημανθεί η ικανότητα αυτής της πιλοτικής μονάδας να απομακρύνει αναδυόμενους οργανικούς ρύπους, όπως είναι οι ενδοκρινικούς διαταράκτες (δισφαινόλη Α) και τα αντιβιοτικά (σουλφαμεθοξαζόλη). Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίπτωση των ρύπων στην απομάκρυνση παραμέτρων ποιότητας των υδάτων σε αστικά λύματα, ώστε να γίνουν πιο κατανοητές οι αλληλεπιδράσεις τους.

.

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΡΑΘΡΟ

2.1 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs)

Έχουν δοθεί διάφοροι ορισμοί στους ενδοκρινικούς διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs) από παλαιότερα μέχρι σήμερα (**Πίνακας 1**). Αρχικά, στην ευρωπαϊκή ημερίδα σχετικά με την επίδραση των ενδοκρινικών διαταρακτών (European Commission, 1996), ο ενδοκρινικός διαταράκτης ορίστηκε ως εξής: *Μια εξωγενής υπόσταση η οποία προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός άθικτου οργανισμού ή στους απογόνους του ως επακόλουθο αλλαγών στην ενδοκρινική λειτουργία* (Lynch, 1990). Σύμφωνα με τη Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (USEPA, 1997) ενδοκρινικός διαταράκτης είναι: *Ένας εξωγενής παράγοντας που παρεμβαίνει με τη σύνθεση, απέκκριση, μεταφορά, πρόσδεση, κίνηση ή εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα και είναι υπεύθυνος για τη διατήρηση της αναπαραγωγής, ανάπτυξης ή /και συμπεριφοράς*. Ένας πιο σύγχρονος ορισμός είναι: *Ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι οι εξωγενείς ενώσεις οι οποίες δύναται να διαταράξουν το ορμονικό και ενδοκρινικό σύστημα, έχοντας συνεπώς επίδραση, στην υγεία και την αναπαραγωγή ανθρώπων και ζώων* (Toro-Vélez et al., 2016).

Σε σχέση με τον άνθρωπο, οι EDCs παρεμποδίζουν την παραγωγή και την απελευθέρωση ορμονών, προκαλώντας σοβαρά προβλήματα στον μεταβολισμό του και κλινικές διαταραχές, όπως επίσης και αδυναμία του ανθρώπινου σπέρματος, αύξηση των περιστατικών καρκίνου του στήθους και του προστάτη και περιστατικά ενδομητρίωσης (Ahmed et al., 2017; Toro-Vélez et al., 2016). Αναφορικά με τα ζώα, οι δυσμενείς επιδράσεις των EDCs σχετίζονται με τον θρυμματισμό των αυγών σε πτηνά, ψάρια και χελώνες, προβλήματα σε συστήματα αναπαραγωγής, διαταραχές στο ανοσοποιητικό σύστημα των θαλάσσιων θηλαστικών (Ahmed et al., 2017).

Οι EDCs μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία εμπεριέχονται φυσικές χημικές ενώσεις, οι οποίες υπάρχουν σαν φυσικά

συστατικά των τροφών των ανθρώπων και των ζώων (τα λεγόμενα φυτοοιστρογόνα). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει συνθετικές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σαν βιομηχανικοί διαλύτες ή λιπαντικά καθώς και τα παραπροϊόντα αυτών (π.χ. πολυχλωριωμένα διφαινύλια, πολυβρωμιωμένα διφαινύλια, διοξίνες). Επιπλέον, στην προαναφερόμενη κατηγορία ανήκουν και πλαστικά και συστατικά αυτών, όπως είναι πλαστικοποιητές, φυτοφάρμακα, μυκητοκτόνα και διάφορες φαρμακευτικές ουσίες. Ακόμη, η δισφαινόλη Α (bisphenol A, BPA) αποτελεί συστατικό των πλαστικών συσκευασιών και συγκαταλέγεται στους EDCs (Kabir et al., 2015). Τέλος, στην τρίτη κατηγορία των EDCs, περιλαμβάνονται φυσικές και τεχνητές ορμόνες (φυτοοιστρογόνα και Ω3 λιπαρά οξέα), φαρμακευτικές ουσίες με ορμονικές επιδράσεις, χημικές ενώσεις βιομηχανικής ή οικιακής προέλευσης και προϊόντα βιομηχανικών και οικιακών διαδικασιών (π.χ. πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πενταχλωροβενζόλιο) (Kabir et al., 2015).

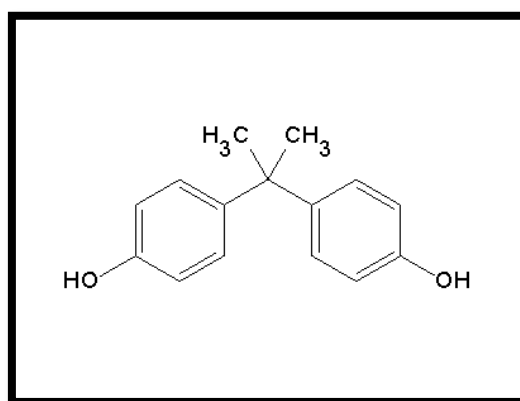
Πίνακας 1. Κύριες πηγές EDCs (Φροντιστής, 2011)

Οξиноι φθαλικοί εστέρες (PAEs), πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες (PBDE), τεταρτο – βρωμοδισφαινόλη Α (TBBA), τριβουτυλοκασιτέρος (TBT), πολυχλωριωμένες διβενζοδιοξίνες (PCDDs) και πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs).

Πηγή EDCs	Υδατικοί αποδέκτες	Τύπος πηγής	Τύπος Ε.Δ.
Εκροή αστικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα, Επιφανειοδραστικές, PAEs, BPA
Εκροή βιομηχανικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Επιφανειοδραστικές, PAHs, PCBs, PBDEs, φυτοφάρμακα, PAEs, BPA
Χρώματα για πλοία	Επιφανειακά νερά	Σημειακός	TBT
Γεωργικές απορροές (ζώα)	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα
Αστικές απορροές	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	Φυτοφάρμακα, PAHs
Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	PAHs, PBDEs, TBBA, BPA, PAEs
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs, PCBs, PCDDs, PCDFs, PBDEs, TBBA, φυτοφάρμακα
Φύση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs, ορμόνες

2.2 Δισφαινόλη Α (BPA)

Η δισφαινόλη Α (bisphenol A, BPA) ανήκει στην κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών. Είναι μία μη πτητική και υδρόφοβη οργανική ένωση που αποτελείται από δύο λειτουργικές φαινολικές ομάδες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο συνδέσμων μεθυλίων (Χατάς, 2013). Η επίσημη ονομασία της είναι 4,4-ισοπροπυλιδενοδιφαινόλη ή 2,2-(4,4-διϋδροξυδιφαινυλο)-προπάνιο και έχει μοριακό τύπο: $C_{15}H_{16}O_2$ (**Εικόνα 1**).



Εικόνα 1. Δομή της δισφαινόλης Α (BPA).

Η BPA χαρακτηρίζεται από κάποιες ιδιαιτερότητες (Staples et al., 1998). Σε συνθήκες περιβάλλοντος βρίσκεται στη στερεή φάση με μορφή κόκκων, νιφάδων ή κρυστάλλων χρώματος λευκού ή ανοιχτού καφέ. Έχει χαμηλή ικανότητα εναλλαγής φάσεων σε φυσιολογικές συνθήκες περιβάλλοντος. Όταν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα παραμένει σε σωματιδιακή μορφή. Στην περίπτωση που η BPA απελευθερωθεί στο έδαφος, παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα, ενώ όταν αναμειγνύεται με το νερό υπόκειται βιοαποδόμηση, προσρόφηση σε αιωρούμενα στερεά καθώς και φωτοδιάσπαση. Τέλος έχει διαπιστωθεί από μελέτες ότι οι ατμοί της BPA που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα υπόκεινται φωτοοξείδωση.

Παρακάτω παρατίθενται οι χημικές ιδιότητες της BPA (Χατάς, 2013):

- ❖ Μοριακό βάρος: 228.28 g/mol
- ❖ Πυκνότητα: 1.2 g/cm³
- ❖ Σημείο βρασμού: 220°C
- ❖ Σημείο τήξης: 159°C
- ❖ Σταθερά κατανομής νερού-οκτανόλης: $\log K_{ow} = 3,32$
- ❖ Σταθερά κατανομής οργανικών συστατικών: $\log K_{oc} = 4,265$
- ❖ Διαλυτότητα: 120 mg/L στους 25°C
- ❖ Σταθερά ατμών : $4 \cdot 10^{-8}$ mmHg στους 25°C
- ❖ Σταθερά Henry: $K_H = 1 \cdot 10^{-10}$ atm*m³/mol

Στο σύνολο των EDCs, η BPA θεωρείται από τους πιο μελετημένους ρύπους, καθώς αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά τεχνητά ξενοοιστρογόνα και παράλληλα τον πιο συχνά ανιχνεύσιμο ρύπο EDCs σε υπόγεια ύδατα (Τριανταφύλλου, 2017). Η BPA εισέρχεται στο περιβάλλον κυρίως μέσω των αστικών και βιομηχανικών εκροών (Toro-Vélez et al., 2016).

Ακόμη, αποτελεί ένα από τα πιο συχνά παραγόμενα και χρησιμοποιούμενα χημικά στον κόσμο (Michałowicz, 2014). Αναφέρεται ότι η παγκόσμια παραγωγή της αγγίζει τους 3 εκ. τόνους ετησίως (Deblonde et al., 2011). Κατά την διάρκεια της παραγωγής της, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα περίπου 100 τόνοι της ένωσης αυτής. Περίπου το 65% της παραγόμενης δισφαινόλης, χρησιμοποιείται στην βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή πολυανθρακικών και το 28% για εποξικές ρητίνες. Το υπόλοιπο (7%) χρησιμοποιείται σε άλλα προϊόντα, όπως επιβραδυντικά πυρός, ακόρεστα πολυεστερικά – ρητίνες στυρενίου, προϊόντα PVC κ.λπ. (Χριστοφιλόπουλος, 2012).

Σήμερα, η χρήση της είναι μεγάλη στην βιομηχανία πολυκαρβονικών πλαστικών, εποξικών ρητίνων καθώς και σε υλικά συσκευασίας. Η BPA χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο στα πλαστικά, τα οποία αποτελούν συχνά το βασικό υλικό κατασκευής για πλαστικές τσάντες, συσκευασίες τροφίμων και

ποτών, μπουκάλια βρεφών, γενικού τύπου μπουκάλια, μεταλλικές κονσέρβες, κατασκευαστικά υλικά, οδοντικές ρητίνες, εσωτερική κάλυψη μεταλλικών δοχείων, ιατρικές συσκευές μονάδων εντατικής θεραπείας νεογνών, σαπούνια, λοσιόν, σαμπουάν και αντηλιακά (**Εικόνα 2**). Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως προσθετικό σε θερμικό χαρτί και σε CDs (Deblonde et al., 2011; Giulivo et al., 2016; Pal et al., 2014).



Εικόνα 2. Ορισμένα προϊόντα που περιέχουν BPA.

Παρά την εκτεταμένη χρήση της, έχει αποδειχθεί ότι η BPA είναι υπεύθυνη για τις μορφολογικές ανωμαλίες στους υδρόβιους αλλά και στους χερσαίους οργανισμούς (Qin et al., 2015). Για παράδειγμα, υπάρχουν έρευνες που σχετίζουν άμεσα τη BPA με αλλαγές στην μορφογένεση του μαστικού αδένος και παρενέργειες στην αναπαραγωγή, όπως επίσης και με καρκινογένεση σε ποντίκια με δόση 25 ng/kg και 1 μg/kg ανά ημέρα αντίστοιχα (Mun et al., 2005; Newbold et al., 2009).

Ακόμη, η BPA κατηγορείται για τις δυσμενείς επιδράσεις της στην ανθρώπινη υγεία. Αναλυτικά, υπάρχουν έρευνες που συσχετίζουν άμεσα την BPA με χρόνιες ασθένειες, όπως διαβήτης, παχυσαρκία, καρδιαγγειακές παθήσεις, εκ γενετής ελαττώματα και διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα (Rezg et al., 2014). Μελέτες έχουν δείξει ότι η BPA δύναται να παρουσιάσει ορμονική δράση σε χαμηλές συγκεντρώσεις και να αυξήσει την πιθανότητα εμφάνισης γενετικών ανωμαλιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, τα βρέφη είναι εκτεθειμένα στην BPA, μέσω του μητρικού γάλακτος και των κονσερβοποιημένων τροφίμων για μωρά (Pal et al., 2014).

2.3 Φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής φροντίδας

Στις φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) περιλαμβάνονται διάφορες χημικές ουσίες, όπως φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη/θεραπεία ασθενειών ανθρώπων και ζώων, προϊόντα προσωπικής φροντίδας (απολυμαντικά, αρώματα, αντηλιακά) και χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην καθημερινή ζωή (Qin et al., 2015).

Τα PPCPs, τα EDCs, τα φυτοφάρμακα και οι επιφανειοδραστικές ουσίες περιέχονται στους αναδυόμενους οργανικούς ρύπους (Emerging Organic Contaminants, EOCs). Αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους, της ακατάλληλης επεξεργασίας τους πριν την είσοδο τους στους τελικούς αποδέκτες και των αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (Ávila et al., 2015; Li, 2014). Οι φαρμακευτικές ενώσεις επηρεάζουν αρνητικά την πληθυσμιακή δομή και την ποικιλομορφία των μικροοργανισμών, συμβάλλουν στη διάδοση των ανθεκτικών στα αντιβιοτικά βακτηρίων και προκαλούν τοξικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς (Qin et al., 2015).

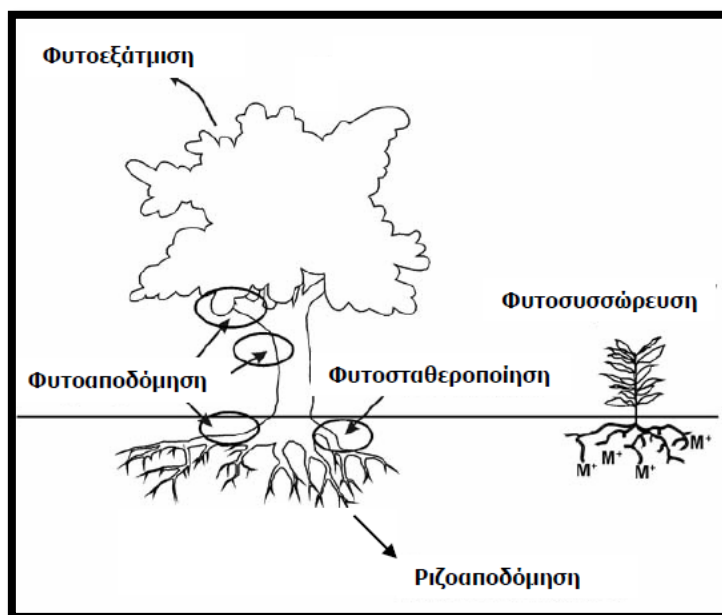
Οικιακά λύματα, λύματα νοσοκομείων, κτηνοτροφίας, γεωργίας και υδατοκαλλιέργειας αποτελούν τις κύριες πηγές των φαρμακευτικών ενώσεων στα θαλάσσια και επιφανειακά νερά (Luo et al., 2014) (**Σχήμα 1**). Δεδομένου ότι δεν μεταβολίζονται εντελώς, ένα υψηλό ποσοστό τους καταλήγει στο αποχετευτικό σύστημα (Li et al., 2014).

2.3 Φυτοεξυγίανση

2.3.1 Ορισμός

Τα φυτά επηρεάζουν το περιβάλλον τους μέσω της πρόσληψης και της έκκρισης ουσιών. Αυτή η φυσικοχημική αλληλεπίδραση μπορεί να αξιοποιηθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν τα φυτά για την αποκατάσταση ρύπανσης συνοψίζονται στον όρο Φυτοεξυγίανση ή Φυτοαποκατάσταση (Phytoremediation) (Χριστοφιλόπουλος, 2012).

Πιο αναλυτικά, πρόκειται για τεχνολογίες αιχμής που χρησιμοποιούν φυτά για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, ιζημάτων ή επιφανειακών και υπόγειων υδάτων αλλά και της ατμόσφαιρας, με βάση το ότι υπάρχουν φυτικά είδη που έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν, να αποδομήσουν, να μεταβολίσουν ή να ακινητοποιήσουν διάφορους ρύπους (Μανουσάκη, 2008). Ο όρος προέρχεται από την αγγλική σύνθετη λέξη phytoremediation, δηλαδή την λέξη «phyto» από την ελληνική λέξη «φυτό» και την λέξη «remediation» από την λατινική λέξη «remedium» που σημαίνει «διορθώνω το κακό» (USEPA, 2001).



Σχήμα 2. Τύποι Φυτοεξυγίανσης (Μανουσάκη, 2008).

2.3.2 Κατηγορίες-Χαρακτηριστικά φυτοεξυγίανσης

Η φυτοεξυγίανση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε περαιτέρω υποομάδες (Σχήμα 2) (USEPA, 2000a):

- 1) *Ριζοαποδόμηση ή ενισχυμένη ριζοαποδόμηση στην ριζόσφαιρα (Rhizodegradation or Enhanced rhizosphere biodegradation)*: ενίσχυση της βιοαποδόμησης του ρύπου από μικροοργανισμούς στην περιοχή της ριζόσφαιρας ή μέσα στο φυτό.
- 2) *Φυτοαποδόμηση (Phytodegradation)*: πρόσληψη του ρύπου και μεταβολισμός του στους ιστούς της ρίζας, του βλαστού ή των φύλλων.
- 3) *Φυτοσυσσώρευση (Phytoextraction or Phytoaccumulation)*: πρόσληψη και συσσώρευση του ρύπου στα υπέργεια τμήματα του φυτού .
- 4) *Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration)*: προσρόφηση του ρύπου στις ρίζες για συγκράτηση και/ή απομάκρυνση.
- 5) *Φυτοεξάτμιση (Phytovolatilization)*: πρόσληψη και εξάτμιση του ρύπου.
- 6) *Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilization)*: ακινητοποίηση του ρύπου στο έδαφος.
- 7) *Υδραυλικός έλεγχος (Hydraulic Control)*: έλεγχος της ροής των υπογείων υδάτων μέσω της πρόσληψης νερού από τα φυτά.

Η τεχνική της φυτοεξυγίανσης μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα μεγάλο εύρος οργανικών και ανόργανων ρύπων, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 2**.

Πίνακας 2. Τύποι και διεργασίες που περιλαμβάνονται στην Φυτοεξυγίανση (Μανουσάκη, 2008).

No	Μέθοδος	Περιγραφή-Στρατηγική δράσης	Μέσο	Ρύποι
1	Φυτοσυσσώρευση	Πρόσληψη και συσσώρευση του ρύπου στις ρίζες ή τα υπέργεια τμήματα	Έδαφος, Ιζήματα, ιλύς	Μέταλλα (Pd, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Co, Ni, Mg, Mo, Hg), ραδιονουκλείδια (⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ²³⁹ Pu, ^{238,234} U)
2	Ριζοδιήθηση	Ρόφηση του ρύπου από το υδατικό διάλυμα επάνω ή μέσα στις ρίζες	Υπόγεια και επιφανειακά νερά	Μέταλλα, ραδιονουκλείδια, υδροφοβικές οργανικές ενώσεις
3	Φυτοσταθεροποίηση	Σταθεροποίηση του ρύπου μέσω δέσμευσης, συγκράτησης του εδάφους και/ή μείωση της διήθησης	Έδαφος, Ιζήματα, ιλύς	Pd, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Co και οργανικές ενώσεις
4	Ριζοαποδόμηση	Μικροβιακή αποδόμηση στην ριζόσφαιρα προκαλούμενη από το φυτό	Έδαφος, Ιζήματα, ιλύς, υπόγεια νερά	Οργανικές ενώσεις (TPH, PAHs, φυτοφάρμακα, χλωριωμένοι διαλύτες, PCBs)
5	Φυτοαποδόμηση	Πρόσληψη και μετατροπή του ρύπου	Έδαφος, Ιζήματα, ιλύς, υπόγεια και επιφανειακά νερά	Οργανικές ενώσεις, χλωριωμένοι διαλύτες, φαινόλες, ζιανιοκτόνα, πυρομαχικά
6	Φυτοεξάτμιση	Πρόσληψη και εξάτμιση-απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα (μετατροπή του Se και του Hg σε πτητικά χημικά είδη)	Υπόγεια νερά, έδαφος, Ιζήματα, ιλύς	Πτητικές οργανικές ενώσεις, Se, Hg
7	Υδραυλικός Έλεγχος	Απομάκρυνση μεγάλων όγκων νερού από δέντρα και αποτροπή μεταφοράς των ρυπασμένων υδάτων	Υπόγεια και επιφανειακά νερά	Ανόργανα, θρεπτικά, χλωριωμένοι διαλύτες

Συγκεκριμένα, όσον αφορά τους οργανικούς ρύπους η φυτοεξυγίανση βασίζεται στην απορρόφηση της ένωσης από την ρίζα, στις εκκρίσεις της ρίζας των φυτών και στην συνεισφορά των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας (Stottmeister et al., 2003). Η απορρόφηση από την ρίζα και η μεταφορά των οργανικών ρύπων στα υπέργεια τμήματα του φυτού (βλαστοί και φύλλα), εξαρτώνται από την συγκέντρωση του ρύπου, τις φυσικοχημικές ιδιότητές του και το είδος του φυτού (Garcia-Rodríguez et al., 2014).

Οι βασικοί παράγοντες που πρέπει να προσδιοριστούν κατά την εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης σε ένα πεδίο είναι οι εξής (Χατάς, 2013):

- ❖ είδος φυτού,
- ❖ απαιτούμενη λίπανση,
- ❖ πυκνότητα φύτευσης,
- ❖ απαιτούμενη άρδευση και συντήρηση,

- ❖ ανάγκη εναλλαγής καλλιεργειών,
- ❖ διαχείριση παραγόμενων αποβλήτων.

2.3.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης

Η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης χαρακτηρίζεται τόσο από θετικά, όσο και από αρνητικά στοιχεία. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της είναι τα ακόλουθα (Μανουσάκη, 2008; Σοφιανός, 2016):

- ❖ Περιβαλλοντικά φιλική, αισθητικά ευχάριστη και εύκολα αποδεχτή από το ευρύ κοινό τεχνολογία.
- ❖ Μηδενική παραγωγή δευτερογενών αέριων ή υγρών αποβλήτων.
- ❖ Μειωμένες ποσότητες παραγόμενων απορριμμάτων/αποβλήτων που απαιτούν κατάλληλη διάθεση (μέχρι και 95%).
- ❖ Εφαρμογή επί τόπου (*in situ*), χωρίς εκσκαφή ή άντληση για περαιτέρω επεξεργασία. Έτσι δε παραμορφώνεται καθόλου το φυσικό τοπίο της ρυπασμένης περιοχής.
- ❖ Δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και ιδιαίτερα εξειδικευμένο προσωπικό.
- ❖ Οικονομικά συμφέρουσα (60-80% φθηνότερη σε σχέση με τις συμβατικές φυσικοχημικές μεθόδους).
- ❖ Συγκέντρωση τοξικών ουσιών σε πολύ μικρούς όγκους.
- ❖ Πιθανότητα γρήγορου χρόνου αποκατάστασης, ανάλογα πάντα με το είδος, την ποσότητα και τα χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων φυτών και των ρύπων.
- ❖ Αποτελεσματική έναντι μεγάλης ποικιλίας ρύπων.
- ❖ Προστασία του εδάφους από τον άνεμο, τη βροχή και τη διάβρωση, καθώς αποτρέπει την εξάπλωση των υφιστάμενων ρύπων.

Τα βασικά μειονεκτήματα της φυτοεξυγίανσης είναι τα εξής (Μανουσάκη, 2008; Σοφιανός, 2016):

- ❖ Ιδιαίτερα αργοί ρυθμοί φυτοεξυγίανσης. Απαιτούνται συνεχόμενες περίοδοι καλλιέργειας πολλών διαφορετικών ειδών μέχρι να επιτευχθεί πλήρης εξυγίανση του περιβάλλοντος.
- ❖ Η χρήση μη γηγενών φυτικών ειδών μπορεί να έχει επιπτώσεις στην βιοποικιλότητα της περιοχής.

- ❖ Υπάρχει η πιθανότητα να απαιτούνται εδαφολογικά βελτιωτικά.
- ❖ Αποτελέσματα σε βάθος ρύπανσης μικρότερο του 1m στο έδαφος και των 3m στον υδροφόρο ορίζοντα.
- ❖ Μετάδοση τοξικών ουσιών στην τροφική αλυσίδα μετά από πιθανή βόσκηση των φυτών από ζώα.
- ❖ Πρόβλημα εναπόθεσης των ρυπασμένων φυτών μετά τη συγκομιδή τους.
- ❖ Πιθανότητα αυξημένου κόστους λόγω της ανάγκης ειδικής επεξεργασίας και διάθεσης των χρησιμοποιούμενων φυτών.
- ❖ Πιθανότητα μεταφοράς ρύπων από το ένα περιβαλλοντικό μέσο στο άλλο (π.χ. από έδαφος σε αέρα).
- ❖ Αναγκαιότητα εφαρμογής αποδοτικών γεωργικών πρακτικών και πιθανότητα να απαιτείται λίπανση και βελτίωση του εδάφους.
- ❖ Επιρροή από κλιματικές και υδρολογικές συνθήκες που μπορεί να επηρεάσουν την αύξηση και την παραγόμενη βιομάζα των φυτών.

2.4 Τεχνητοί υδροβιότοποι

2.4.1 Ορισμοί-Λειτουργίες

Η μέθοδος των τεχνητών υδροβιότοπων (ΤΥ ή Constructed Wetlands, CW) εφαρμόστηκε για πρώτη φορά, στις αρχές της δεκαετίας του 1950, χαρακτηριζόμενη ως μία μη συμβατική τεχνική βιολογικής επεξεργασίας (Ahmed et al., 2017; Töre et al., 2012). Πρόκειται για επεξεργασία υγρών αποβλήτων μικρών αποκεντρωμένων κοινωνιών, αλλά και εκροών από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων συμβατικού τύπου.

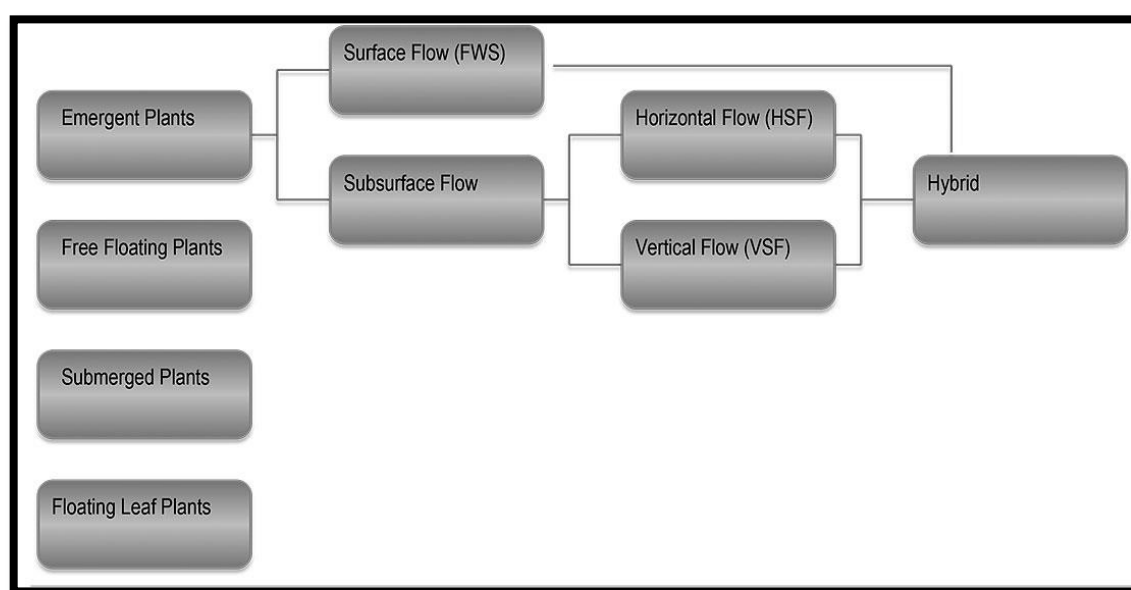
Οι ΤΥ είναι μια σχετικά νέα τεχνολογία, ένα σύστημα σχεδιασμένο από μηχανικούς, που είναι συνδυασμός βιολογικού φίλτρου (εδαφικού ή με χαλίκι πορώδους μέσου) και φυτών, μαζί με ένα σύστημα υγρότοπου, και η περιγραφή αυτή δικαιολογεί και την ετυμολογία της ονομασίας τους. Είναι μια οικονομικά βιώσιμη, φυσική εναλλακτική λύση στις συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Τερζάκης, 2009). Ένας άλλος ορισμός είναι πως ο τεχνητός υδροβιότοπος ορίζεται ως ένα κατασκευασμένο σύστημα με σκοπό να μιμηθεί έναν φυσικό υγρότοπο για την επεξεργασία αποβλήτων ή άλλους λόγους (Τερζάκης, 2009). Απόβλητα που περιέχουν οργανικές, αζωτούχες ή άλλες τοξικές ενώσεις μπορούν να προκαλέσουν διάφορα αρνητικά φαινόμενα στα υδατικά οικοσυστήματα, π.χ. βλάβες σε υδρόβιους οργανισμούς ή/και μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου από το βιοτικό κόσμο (Taylor et al., 2005).

Για να προκύψει υψηλού επιπέδου ποιότητας επεξεργασμένο νερό, οι ΤΥ συνδυάζονται με διαδικασίες βιοαποδόμησης, φωτοαποδόμησης, απορρόφησης και φυτοαποδόμησης μεταξύ των φυτών, του υποστρώματος και του εδάφους, με το τελευταίο να αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα για την ανάπτυξη των φυτών και των μικροοργανισμών (Ahmed et al., 2017; Garcia-Rodríguez et al., 2014).

2.4.2 Τύποι τεχνητών υδροβιότοπων

Οι ΤΥ είναι συστήματα επεξεργασίας αποτελούμενα από ρηχές λίμνες, υποστρώματα ή χαντάκια, με επιπλέουσα ή αναδυόμενη ριζωμένη υγροτοπική βλάστηση (Garcia-Rodríguez et al., 2014). Ανάλογα με την υδρολογία τους, οι ΤΥ μπορούν να ταξινομηθούν σε υδροβιότοπους

ελεύθερης επιφάνειας (Free Water Surface, FWS), οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής (Horizontal Subsurface Flow, HSSF), κάθετης υπο-επιφανειακής ροής (Vertical Subsurface Flow, VSSF) και σε υβριδικά συστήματα τα οποία συνιστούν συνδυασμό των προηγούμενων τύπων (Σχήμα 3). Ακόμα, κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τα είδη των φυτών που περιέχουν στο σύστημά τους, όπως ΤΥ με επιπλέοντα μακρόφυτα, επιπλέοντα φύλλα από μακρόφυτα, βυθισμένα μακρόφυτα και αναδυόμενα μακρόφυτα (Dordio and Carvalho, 2013).

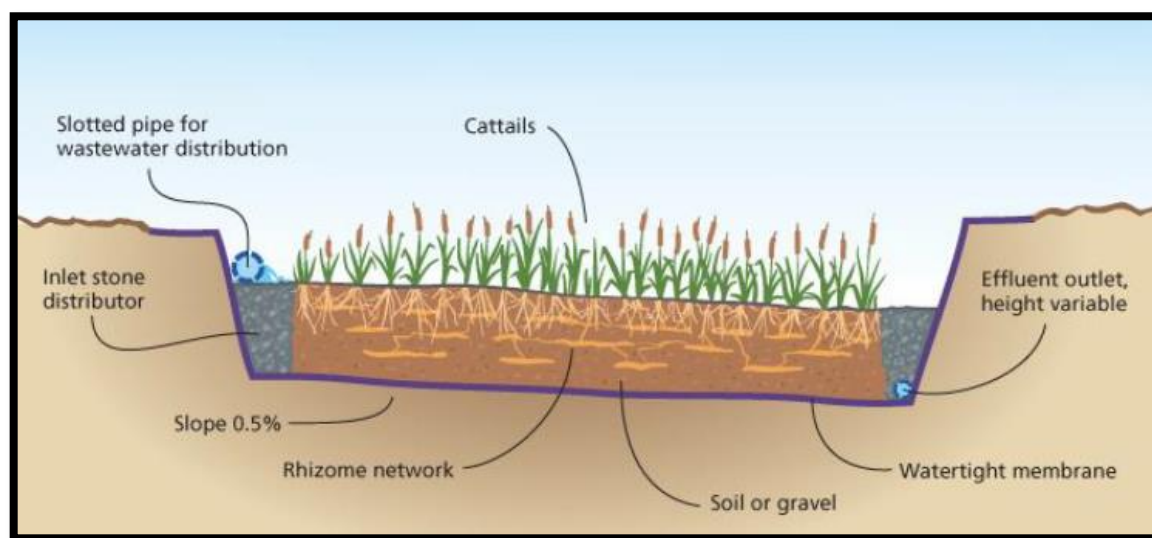


Σχήμα 3. Κατηγοριοποίηση τεχνητών υγροβιότοπων.

2.4.3 Τεχνητοί υγροβιότοποι οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής (HSSF CWs)

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι HSSF χαρακτηρίζονται ως συστήματα ευρέως εφαρμοζόμενα (Εικόνα 4). Αποτελούνται από υποστρώματα χαλικιού ή πέτρας, τα οποία λειτουργούν ως μέσα υποστήριξης της φυτικής βλάστησης. Το λύμα τροφοδοτείται στην είσοδο του συστήματος και στη συνέχεια ρέει διαμέσου του πορώδους μέσου κάτω από την επιφάνεια του υποστρώματος, με σχετικά οριζόντια κατεύθυνση, μέχρι να φτάσει στην έξοδο του συστήματος όπου συλλέγεται και απορρίπτεται (Vymazal, 2010). Το λύμα, κατά την διάρκεια ροής του μέσα στον τεχνητό υγροβιότοπο HSSF, έρχεται σε επαφή

με τα αερόβια, ανοξικά και αναερόβια τμήματα του υγροβιότοπου. Στο σύστημα αυτό, επικρατούν αερόβιες συνθήκες μόνο στην περιοχή γύρω από τις ρίζες και στην ριζόσφαιρα, αφού οι ρίζες αποτελούν την κύρια πηγή οξυγόνου στο υπόστρωμα (Vymazal, 2014). Η βελτίωση της ποιότητας του ύδατος στους τεχνητούς υγροβιότοπους HSSF, επιτυγχάνεται μέσω της συνδυαστικής δράσης του εδάφους, των φυτών και των μικροοργανισμών (Dordio and Carvalho, 2013).



Εικόνα 4. Τεχνητός υγροβιότοπος οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής (Horizontal Subsurface Flow CW, HSSF CW) (Morel and Diener, 2006)

Συγκριτικά με άλλα είδη ΤΥ, οι τεχνητοί υγροβιότοποι HSSF είναι αβλαβείς για την υγεία των ανθρώπων, των ζώων και των πτηνών, γεγονός που συμβαίνει στην περίπτωση των τεχνητών υγροβιότοπων FWS λόγω της ύπαρξης ελεύθερης επιφάνειας νερού ακόμη και πριν την έναρξη της αποδόμησης. Επίσης, πραγματοποιείται συνεχόμενη ροή του λύματος στο σύστημα και όχι περιοδική όπως στους τεχνητούς υγροβιότοπους VSSF, με αποτέλεσμα η διαδικασία επεξεργασίας να είναι λιγότερο χρονοβόρα (Kalogerakis and Christofilopoulos, 2015).

2.4.4 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα CWs

Τα πλεονεκτήματα μιας τέτοιας εγκατάστασης επεξεργασία υγρών μπορούν να συνοψιστούν στα εξής (Αραβώσης et al., 2003):

- ❖ Χαμηλό κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης για δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία.
- ❖ Μεγάλη διάρκεια ζωής (30 έως 50 χρόνια).
- ❖ Ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας, αφού χρησιμοποιείται μόνο το 10% ενός συμβατικού βιολογικού.
- ❖ Ελάχιστο κόστος συντήρησης (δεν απαιτείται η παρουσία μόνιμου προσωπικού).
- ❖ Δυνατότητα επέκτασης οποιαδήποτε χρονική στιγμή και ευελιξία στη διαστασιολόγηση.
- ❖ Δυνατότητα κατάργησης της χλωρίωσης.
- ❖ Έλλειψη απαίτησης ηλεκτρομηχανικού εξοπλισμού.
- ❖ Το σύστημα αφ' εαυτού εμπεριέχει και τριτοβάθμια επεξεργασία με 60% ποσοστό ανάκτησης του όγκου του νερού, το οποίο είναι κατάλληλο για άρδευση.

Μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν (Αραβώσης et al., 2003):

- ❖ η μεγάλη απαιτούμενη επιφάνεια
- ❖ η έλλειψη εμπειρίας στη χώρα μας για την κατασκευή τέτοιων εγκαταστάσεων.

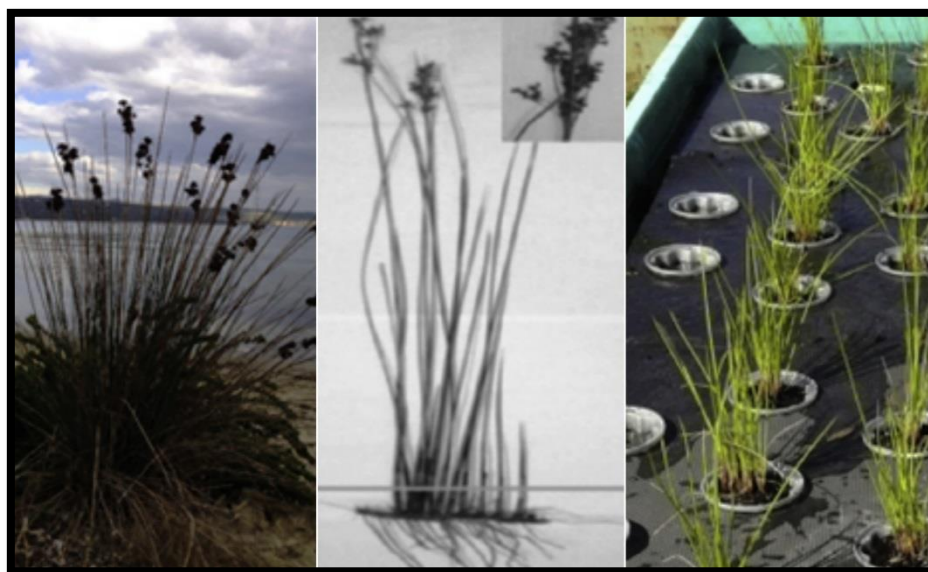
3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ *J.ACUTUS*

3.1 Το γένος *Juncus*

Το γένος *Juncus* (*Juncus spp.*) αποτελείται από ελόφυτα, τα οποία είναι πολυετή ή σπάνια μονοετή σαν αγρωστώδη φυτά, με μία ευρεία κατανομή (Εικόνα 5). Τα περισσότερα ελόφυτα χαρακτηρίζονται ως αυτόχθονα μονοκοτυλήδονα που ευδοκιμούν σε υδροβιότοπους. Παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε κορεσμένα με νερό περιβάλλοντα. Η πλειονότητα των ειδών τους χαρακτηρίζεται ως ανθεκτική στην αλατότητα, ενώ υπάρχουν και κάποια ελάχιστα που θεωρούνται υποχρεωτικά αλόφυτα.

Ανάλογα με το είδος τους και τις συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περίπτωση, τα ελόφυτα απελευθερώνουν οξυγόνο στην ριζόσφαιρα μέσω του αερεγχύματος (Blossfeld et al., 2011). Για παράδειγμα, τα *J. inflexus* και *J. effusus* δημιουργούν μία σταθερή κωνικού σχήματος ζώνη οξυγόνου γύρω από τα ριζικά άκρα τους και μία ζώνη οξυγόνου στις πλευρικές τους ρίζες που εναλλάσσεται μεταξύ μέρας και νύχτας. Αντιθέτως, το *J. articulatus* απελευθεώνει οξυγόνο συνεχώς κοντά στις ρίζες.



Εικόνα 5. Κάποια από τα φυτά του γένους *Juncus*: *Juncus acutus* (αριστερά), *Juncus maritimus* (μέση) και *Juncus effusus* (δεξιά) (Syranidou et al., 2017).

3.2 Χαρακτηριστικά του φυτού *Juncus acutus*

Το φυτό βούρλο, του οποίου η επιστημονική ονομασία είναι *Juncus acutus* L. (Εικόνα 6), ανήκει στην οικογένεια Juncaceae, στην οποία περιλαμβάνονται 400 περίπου είδη ταξινομημένα σε 8 γένη (*Andesia*, *Distichia*, *Juncus*, *Lisula*, *Marsippospermum*, *Oxychloe*, *Prionium*, *Rostkovia*). Η οικογένεια αυτή απαντάται κυρίως σε εύκρατες και ψυχρές κλιματικές ζώνες και μόνο σε μεγάλα υψόμετρα ορισμένων βουνών της τροπικής ζώνης. Τα βούρλα συγκαταλέγονται στο γένος *Juncus*, το οποίο περιλαμβάνει πολλά ανθοφόρα στελέχη (χωρίς γόνατα-φύλλα), που ενδέχεται ξεπερνούν το ένα μέτρο. Συνήθως, το βούρλο ευδοκimeί σε αλμυρά έλη και συμβάλλει στη μείωση της διάβρωσης του εδάφους. Χαρακτηριστικά του είναι η αντοχή στις περιβαλλοντικές πιέσεις (αλατότητα, ξηρασία, ακραίες θερμοκρασίες) και η ικανότητα ανάπτυξης σε ρυπασμένες περιοχές (Γκαύρου, 2016; Σοφιανός, 2016).



Εικόνα 6. Το βούρλο (*J. acutus*) σε φυσικό περιβάλλον.

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Τεχνητός υγροβιότοπος

4.1.1 Συλλογή και προετοιμασία φυτών

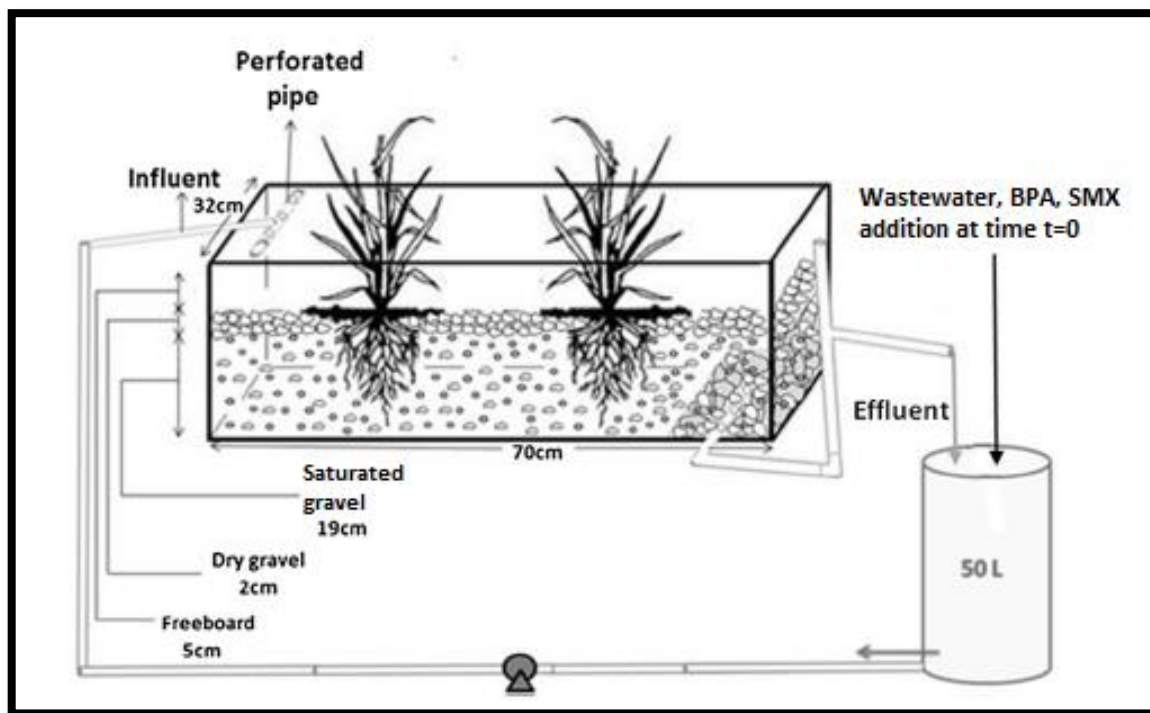
Η συλλογή των φυτών *J. acutus* έγινε από την παραλιακή περιοχή της Σούδας (Χανιά, Κρήτη) (Γκαύρου, 2016). Η διαδικασία μεταφοράς και μεταφύτευσης έγινε ως εξής: Τα φυτά συλλέχθηκαν από την παραλία με μεγάλη προσοχή, ώστε να μην τραυματιστούν οι ρίζες και μεταφέρθηκαν στην περιοχή του πειράματος, δηλαδή στο θερμοκήπιο που βρίσκεται εντός του Πολυτεχνείου Κρήτης. Κατόπιν, πλύθηκαν πολύ καλά με νερό βρύσης, ώστε να αφαιρεθεί όλο το χώμα από τις ρίζες τους και άλλες τυχόν ανεπιθύμητες προσμίξεις. Ακολούθησε η φύτευση τους στον τεχνητό υγροβιότοπο και έπειτα το σύστημα ξεκίνησε να λειτουργεί με νερό βρύσης για 20 μέρες περίπου (**Εικόνα 7**). Αυτό το χρονικό διάστημα έδωσε στα φυτά τον απαραίτητο χρόνο να προσαρμοστούν, προτού ξεκινήσουν οι πειραματικοί κύκλοι.



Εικόνα 7. Το σύστημα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία.

4.1.2 Σχεδιασμός και πειραματική διαδικασία

Για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποιήθηκε ο πιλοτικός υγροβιότοπος οριζόντιας ροής που φαίνεται στο **Σχήμα 4**. Αυτός ο υγροβιότοπος είχε ήδη αξιοποιηθεί για προγενέστερα πειράματα (Dimitroula et al., 2015) και έχει τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά που αναλύονται παρακάτω.



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση του τεχνητού υγροβιότοπου με τα σχεδιαστικά του χαρακτηριστικά (Dimitroula et al., 2015).

Αρχικά, το σύστημα λειτουργούσε με συνεχή ανακυκλοφορία, με την βοήθεια αντλίας περισταλτικού τύπου μεταβαλλόμενης παροχής. Για το συγκεκριμένο πείραμα ρυθμίστηκε σταθερός ρυθμός ροής 1 L/h. Η δεξαμενή είχε διαστάσεις 70 cm x 26 cm x 32 cm και συνδεόταν με ένα βαρέλι χωρητικότητας 50 λίτρων, το οποίο λειτουργούσε σαν πηγή για την ανακυκλοφορία του ρυπασμένου νερού μέσω της περισταλτικής αντλίας. Επίσης, στο κάτω μέρος της δεξαμενής, ενσωματώθηκε ένας διάτρητος σωλήνας με διάμετρο οπής 3 mm, έτσι ώστε να ρέει το υγρό περιεχόμενο του τεχνητού υγροβιότοπου προς το εξωτερικό βαρέλι. Στο σημείο αυτό χρησιμοποιήθηκε χαλίκι μεγάλου διαμετρήματος (3.5 cm) για την κάλυψη της περιοχής γύρω από τον σωλήνα. Ο υπολειπόμενος χώρος της δεξαμενής πληρώθηκε με μικρού διαμετρήματος χαλίκι (1 cm), με σκοπό την κάλυψη όλου του ριζικού συστήματος. Η συνολική

βιομάζα του φυτού που φυτεύτηκε στην δεξαμενή ήταν 980 g, ενώ οι μάζες των μεγάλων και των μικρών χαλικιών μετρήθηκαν 7.7 kg και 7.5 kg, αντίστοιχα. Η ανακυκλοφορία του αποβλήτου πραγματοποιούνταν μέσω ενός διάτρητου σωλήνα εισροής, ενώ η εκροή από την δεξαμενή του υδροβιότοπου κατέληγε στο βαρέλι. Ο όγκος νερού που βρισκόταν μέσα στον υδροβιότοπο ήταν 11.5 λίτρα, οπότε σε συνδυασμό με τα 50 λίτρα του εξωτερικού βαρελιού, στο σύστημα ανακυκλοφορούσαν συνολικά 61.5 λίτρα. Ακόμη, για την ομαλή διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε ένα αλφαδολάστιχο. Αυτό βαθμονομήθηκε ανά λίτρο και τοποθετήθηκε έτσι ώστε η στάθμη του νερού στην δεξαμενή να διατηρείται μονίμως σταθερή. Αναλυτικότερα, όταν υπήρχε παραπάνω ποσότητα νερού, η στάθμη ήταν υψηλότερα από την επιθυμητή, με αποτέλεσμα να υπερχειλίζει στο εξωτερικό βαρέλι.

Η έναρξη κάθε ενός από τους πειραματικούς κύκλους γινόταν με την προσθήκη και την ανάμιξη νερού βρύσης και των συστατικών του συνθετικού αποβλήτου στο εξωτερικό βαρέλι, μέχρι να συμπληρωθεί ο επιθυμητός αρχικός όγκος των 65 λίτρων στο σύστημα. Η ποσότητα των συστατικών του αποβλήτου διέφερε ανάλογα με την συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (chemical oxygen demand, COD). Ο κάθε πειραματικός κύκλος έληγε όταν η συγκέντρωση εισροής του COD προς τον υδροβιότοπο (δηλαδή η έξοδος του εξωτερικού βαρελιού) ήταν χαμηλότερη του 10% της αρχικής συγκέντρωσης του κύκλου αυτού.

Δείγματα νερού εισόδου και εξόδου του υδροβιότοπου λαμβάνονταν κάθε 24 ώρες, φιλτράρονταν με φίλτρο 0.45 μm της εταιρίας Whatman και γινόταν μέτρηση του pH. Έπειτα, τα δείγματα αυτά είτε επεξεργάζονταν στο εργαστήριο την ίδια ημέρα, είτε διατηρούνταν στην κατάψυξη και επεξεργάζονταν τις επόμενες ημέρες.

Ο υδροβιότοπος λειτούργησε για έναν χρόνο (Φεβρουάριος 2015-Φεβρουάριος 2016) και κατά την περίοδο αυτή πραγματοποιήθηκαν 10 πειραματικοί κύκλοι. Στους πρώτους 5 κύκλους, το βαρέλι περιείχε μόνο το συνθετικό απόβλητο και νερό βρύσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις κάθε φορά. Στους επόμενους κύκλους, προστέθηκαν BPA και SMX στο απόβλητο, είτε ξεχωριστά (στους κύκλους 6-9) είτε σαν μίγμα (στον κύκλο 10).

4.2 Συνθετικό απόβλητο

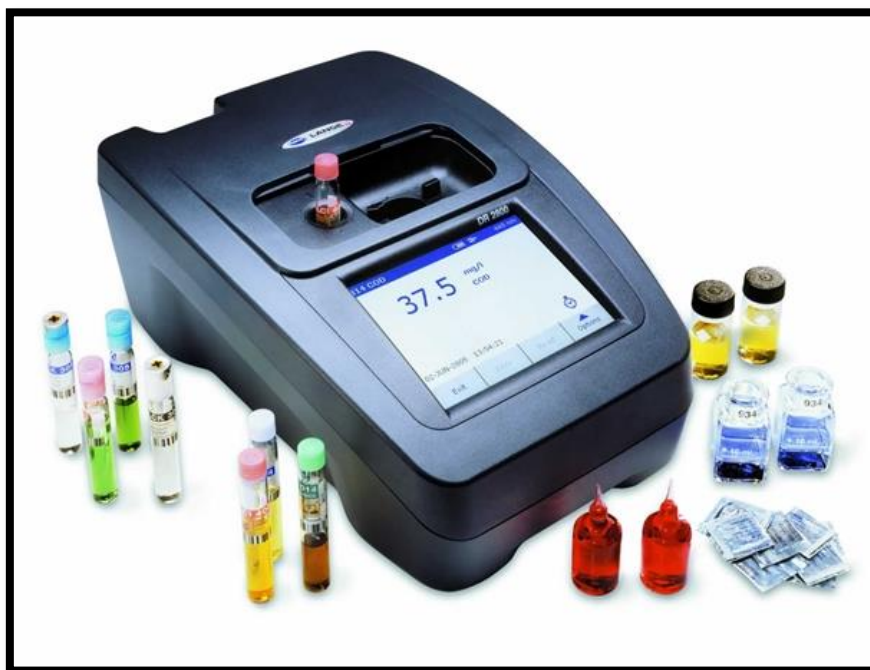
Η συνταγή του συνθετικού αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος φαίνεται στον **Πίνακα 3** (Aiyuk and Verstraete, 2004). Οι χημικές ενώσεις (ουρία, NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, πεπτόνη, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2) και το αλεύρι χρησιμοποιήθηκαν σε στερεή μορφή, καθώς αλλάζε η απαιτούμενη ποσότητα τους αναφορικά με την επιθυμητή συγκέντρωση COD. Τα ιχνοστοιχεία ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) παρασκευάστηκαν σαν υδατικό διάλυμα με νερό βρύσης, μόνο μία φορά στην αρχή του πειράματος σε υψηλή συγκέντρωση.

Πίνακας 3. Συνταγή και χαρακτηριστικά του συνθετικού αποβλήτου (Aiyuk and Verstraete, 2004).

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
Χημικές ενώσεις	
Ουρία	1600
NH_4Cl	200
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2250
Πεπτόνη	300
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	400
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
CaCl_2	100
Φυσικό συστατικό	
Αλεύρι	2100
Ιχνοστοιχεία	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5
Γενικές παράμετροι	
Ολικό COD	2914
pH	7.5-8

4.3 Μετρήσεις παραμέτρων ποιότητας νερού

Η μέτρηση του COD βασίστηκε στο βιβλίο «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater». Ακόμη, αναλύθηκαν 3 φυσικοχημικές παράμετροι χρησιμοποιώντας σπεκτροφωτόμετρο (HACH-DR 3800, USA), το οποίο φαίνεται στην **Εικόνα 8**.



Εικόνα 8. Το σπεκτροφωτόμετρο της εταιρίας HACH που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις.

Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια κυψελίδων της εταιρίας HACH. Πιο αναλυτικά, για τον ολικό φώσφορο (total phosphorus, TP) χρησιμοποιήθηκαν ειδικές κυψελίδες μέτρησης $0.05-1.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}\text{-P}$, για το ολικό άζωτο (total nitrogen, TN) κυψελίδες $5-40 \text{ mg L}^{-1} \text{ TN}_b$ και $0.23-13.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^{-}\text{-N}$ για την μέτρηση των νιτρικών ιόντων (**Εικόνα 9**).



Εικόνα 9. Οι κυψελίδες της HACH που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις TP, TN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ και $\text{NO}_3^-\text{-N}$.

4.4 Αναλυτική μέθοδος για τις μετρήσεις της BPA και της SMX

4.4.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

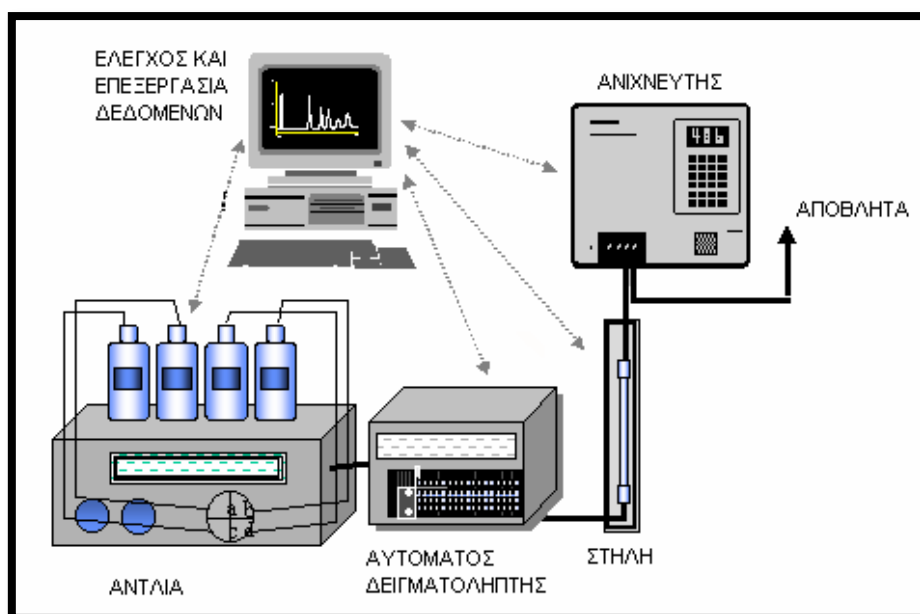
Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) είναι μια εξελιγμένη μέθοδος ενόργανης ανάλυσης, με χαρακτηριστικά την ακρίβεια και την επαναληψιμότητά της (Χριστοφιλόπουλος, 2012). Ακόμα, πρόκειται για μία ταχεία μέθοδο, καθώς ο χρόνος ανάλυσης είναι μόνο μερικά λεπτά. Χρησιμοποιείται τόσο για ποιοτική όσο και για ποσοτική ανάλυση δειγμάτων. Είναι κατάλληλη για την ανάλυση μη πτητικών ή θερμοευαίσθητων ουσιών, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορες χημικές ουσίες (αμινοξέα, υδατάνθρακες, αλκαλοειδή, αφλατοξίνες, βιταμίνες, φάρμακα, στεροειδή, αντιβιοτικά, λίπη, κ.λπ.) (Γιαντζή, 2007). Θεωρείται μία αξιόπιστη και ευαίσθητη τεχνική, που πλεονεκτεί αναφορικά με άλλες χρωματογραφικές μεθόδους για τους προαναφερθέντες λόγους. Ορισμένες φορές, απαιτείται η προετοιμασία του δείγματος πριν αναλυθεί με HPLC, όμως στο συγκεκριμένο πείραμα δεν κρίθηκε απαραίτητο, οπότε χρησιμοποιήθηκε η απευθείας έγχυση διαλυμάτων (direct injection) σε συνδυασμό με ανιχνευτή φωτοδιόδων (photodiode array/PDA).

4.4.2 Υλικά-Οργανολογία-Πειραματική διαδικασία

Τα εξής χημικά αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων (Χριστοφιλόπουλος, 2012):

- Δισφαινόλη Α (bisphenol A, BPA) της εταιρίας Aldrich.
- Σουλφαμεθοξαζόλη (sulfamethoxazole, SMX) από τον οίκο Fluka.
- Ακετονιτρίλιο (ACN) του οίκου Sigma-Aldrich, με βαθμό καθαρότητας $\geq 99,9\%$, κατάλληλο για υγρή χρωματογραφία.
- Ακετόνη καθαρότητας 99,99% από την εταιρία Fisher Scientific .
- Υπερκάθαρο (απιονισμένο 2 φορές) νερό από σύστημα καθαρισμού ύδατος EASYpureRF, της εταιρίας Barnstead/Thermolyne.

Όσον αφορά την οργανολογία, χρησιμοποιήθηκε σύστημα HPLC της εταιρίας Shimadzu, για την ποσοτικοποίηση και τον διαχωρισμό των οργανικών συστατικών (BPA και SMX). Το σύστημα αυτό ήταν εξοπλισμένο με μία αντλία δύο διαλυτών, έναν ανιχνευτή φθορισμού και έναν ανιχνευτή φωτοδιόδων. Μία παρόμοια διάταξη HPLC φαίνεται στην **Εικόνα 10**.



Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση ενός παρόμοιου συστήματος HPLC.

Για τον προσδιορισμό της BPA χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη Nucleosil 100-5 C18 με διαστάσεις 250mm x 4,6mm x 5μm (Macherey-Nagel, Duren, Germany) και η θερμοκρασία φούρνου ήταν 27 °C. Η κινητή φάση ήταν ακετονιτρίλιο : υπερκάρθαρο νερό σε αναλογία 50:50, με ισοκρατική έκλουση και ροή 1 mL min⁻¹. Ο όγκος του προς ανάλυση δείγματος ήταν 30μL και η ανίχνευση επιτεύχθηκε με ανιχνευτή φθορισμού ρυθμισμένο σε μήκος κύματος διέγερσης 277nm και εκπομπής 300nm. Η ανάλυση είχε διάρκεια 15min (Christofilopoulos et al., 2016).

Ο διαχωρισμός της SMX πραγματοποιήθηκε με μία χρωματογραφική στήλη του οίκου Alltech, που είχε διαστάσεις 250 mm x 4.6 mm x 5 μm (Deerfield, IL, USA). Η κινητή φάση αποτελούνταν από ρυθμιστικό διάλυμα ορθο-φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 0.02 mol L⁻¹ (pH 2.45) και ACN σε αναλογία 50:50. Η θερμοκρασία του φούρνου ήταν και πάλι 27 °C, η ροή 1 mL min⁻¹, ενώ το μήκος κύματος εκπομπής για τον ανιχνευτή UV ρυθμίστηκε στα 266nm (Christofilopoulos et al., 2016).

4.5. Μαθηματική μοντελοποίηση του συστήματος ΤΥ

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, αναπτύχθηκε ένα απλό μαθηματικό μοντέλο στο υπολογιστικό πακέτο MATLAB®, με σκοπό να προσομοιωθεί και να περιγραφεί η δυναμική βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης (εκτιμώμενη COD), του TN, του TP και της BPA στον ΤΥ. Το μοντέλο συνδυάζει κινητική αποδόμησης πρώτης τάξης με σχήμα ροής του αποβλήτου προσομοιωμένο από μια συστοιχία δοχείων πλήρους ανάμειξης σε σειρά.

Η πιλοτική μονάδα στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας λειτουργεί σε συνθήκες πλήρους ανακυκλοφορίας. Κατά τη διάρκεια κάθε πειραματικού κύκλου, η συγκέντρωση της εισόδου δεν είναι σταθερή συναρτήσει του χρόνου και συνεπώς, σε αντίθεση με τα περισσότερα μοντέλα πρώτης τάξης που εφαρμόζονται, δε μπορούν να επιλυθούν αναλυτικές αλγεβρικές εξισώσεις πρώτης τάξης που αφορούν συστήματα υπό μόνιμες συνθήκες (steady state conditions). Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε, επιλύεται αριθμητικά ένα σύστημα συνήθων διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης που αντιστοιχεί στα ισοζύγια μάζας για το COD, το TN, το TP και την BPA σε κάθε CSTR τμήμα. Επιπλέον, ως μεταβλητές κατάστασης θεωρούνται ο όγκος και η συγκέντρωση των συστατικών στο εξωτερικό δοχείο συλλογής. Η κινητική βιοαποδόμησης κάθε συστατικού θεωρήθηκε ίδια για κάθε τμήμα του υδροβιότοπου. Η θεώρηση αυτή είναι ισοδύναμη με τη θεώρηση ισοκατανεμημένου ριζικού συστήματος και μικροβιακής βιομάζας της ριζόσφαιρας κατά μήκος του ΤΥ. Επίσης, στο μοντέλο λαμβάνεται υπόψη και η απώλεια όγκου υγρού αποβλήτου μέσω εξάτμισης και εξατμισοδιαπνοής.

Το γενικό ισοζύγιο μάζας για κάθε συστατικό δίνεται από την **Εξίσωση 1**,

$$\frac{dC_{i,j}}{dt} \cdot V_j = Q_{in,j} \cdot C_{i,(j-1)} - Q_{out,j} \cdot C_{i,j} - k_i \cdot C_{i,j} \cdot V_j \quad (1)$$

Όπου τα i και j αναφέρονται στο i -οστό συστατικό και στο j -οστό διαδοχικό δοχείο, αντίστοιχα. Ειδικά για το πρώτο τμήμα, η συγκέντρωση εισόδου για κάθε συστατικό είναι ίση με την αντίστοιχη ομοιόμορφη συγκέντρωση στο εσωτερικό του τμήματος (**Εξίσωση 2**).

$$C_{i,0} = C_{i,ext. tank} \quad (2)$$

Σημειώνεται ότι οι διεργασίες βιοαποδόμησης λαμβάνουν χώρα μόνο στον ΤΥ και όχι στο εξωτερικό δοχείο. Επομένως, στο εξωτερικό δοχείο λαμβάνει χώρα μόνο ανάμειξη του περιεχόμενου υγρού αποβλήτου με το ρεύμα εξόδου από τη μονάδα (**Εξίσωση 3**).

$$\frac{dC_{i,tank}}{dt} \cdot V_{tank} = Q_{out,5} \cdot C_{i,5} - Q_{pump} \cdot C_{i,tank} \quad (3)$$

Ακόμη, στο μοντέλο που αναπτύχθηκε, θεωρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση μικροβιακής βιομάζας στη ριζόσφαιρα συναρτήσει του χρόνου. Επιπλέον, η επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στις μικροβιολογικές διεργασίες θεωρήθηκε αμελητέα.

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα τελευταία χρόνια, οι ΤΥ έχουν εφαρμοστεί ευρέως προκειμένου να αντιμετωπίσουν το παγκόσμιο πρόβλημα των υγρών αποβλήτων, ειδικά σε σχέση με τις φαρμακευτικές ουσίες και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) αλλά και με οργανικούς ρύπους (Deblonde et al., 2011; Li et al., 2014; Verlicchi and Zambello, 2014). Αν και οι ΤΥ χρησιμοποιούνται σπανίως για την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων λόγω του υψηλού κινδύνου απόφραξης (Hijosa-Valsero et al., 2011b), μερικοί ερευνητές έχουν μελετήσει την αποτελεσματικότητα των ΤΥ σε αυτό το είδος επεξεργασίας και έχουν καταλήξει ότι είναι ικανοποιητική (Carlson et al., 2013; Ranieri et al., 2011). Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι ΤΥ είναι αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση αναδυσόμενων οργανικών ρύπων (EOCs) από λύματα μέσω διαφόρων διαδικασιών, όπως η βιοδιάσπαση, η φωτοαποδόμηση, η προσρόφηση ή/και η φυτοεξυγίανση (Garcia-Rodríguez et al., 2014; Kadlec and Wallace, 2009; Randerson, 2006). Ωστόσο, οι ΤΥ χαρακτηρίζονται από ορισμένα μειονεκτήματα (απόφραξη, παγίδευση στερεών, σχηματισμός ιζημάτων, ανάπτυξη βιοφίλμ, χημική κατακρήμνιση, εποχική εξάρτηση, ανάγκη για μεγάλη χερσαία έκταση και μεγάλος χρόνος παραμονής), που πρέπει να ληφθούν υπόψη για να εξασφαλιστεί η ικανοποιητική τους απόδοση (Ahmed et al., 2017; Töre et al., 2012).

Στην παρούσα έρευνα, μια πιλοτική μονάδα ΤΥ οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής (HSSF CW) με το ελόφυτο *J. acutus* και ερευνήθηκε όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της στην πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Η μελέτη αυτή αποτελείται από δέκα πειραματικούς κύκλους, οι οποίοι πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια ενός έτους. Οι κύκλοι χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με το αν είχαν χαμηλή ή υψηλή αρχική συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Αναλυτικά, η συγκέντρωση εισροής του COD κυμαίνονταν από 50 έως 100 mg/L στους πειραματικούς κύκλους χαμηλής συγκέντρωσης COD (1^{ος}, 2^{ος}, 3^{ος}, 6^{ος} και 10^{ος}), ενώ η αντίστοιχη

συγκέντρωση για τους πειραματικούς κύκλους υψηλής συγκέντρωσης COD (4° , 5° , 7° , 8° και 9°) κυμαίνονταν από 300 έως 500 mg COD/L. Κατά τη διάρκεια των πέντε πρώτων πειραματικών κύκλων, το εξωτερικό βαρέλι όγκου 50L πληρώθηκε με το συνθετικό απόβλητο που περιγράφηκε στον **Πίνακα 3**. Στον 6° , 7° και 8° πειραματικό κύκλο, προστέθηκε δισφαινόλη Α (BPA) στο απόβλητο. Στον 9° πειραματικό κύκλο, προστέθηκε σουλφαμεθοξαζόλη (SMX) στο συνθετικό απόβλητο, ενώ στον τελευταίο (10°) πειραματικό κύκλο, το απόβλητο ενισχύθηκε με μίγμα και των δύο EOCs (BPA, SMX).

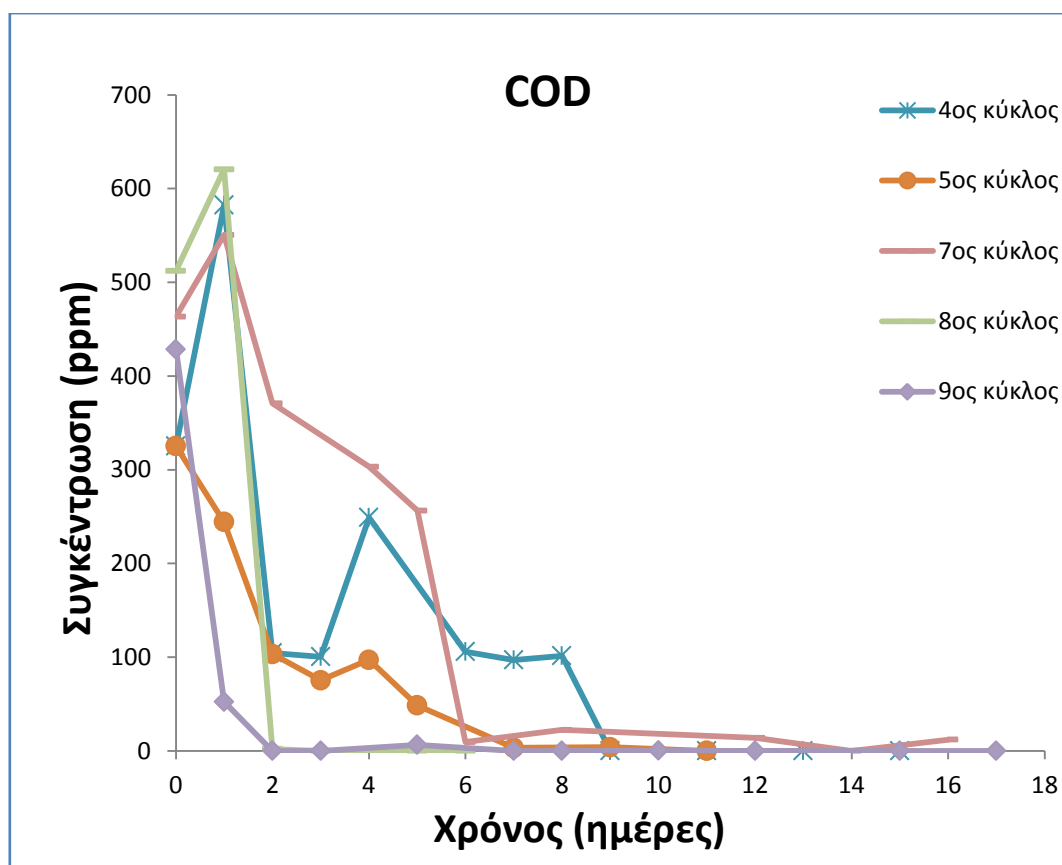
5.1 Απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, του αζώτου και του ολικού φωσφόρου από τον υδροβιότοπο

Κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων πειραματικών κύκλων, η απομάκρυνση του COD κυμαίνονταν από 40 έως 100% σε διάστημα 12-20 ημερών (**Πίνακας 4**), αν και η συγκέντρωση ήταν σε χαμηλά επίπεδα, πιθανώς επειδή ο ΤΥ χρειάστηκε κάποιο χρόνο προσαρμογής στο απόβλητο, ώστε να το απομακρύνει αποτελεσματικά (Gorito et al., 2017).

Πίνακας 4. Σύγκριση των % απομακρύνσεων των παραμέτρων ποιότητας του νερού στους πειραματικούς κύκλους υψηλής και χαμηλής συγκέντρωσης COD.

Συστατικό	Χαμηλή συγκέντρωση COD	Υψηλή συγκέντρωση COD
COD	-67	-99
TN	-76	-69
NO ₃ ⁻ -N	+677	+384
TP	-76	-46

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων υψηλής συγκέντρωσης COD, ο ΤΥ κατάφερε να απομακρύνει αποτελεσματικά υψηλές συγκεντρώσεις COD μέσα σε 2-9 ημέρες, δεδομένου ότι η μέση απομάκρυνση ήταν 97-100% (**Σχήμα 5**).



Σχήμα 5. Μέση συγκέντρωση COD (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υδροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD.

Σύμφωνα με τους Xu et al. (2010), η απομάκρυνση του COD μειώθηκε καθώς αυξανόταν η συγκέντρωσή του, επομένως η απομάκρυνση του COD δεν ήταν τόσο αποτελεσματική όσο στην παρούσα μελέτη, όπου το σύστημα του TY πέτυχε την πλήρη απομάκρυνση του COD (μέση απομάκρυνση: 99%) κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων υψηλής συγκέντρωσης COD. Επιπλέον, η παρουσία των BPA και SMX δεν επηρέασε την ικανότητα του TY να απομακρύνει το COD, αφού το COD απομακρύνθηκε εντελώς από το σύστημα, ανεξάρτητα από τη προσθήκη αυτών των δύο ρύπων (**Πίνακας 5**).

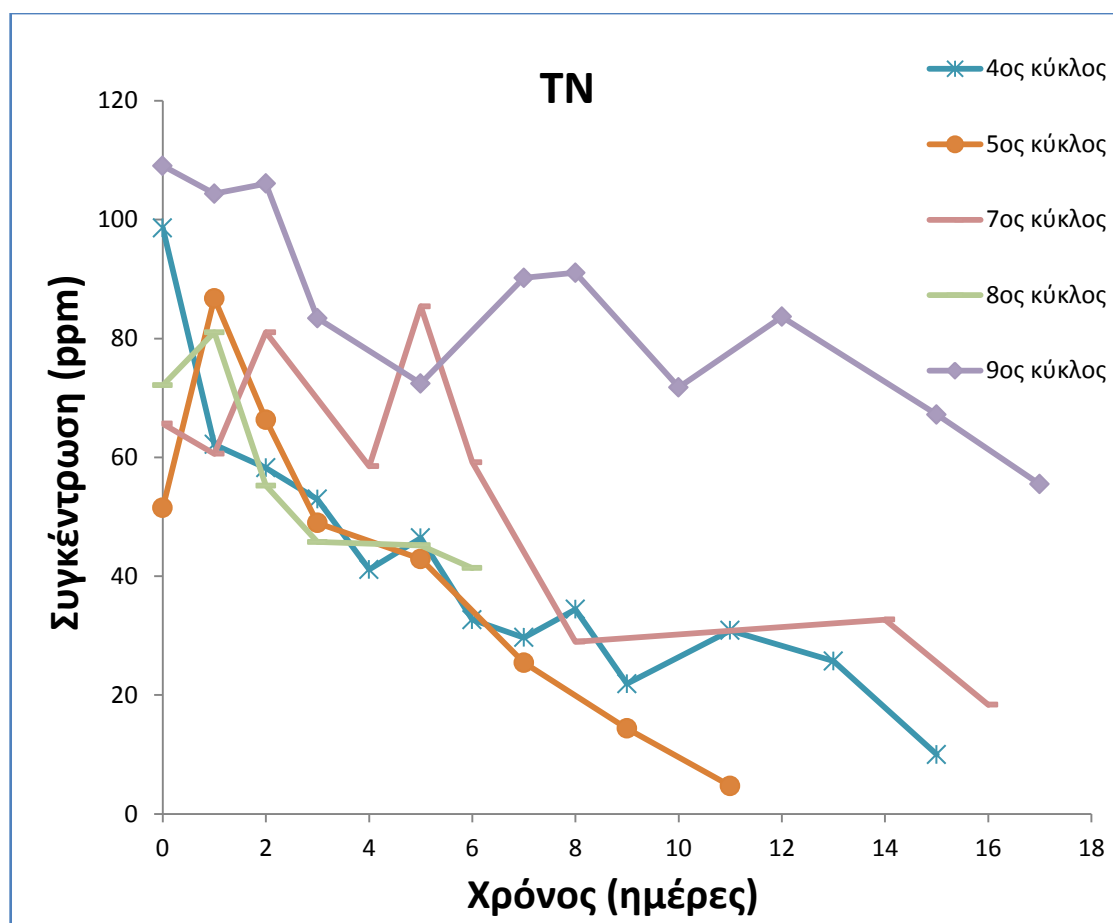
Έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες που περιγράφουν την υψηλή αποδοτικότητα των ελόφυτων στην επεξεργασία αστικών λυμάτων, σε συνδυασμό με τη μελέτη της επίδρασης υψηλών συγκεντρώσεων COD στη φυσιολογία των φυτών (Garcia-Rodríguez et al., 2014; Vymazal, 2013). Συγκεκριμένα, υψηλά επίπεδα COD (≥ 400 mg/L) προκάλεσαν μείωση της ταχύτητας φωτοσύνθεσης, πολλές μεταβολές στην φυσιολογία και γενικά διατάραξη του μεταβολισμού του *Phragmites australis* (Xu et al., 2010).

Ωστόσο, με βάση την οπτική παρατήρηση, τα φυτά της παρούσας μελέτης φαίνονταν να μεγαλώνουν κανονικά, ανεξάρτητα από τις αυξημένες συγκεντρώσεις των COD και EOCs.

Πίνακας 5. Σύγκριση των % απομακρύνσεων των παραμέτρων ποιότητας του νερού στους πειραματικούς κύκλους υψηλής συγκέντρωσης COD με ή χωρίς την επιμόλυνση με BPA και SMX.

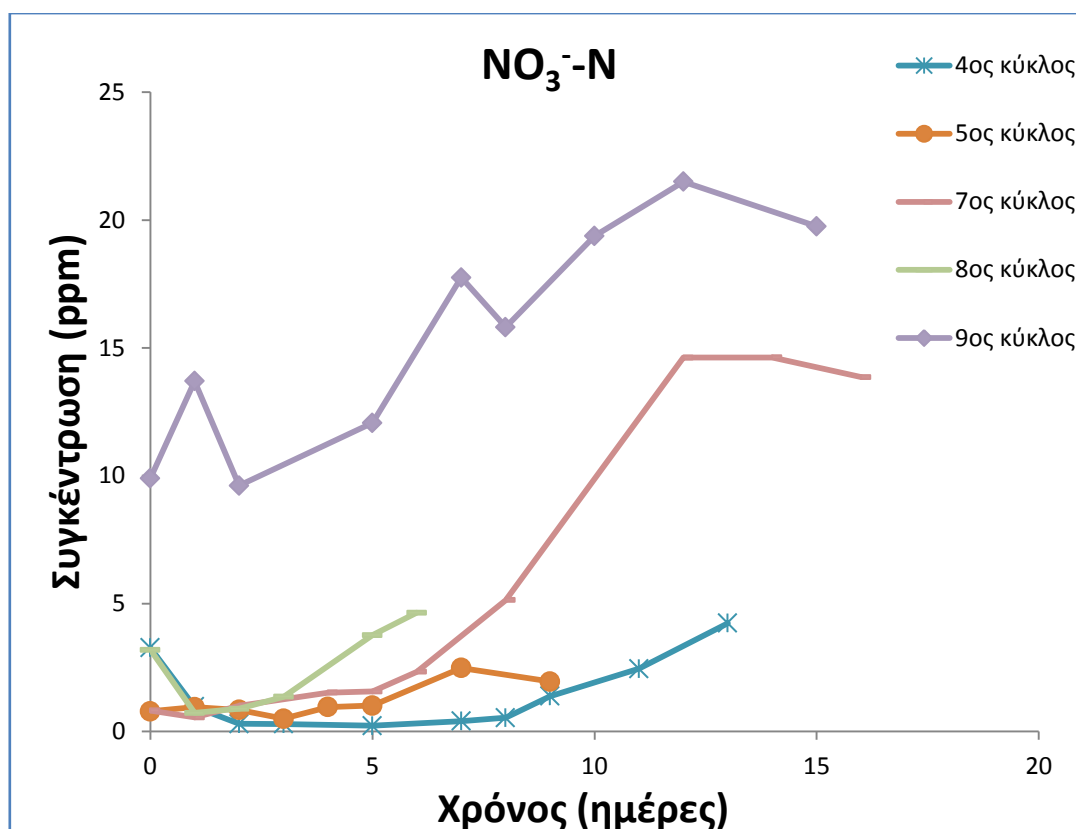
Συστατικό	Συνθετικό απόβλητο χωρίς BPA/SMX	Προσθήκη BPA στο απόβλητο	Προσθήκη SMX στο απόβλητο
COD	-99	-99	-100
TN	-90	-57	-49
NO ₃ ⁻ -N	+88	+822	+99
TP	-63	-35	-33

Το **Σχήμα 6** παρουσιάζει τη μέση συγκέντρωση του ολικού αζώτου (TN) κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων υψηλής συγκέντρωσης COD. Η απομάκρυνση του TN κυμάνθηκε από 43 έως 91% κατά τη διάρκεια 6-17 ημερών. Η υψηλότερη και γρηγορότερη απομάκρυνση επιτεύχθηκε στον 5^ο πειραματικό κύκλο (κύκλος με υψηλή συγκέντρωση COD), αφού η απομάκρυνση ήταν 91% εντός 11 ημερών. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του TN ήταν υψηλότερη στους πειραματικούς κύκλους με χαμηλή συγκέντρωση COD (76%), σε σύγκριση με αυτή των πειραματικών κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD (69%) (**Πίνακας 4**). Ακόμη, η παρουσία των EOCs (BPA, SMX) στο σύστημα του ΤΥ προκάλεσε τη μείωση της απομάκρυνσης του TN, όσον αφορά τους πειραματικούς κύκλους με υψηλή συγκέντρωση COD (**Πίνακας 5**).



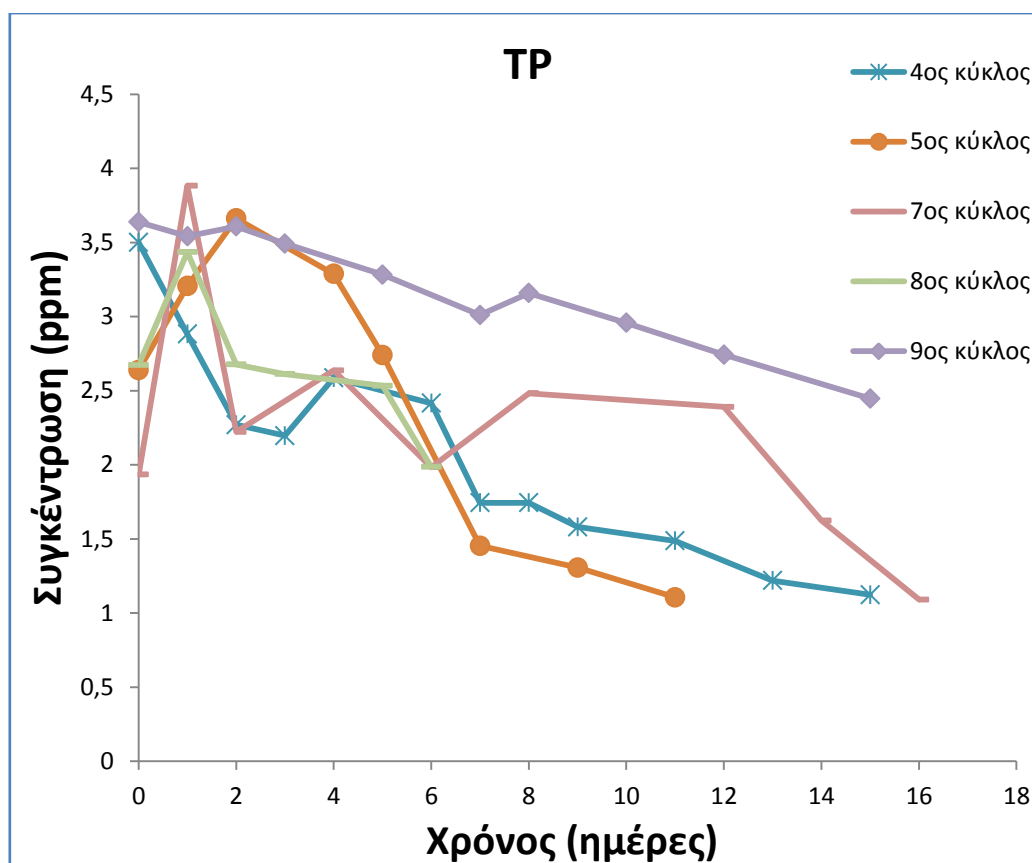
Σχήμα 6. Μέση συγκέντρωση TN (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD.

Σχετικά με τα νιτρικά ιόντα (NO_3^- -N), παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης τους (μέση αύξηση: 384%) κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων υψηλής συγκέντρωσης COD (**Σχήμα 7**), λόγω της νιτροποίησης. Μία αξιοσημείωτη αύξηση πραγματοποιήθηκε στο 7^ο πειραματικό κύκλο (1598% μέσα σε 16 ημέρες), ενώ στους υπόλοιπους πειραματικούς κύκλους η αύξηση των νιτρικών κυμαινόταν από 29 έως 148% εντός 6-15 ημερών. Επίσης, η αύξηση των NO_3^- -N ήταν 822% και 99% κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων υψηλής συγκέντρωσης COD με προσθήκη BPA και SMX αντίστοιχα, ενώ η αντίστοιχη αύξηση ήταν χαμηλότερη (88%) στους υπόλοιπους πειραματικούς κύκλους υψηλής συγκέντρωσης COD, γεγονός που δείχνει ότι η προσθήκη των EOCs στο απόβλητο προκάλεσε μεγαλύτερη αύξηση των NO_3^- -N στο σύστημα (**Πίνακας 5**).



Σχήμα 7. Μέση συγκέντρωση $\text{NO}_3^- \text{-N}$ (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD.

Όσον αφορά τους πειραματικούς κύκλους υψηλής συγκέντρωσης COD, η απομάκρυνση του ολικού φωσφόρου (TP) κυμαινόταν από 26 έως 68% μέσα σε 6-16 ημέρες (**Σχήμα 8**). Τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα επιτεύχθηκαν στον 4^ο και 5^ο πειραματικό κύκλο, κατά την διάρκεια των οποίων η απομάκρυνση του TP έφτασε το 68% εντός 15 ημερών και το 58% μέσα σε 11 ημέρες, αντίστοιχα. Επιπλέον, ο ΤΥ απομάκρυνε τον TP αποτελεσματικότερα στους πειραματικούς κύκλους χαμηλής συγκέντρωσης COD, σε σύγκριση με τους πειραματικούς κύκλους υψηλής συγκέντρωσης COD (75% και 46% μέση απομάκρυνση, αντίστοιχα) (**Πίνακας 4**). Όταν έγινε η προσθήκη των EOCs στο συνθετικό απόβλητο, επηρεάστηκε αρνητικά η απομάκρυνση του TP. Λεπτομερώς, η απομάκρυνση του TP μειώθηκε στο 35% μετά την προσθήκη της BPA και στο 33% μετά την προσθήκη της SMX στο σύστημα (**Πίνακας 5**).



Σχήμα 8. Μέση συγκέντρωση TP (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υδροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με υψηλή συγκέντρωση COD.

Στην παρούσα μελέτη, η πιλοτική μονάδα του ΤΥ εμφάνισε τις ακόλουθες μέσες απομακρύνσεις των ποιοτικών παραμέτρων νερού στους πειραματικούς κύκλους υψηλής συγκέντρωσης COD: -99% για το COD, -69% για το TN, +384% για NO_3^- -N και -46% για τον TP (**Πίνακας 4**). Παρομοίως, η αποτελεσματικότητα των ΤΥ στη βελτίωση των παραμέτρων ποιότητας νερού έχει ερευνηθεί ευρέως (Vymazal, 2014; Zhi and Ji, 2012). Σε γενικές γραμμές, οι ΤΥ με ελόφυτα θεωρούνται αποτελεσματικοί στην βελτίωση της ποιότητας του νερού, όμως αυτό εξαρτάται από ορισμένες παραμέτρους (είδος φυτού, πυκνότητα βλάστησης, τύπος ΤΥ, περιβαλλοντικές συνθήκες κ.λπ.) (Garcia-Rodríguez et al., 2014; Vymazal, 2013). Για παράδειγμα, οι ΤΥ έχουν χρησιμοποιηθεί, προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα του νερού ρυπασμένων ποταμών με μέσες απομακρύνσεις των TP και TN που έφθαναν το 60% και 70%, αντίστοιχα (Jia et al., 2014). Σε μια άλλη μελέτη, οι Villalobos et al. (2013) ανέφεραν ότι η μέση απομάκρυνση του COD ήταν 59% σε τεχνητούς

υγροβιότοπους HSSF με *Scirpus sp.* (αρχική συγκέντρωση COD: 200 mg/L) και η απομάκρυνση των $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ήταν 49% και των $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ήταν 32% σε τεχνητούς υγροβιότοπους HSSF με *Typha latifolia* (αρχικές συγκεντρώσεις: 37 mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ /L και 33 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ /L). Ομοίως, οι Mietto and Borin (2013) μελέτησαν τις επιδόσεις ενός τεχνητού υγροβιότοπου HSSF με *P. australis* και κατέληξαν σε 59% μείωση για το TN και 70% μείωση για το COD (χαρακτηριστικά εισροής μέσου: 81,9 mg TN /L και 354,5 mg COD /L).

Επιπλέον, έχει διατυπωθεί η άποψη ότι υπάρχουν διάφορες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της αποδοτικότητας της απομάκρυνσης των EOCs και των ποιοτικών παραμέτρων του νερού (Chen et al., 2016). Λεπτομερώς, η συσχέτιση μεταξύ της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση του COD και διαφόρων PPCPs εξαρτάται από τον ρύπο, δεδομένου ότι φαίνεται να είναι τόσο θετική (καφεΐνη, κετοπροφαΐνη, μετοπρολόλη) όσο και αρνητική (παρακεταμόλη, ιβουπροφαΐνη, δικλοφαινάκη). Οι Zhu et al. (2017) διαπίστωσαν ότι η προσθήκη 2 mg SMX /L δεν είχε καμία επίδραση στην απομάκρυνση του COD, ωστόσο παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της απομάκρυνσης του TN, αποτελέσματα που είναι σύμφωνα και με την παρούσα μελέτη (**Πίνακας 5**). Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι αν γνωρίζουμε μερικές από τις παραμέτρους ποιότητας του νερού (COD, BOD₅, TP, το $\text{NH}_4^+\text{-N}$ κ.λπ.), ίσως να μπορούσαμε να προβλέψουμε τις απομακρύνσεις ορισμένων EOCs (Chen et al., 2016).

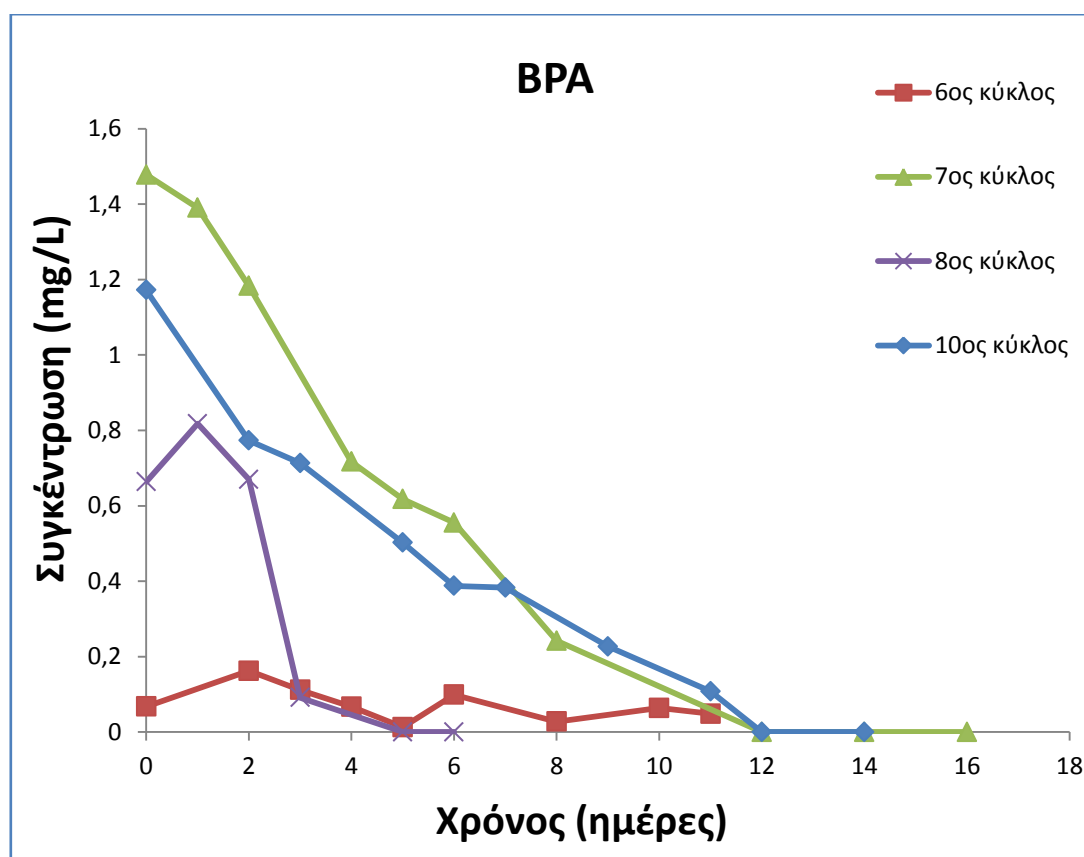
5.2 Απομάκρυνση της δισφαινόλης Α από το σύστημα

Η μέση συγκέντρωση της BPA κατά τους τέσσερις πειραματικούς κύκλους (6^{ος}, 7^{ος}, 8^{ος} και 10^{ος}) παρουσιάζεται στο **Σχήμα 9**. Στον 6^ο πειραματικό κύκλο, η απομάκρυνση της BPA ήταν 28% εντός 11 ημερών. Στους επόμενους κύκλους, τα αποτελέσματα ήταν πιο ικανοποιητικά, δεδομένου ότι η BPA ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης (limit of detection, LOD= $1.21816 \cdot 10^{-5}$ mg/L) στην εκροή του ΤΥ εντός 5-12 ημερών, ανεξάρτητα από τις αυξανόμενες αρχικές συγκεντρώσεις της BPA και την προσθήκη της SMX. Επιπλέον, η BPA απομακρύνθηκε πλήρως μέσα σε 12 ημέρες κατά τη διάρκεια του 7^{ου} πειραματικού κύκλου (κύκλος υψηλής συγκέντρωσης COD με την υψηλότερη αρχική συγκέντρωση BPA).

Η αποτελεσματικότητα των ΤΥ στην απομάκρυνση της BPA από λύματα έχει ερευνηθεί εκτενώς (Dodgen et al., 2013; Garcia-Rodríguez et al., 2014; Qin et al., 2015). Για παράδειγμα, μία πιλοτική μονάδα ΤΥ με *J. acutus* εμφάνισε αποτελεσματική απομάκρυνση της BPA (Christofilopoulos et al., 2014). Σε μια άλλη μελέτη, η BPA απομακρύνθηκε πλήρως (αρχική συγκέντρωση BPA: 5 mg/L), χρησιμοποιώντας το φυτό *Ipomoea* (Noureddin et al., 2004). Επιπλέον, η απομάκρυνση της BPA έφτασε το 55,4%, σε πιλοτικούς τεχνητούς υδροβιότοπους HSSF και VF που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία αστικών λυμάτων εμπλουτισμένων με EDCs (Papaevangelou et al., 2016). Σε αυτή τη μελέτη, οι ερευνητές πρότειναν ότι τα κύρια μονοπάτια αποδόμησης των EDCs είναι: η βιοαποδόμηση τους υπό αερόβιες ή/και αναερόβιες συνθήκες και η προσρόφηση τους στην οργανική ύλη του υποστρώματος.

Στους ΤΥ, η αερόβια αποδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να γίνει *in planta* (εντός του φυτού) από τα ίδια τα φυτά ή/και τα ενδοφυτικά τους βακτήρια ή στη ριζόσφαιρα από μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας (Barac et al., 2004; Saiyood et al., 2010; Stottmeister et al., 2003; Toyama et al., 2009). Τα ελόφυτα είναι σε θέση να μεταβολίζουν οργανικούς ρύπους σε τρεις φάσεις (μετασχηματισμός, σύζευξη, διαχωρισμός) (Stottmeister et al., 2003). Επιπλέον, η απομάκρυνση της BPA μπορεί να δικαιολογηθεί, διευκρινίζοντας την θετική συμβολή των μικροοργανισμών στην απομάκρυνση των EOCs από συστήματα ΤΥ (Abhilash et al., 2012; Barac et al., 2004). Λεπτομερώς, οι

μικροοργανισμοί διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες που διεξάγονται στους ΤΥ, οι οποίες είναι αερόβιες κοντά στις ρίζες (μικροβιακή κοινότητα ριζόσφαιρας) ή αναερόβιες στο έδαφος (απονιτροποίηση, μείωση θειικών, μεθανογένεση), ανάλογα με το ποσό του διαθέσιμου οξυγόνου (Stottmeister et al., 2003). Όσον αφορά τα ενδοφυτικά βακτήρια, αυτά είναι εξοπλισμένα με καταβολικά γονίδια, που βοηθούν το φυτό να απομακρύνει διάφορους ΕΟCs, ενισχύοντας έμμεσα την αποτελεσματικότητα των ΤΥ (Afzal et al., 2014). Συγκεκριμένα, το *J. acutus* φιλοξενεί μεγάλο αριθμό ενδοφυτικών βακτηρίων που είναι ικανά να απομακρύνουν την BPA, γεγονός που υποδηλώνει την πιθανή συμβολή αυτής της κοινότητας στην αποτελεσματικότητα του ΤΥ (Syranidou et al., 2016).



Σχήμα 9. Μέση συγκέντρωση BPA (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο.

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η παρουσία της SMX δεν επηρέασε την απομάκρυνση της BPA από τον ΤΥ, δεδομένου ότι η BPA απομακρύνθηκε εντελώς εντός 12 ημερών στον 10^ο πειραματικό κύκλο (κύκλος με μίγμα αποβλήτου, BPA και SMX). Ομοίως, η απομάκρυνση της BPA ολοκληρώθηκε εντός 12 ημερών κατά τη διάρκεια του 7^{ου} πειραματικού κύκλου, όπου στο συνθετικό απόβλητο προστέθηκε μόνο BPA (αρχική συγκέντρωση BPA: 1.48 mg/L).

5.3 Μηδενική απομάκρυνση της σουλφαμεθοξαζόλης

Κατά τη διάρκεια του 9^{ου} και 10^{ου} πειραματικού κύκλου, 1 mg SMX /L προστέθηκε στο συνθετικό απόβλητο, ξεχωριστά ή συνδυαστικά με BPA, αντίστοιχα. Και στους δύο κύκλους, η συγκέντρωση της SMX στο λύμα παρέμεινε σταθερή. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις, η απομάκρυνση αυτού του αντιβιοτικού από οικιακά λύματα βρέθηκε να κυμαίνεται από +12% μέχρι -104% σε ΤΥ τεσσάρων περιοχών της Σουηδίας (Breitholtz et al., 2012). Επιπλέον, η SMX απομακρύνθηκε ελάχιστα από συστήματα ΤΥ, που εφαρμόστηκαν για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (Auvinen et al., 2017; Ávila et al., 2017), ενώ η απομάκρυνση της ανήλθε σε 16% σε πιλοτικούς τεχνητούς υδροβιότοπους HSSF (Verlicchi et al., 2013). Σε μια άλλη μελέτη, οι ερευνητές μελέτησαν την αποτελεσματικότητα ενός ΤΥ στην απομάκρυνση συνθετικού αστικού λύματος, εμπλουτισμένου με 5 mg SMX /L. Η συγκέντρωση της SMX μειώθηκε σε μικρό ποσοστό (24-30%), ανεξάρτητα από τη βλάστηση (Nowrotek et al., 2016). Ωστόσο, οι Hijosa-valsero et al. (2011) πρότειναν ότι οι τεχνητοί υδροβιότοποι HSSF είναι σε θέση να απομακρύνουν το 87% της SMX.

Όσον αφορά τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, οι μεταβολές των συγκεντρώσεων της SMX θα μπορούσαν να αποδοθούν σε άγνωστες συζεύξεις-αποσυζεύξεις μεταξύ του αντιβιοτικού και της ενεργοποιημένης ιλύος (Radjenovic et al., 2008). Συγκεκριμένα, η SMX εισέρχεται στα λύματα ως προϊόν μεταβολισμού (N₄-ακετυλο-σουλφαμεθοξαζόλη), αλλά στη συνέχεια μπορεί να μετατραπεί ξανά στην αρχική της μορφή (Gobel et al., 2005, 2004).

5.4 Μαθηματική μοντελοποίηση των διεργασιών βιοαποδόμησης στην πιλοτική μονάδα τεχνητού υγροβιότοπου

Τα τελευταία χρόνια, ο τομέας της μαθηματικής μοντελοποίησης των ΤΥ έχει αναπτυχθεί σημαντικά, κυρίως λόγω της αυξανόμενης εφαρμογής των υγροβιότοπων στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, όσο και λόγω της αυξανόμενης αυστηρότητας στην επιβολή μέτρων ποιότητας των νερών. Τα μοντέλα δυναμικής για τους τεχνητούς υγροβιότοπους HSSF ποικίλουν, από απλούς πρακτικούς εμπειρικούς κανόνες και μοντέλα παλινδρόμησης έως τα καθιερωμένα μοντέλα κινητικής πρώτης τάξης, τα μοντέλα κινητικής Monod και τα πιο περίπλοκα μοντέλα διεργασιών (Rousseau et al., 2004).

Μεταξύ των μεθόδων που εφαρμόζονται για την προσομοίωση της ροής και ανάμιξης του αποβλήτου στα μοντέλα των ΤΥ, το σχήμα των πλήρους ανάμιξης δοχείων σε σειρά (tanks-in-series pattern, TIS) είναι ένα από τα ευρέως υιοθετούμενα (Langergraber et al., 2009). Τυπικά, στο σχήμα αυτό ο ΤΥ χωρίζεται νοητά σε ένα πλήθος διαδοχικών δοχείων σε σειρά, έτσι ώστε η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου ρύπου ή συστατικού που εξέρχεται από κάθε δοχείο να είναι ίση με την ομοιόμορφη συγκέντρωση στο εσωτερικό του εν προκειμένω δοχείου (Kadlec and Wallace, 2009). Την προσέγγιση των δοχείων σε σειρά ή παράλληλα, συνδυάζοντας δοχεία πλήρους ανάμειξης ή/και εμβολικής ροής, προτείνουν επίσης σε εργασία τους οι Marsili-Libelli and Checchi (2005), ως απλοποιημένο εργαλείο σχεδιασμού. Λόγω της μικρής κλίμακας, η υδραυλική συμπεριφορά της πιλοτικής μονάδας ΤΥ εκτιμάται ότι προσεγγίζεται ικανοποιητικά μέσω της προσέγγισης TIS, όπου η ροή του αποβλήτου προσομοιώνεται από έναν ενδιάμεσο τύπο ροής μεταξύ της πλήρους αναμεμιγμένης (continuous stirred-tank reactor, CSTR) και εμβολικής ροής (plug flow reactors, PFR). Επομένως, στην παρούσα εργασία υιοθετήθηκε το μοντέλο TIS με διαμερισματοποίηση του ΤΥ σε 5 ίσου όγκου CSTR τμήματα.

Εφόσον στην περίπτωση μελέτης του ΤΥ πληρείται η συνθήκη μη κορεσμού, αφού η συγκέντρωση των θεωρούμενων συστατικών είναι χαμηλή, το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης θεωρείται καταλληλότερο έναντι του κινητικού μοντέλου Monod. Τα μοντέλα πρώτης τάξης ενσωματώνουν όλες τις

βιολογικές, χημικές και φυσικές επιδράσεις στην απομάκρυνση των συστατικών-ρύπων σε μια μοναδική παράμετρο (k). Παρά την απλότητά τους και το γεγονός ότι δεν ερμηνεύουν το μηχανισμό των υφισταμένων εσωτερικών διεργασιών (μοντέλα τύπου «black box»), τα μοντέλα πρώτης τάξης χρησιμοποιούνται ευρέως για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των ΤΥ (IWA, 2000; USEPA, 2000b). Επιπλέον, σύμφωνα με τους Rousseau et al. (2004), οι οποίοι συνέκριναν τα αποτελέσματα διαφόρων μοντέλων σε μελέτες ΤΥ, τα μοντέλα πρώτης τάξης δείχνουν να είναι περισσότερο κατάλληλα για το σχεδιασμό των ΤΥ οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής.

Το μοντέλο βαθμονομήθηκε βάσει των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης εισόδου και εξόδου και οι κινητικές παράμετροι που προέκυψαν φαίνονται στο **Πίνακα 6**.

Πίνακας 6. Ρυθμοί αποδόμησης για τον τεχνητό υδροβιότοπο όπου αναπτυσσόταν το *J. acutus*.

Συστατικό	Ογκομετρική κινητική σταθερά $k_v(d^{-1})$
COD	0.72
TN	0.48
TP	0.26
BPA	1.2

Οι Langergraber et al. (2009) αναφέρουν ειδικά για το COD, ότι κατά τη μοντελοποίηση ανάλογου πιλοτικού ΤΥ με την προσέγγιση των TIS (μέσο πλήθος δοχείων 7 και μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος με 40.1 ώρες) η κινητική σταθερά βιοαποδόμησης για το COD προέκυψε $0.96 d^{-1}$.

Επίσης, μέσω του μαθηματικού μοντέλου, διερευνήθηκε η συμπεριφορά του συστήματος υπό μόνιμες συνθήκες. Οι παράμετροι που εφαρμόστηκαν ήταν οι προσδιορισθείσες κατά τη βαθμονόμηση του μοντέλου. Στην προκειμένη περίπτωση, θεωρήθηκε συνεχής είσοδος αποβλήτου στο σύστημα με σταθερή συγκέντρωση και ογκομετρικό ρυθμό παροχής. Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, προκειμένου να επιτευχθεί

απομάκρυνση μεγαλύτερη από 90% για το COD και τη BPA, ο μέγιστος ρυθμός φόρτισης του συστήματος με απόβλητο θα πρέπει να είναι 3 L/d. Με το ρυθμό αυτό, η απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου θα είναι αντιστοίχως 79% και 39%. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τη γενική παρατήρηση ότι οι τεχνητοί υγροβιότοποι HSSF είναι λιγότερο αποδοτικοί στην απομάκρυνση των θρεπτικών N και P, ενώ αντίθετα παρουσιάζουν καλύτερη απομάκρυνση οργανικών και ολικών αιωρούμενων στερεών (total suspended solids, TSS) (Mitchell and McNevin, 2001).

5.7 Συμπεράσματα-Προτάσεις

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, η πιλοτική μονάδα του τεχνητού υδροβιότοπου οριζόντιας υπο-επιφανειακής ροής, που φυτεύτηκε με το ελόφυτο *J. acutus*, αποδείχθηκε κατάλληλη για την πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων, καθώς παρουσίασε αρκετά ικανοποιητικές απομακρύνσεις των παραμέτρων ποιότητας νερού (COD, TN, NO_3^- -N, TP). Πιο συγκεκριμένα, το COD απομακρύνθηκε από το σύστημα αποτελεσματικότερα στους πειραματικούς κύκλους υψηλής συγκέντρωσης COD, σε αντίθεση με το TN και τον TP που παρουσίασαν πιο ικανοποιητικές απομακρύνσεις στους πειραματικούς κύκλους χαμηλής συγκέντρωσης COD.

Επιπλέον, η αποδοτικότητα του ΤΥ στην αποδόμηση ενδοκρινικών διαταρακτών κρίθηκε γενικά ικανοποιητική. Το σύστημα της πιλοτικής μονάδας με την συμβολή τόσο του φυτού *J. acutus* όσο και της μικροβιακής κοινότητας (ενδοφυτικά βακτήρια και μικροοργανισμοί της ριζόσφαιρας) κατόρθωσε να απομακρύνει αποτελεσματικά την BPA. Ωστόσο, τα αποτελέσματα για την SMX έδειξαν ότι ο συγκεκριμένος ΤΥ δεν είχε την ικανότητα να απομακρύνει το αντιβιοτικό αυτό, αφού η συγκέντρωση παρέμενε σταθερή κατά την διάρκεια των πειραματικών κύκλων.

Όσον αφορά την επίδραση των EOCs στις ποιοτικές παραμέτρους του νερού, συμπεραίνουμε ότι μπορεί να είναι θετική, αρνητική ή και μηδενική, αναλόγως την κάθε περίπτωση. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση του COD δεν επηρεάστηκε από την παρουσία των BPA και SMX, οι απομακρύνσεις των TP και TN μειώθηκαν, ενώ η απομάκρυνση των NO_3^- -N ενισχύθηκε.

Λαμβάνοντας υπόψη την μαθηματική μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων, καταλαβαίνουμε ότι κάποια συστατικά απομακρύνονται με πιο γρήγορους ρυθμούς αποδόμησης σε σχέση με άλλα. Η BPA παρουσίασε την πιο ικανοποιητική απομάκρυνση, ενώ ακολούθησε το COD, κατόπιν τα TN και TP.

Τέλος, ως προτάσεις για περαιτέρω έρευνα αποτελούν πειράματα με μίγμα περισσότερων αναδυόμενων οργανικών ρύπων, ώστε να μελετηθεί εκτενέστερα η αποτελεσματικότητα των ΤΥ με *J. acutus* στην επεξεργασία πιο σύνθετων λυμάτων. Ακόμη, προτείνεται η λεπτομερέστερη έρευνα στην επίδραση οργανικών και ανόργανων ουσιών και σε άλλες παραμέτρους

ποιότητας του νερού (TSS, BOD κ.λπ.), όπως επίσης και η εκτίμηση της συμβολής του φυτού και της σχετιζόμενης μικροβιακής πανίδας, ώστε να εντοπιστούν οι παράμετροι βελτιστοποίησης της λειτουργίας των ΤΥ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ελληνική βιβλιογραφία

- Αραβώσης, Κ., Κούγκουλος, Α., Λέγκας, Κ., Μάκκας, Α., Πατσή, Κ., 2003. Ανάπτυξη Μεθοδολογίας για την Αξιολόγηση των Εναλλακτικών Μεθόδων Επεξεργασίας Υγρών Απόβλητων με τη Χρήση Πολυκριτηριακής Ανάλυσης. Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας, Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας 9, 417–446.
- Γιαντζή, Ε., 2007. Προσδιορισμός δισφαινόλης Α , οκτυλφαινόλης και νονυλφαινόλης σε υδατικά διαλύματα με χρήση της τεχνικής μικροεκχύλισης με ελεύθερη σταγόνα. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Γκαύρου, Γ., 2016. Ικανότητα απομάκρυνσης Cd, Ni και Zn τεχνητών υδροβιότοπων με δύο είδη αλοφύτων για επεξεργασία ρυπασμένου νερού. Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Δρόσου, Α., 2009. Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικές μήτρες. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Μανουσάκη, Ε., 2008. Χαρακτηρισμός της ικανότητας μεσογειακών φυτών για απομάκρυνση Pb και Cd από ρυπασμένα εδάφη. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Σοφιανός, Σ., 2016. Επεξεργασία λυμάτων υψηλής αλατότητας με υδροβιότοπους. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Τερζάκης, Σ., 2009. Σύγκριση της απόδοσης εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Τριανταφύλλου, Κ., 2017. Απομάκρυνση αναδυόμενων οργανικών ρύπων από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα με χρήση υδροβιότοπου. Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Φροντιστής, Ζ., 2011. Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων δειργασιών οξείδωσης. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Χατάς, Ι., 2013. Ριζοδιάσπαση Δισφαινόλης Α (BPA) από αλόφυτα. Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Χριστοφιλόπουλος, Σ., 2012. Κατασκευή πιλοτικής μονάδας για τη μελέτη φυτοαποκατάστασης εδάφους και υπόγειου νερού ρυπασμένο με δισφαινόλη. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης,

Χαριά.

2. Διεθνής βιβλιογραφία

- Abhilash, P.C., Powell, J.R., Singh, H.B., Singh, B.K., 2012. Plant–microbe interactions: novel applications for exploitation in multipurpose remediation technologies. Trends Biotechnol. 30, 416–420. doi:10.1016/j.tibtech.2012.04.004
- Afzal, M., Khan, Q.M., Sessitsch, A., 2014. Endophytic bacteria: Prospects and applications for the phytoremediation of organic pollutants. Chemosphere 117, 232–242. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.06.078
- Ahmed, B.M., Zhou, J.L., Hao, H., Guo, W., Thomaidis, N.S., Xu, J., 2017. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. J. Hazard. Mater. 323, 274–298. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.045
- Aiyuk, S., Verstraete, W., 2004. Sedimentological evolution in an UASB treating SYNTHES, a new representative synthetic sewage, at low loading rates. Bioresour. Technol. 93, 269–278. doi:10.1016/j.biortech.2003.11.006
- Auvinen, H., Havran, I., Hubau, L., Vanseveren, L., Gebhardt, W., Linnemann, V., Oirschot, D. Van, Du Laing, G., Rousseau, D.P.L., 2017. Removal of pharmaceuticals by a pilot aerated sub-surface flow constructed wetland treating municipal and hospital wastewater. Ecol. Eng. 100, 157–164. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.12.031
- Ávila, C., Bayona, J.M., Martín, I., José, J., García, J., 2015. Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. Ecol. Eng. 80, 108–116. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.07.056
- Ávila, C., Pelissari, C., Sezerino, P.H., Sgroi, M., Roccaro, P., García, J., 2017. Enhancement of total nitrogen removal through effluent recirculation and fate of PPCPs in a hybrid constructed wetland system treating urban wastewater. Sci. Total Environ. 584–585, 414–425. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.024
- Avisar, D., Lester, Y., Ronen, D., 2009. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. Sci. Total Environ. 407, 4278–4282. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.03.032
- Barac, T., Taghavi, S., Borremans, B., Provoost, A., Oeyen, L., Colpaert, J. V., Vangronsveld, J., Lelie, D. Van Der, 2004. Engineered endophytic bacteria improve phytoremediation of water-soluble, volatile, organic pollutants. Nat. Biotechnol. 22, 583–588. doi:10.1038/nbt960
- Blossfeld, S., Gansert, D., Thiele, B., Kuhn, A.J., Lösch, R., 2011. The dynamics of oxygen concentration, pH value, and organic acids in the rhizosphere of *Juncus* spp. Soil Biol. Biochem. 43, 1186–1197. doi:10.1016/j.soilbio.2011.02.007

- Breitholtz, M., Naslund, M., Strae, D., Borg, H., Grabic, R., Fick, J., 2012. An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 78, 63–71. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.11.014
- Carlson, J.C., Anderson, J.C., Low, J.E., Cardinal, P., Mackenzie, S.D., Beattie, S.A., Challis, J.K., Bennett, R.J., Meronek, S.S., Wilks, R.P.A., Buhay, W.M., Wong, C.S., Hanson, M.L., 2013. Presence and hazards of nutrients and emerging organic micropollutants from sewage lagoon discharges into Dead Horse Creek , Manitoba , Canada. *Sci. Total Environ.* 445–446, 64–78. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.100
- Chen, Y., Vymazal, J., Brezinova, T., Kozeluh, M., Kule, L., Huang, J., Chen, Z., 2016. Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in rural wastewater treatment wetlands. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1660–1669. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.069
- 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. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 1665–1674. doi:10.1002/jctb.4939
- Christofilopoulos, S., Voutsadaki, S., Nikolaidis, N., Kalogerakis, N., 2014. Constructed wetland with halophytes for the degradation of Bisphenol A in primary-treated municipal wastewater. 11th Int. Phytotechnologies Conf. Heraklion, Crete, Greece, Sept. 30–3 October.
- Deblonde, T., Cossu-leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214, 442–448. doi:10.1016/j.ijheh.2011.08.002
- Dimitroula, H., Syranidou, E., Manousaki, E., Nikolaidis, N.P., Karatzas, G.P., Kalogerakis, N., 2015. Mitigation measures for chromium-VI contaminated groundwater - The role of endophytic bacteria in rhizofiltration. *J. Hazard. Mater.* 281, 114–120. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.005
- Dodgen, L.K., Li, J., Parker, D., Gan, J.J., 2013. Uptake and accumulation of four PPCP/EDCs in two leafy vegetables. *Environ. Pollut.* 182, 150–156. doi:10.1016/j.envpol.2013.06.038
- Dordio, A. V, Carvalho, A.J.P., 2013. Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *J. Hazard. Mater.* 252–253, 272–292. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.008
- Garcia-Rodríguez, A., Matamoros, V., Fontàs, C., Salvadó, V., 2014. The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants — a review. *Env. Sci Pollut Res* 21, 11708–11728. doi:10.1007/s11356-013-2448-5
- Giulivo, M., Lopez De Alda, M., Capri, E., Barceló, D., 2016. Human exposure

- to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. Environ. Res. 151, 251–264. doi:10.1016/j.envres.2016.07.011
- Gobel, A., McArdell, C.S., Suter, M.J.-F., Giger, W., 2004. Trace Determination of Macrolide and Sulfonamide Antimicrobials , a Human Sulfonamide Metabolite , and Trimethoprim in Wastewater Using Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Tandem Mass Spectrometry. Anal. Chem. 76, 4756–4764. doi:10.1021/ac0496603
- Gobel, A., Thomsen, A., Mcardell, C.S., Joss, A., Giger, W., 2005. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides , Macrolides , and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. Environ. Sci. Technol. 39, 3981–3989. doi:10.1021/es048550a
- Gorito, A.M., Ribeiro, A.R., Almeida, C.M.R., Silva, A.M.T., 2017. A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation*. Environ. Pollut. 227, 428–443. doi:10.1016/j.envpol.2017.04.060
- Hijosa-Valsero, M., Fink, G., Schlüsener, M.P., Sidrach-cardona, R., Martín-villacorta, J., Ternes, T., Bécares, E., 2011a. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. Chemosphere 83, 713–719. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.02.004
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Pedescoll, A., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., García, J., Bayona, J.M., 2011b. Evaluation of primary treatment and loading regimes in the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters by subsurface-flow constructed wetlands. Int. J. Environ. Anal. Chem. 91, 632–653. doi:10.1080/03067319.2010.526208
- IWA, 2000. Constructed wetlands for pollution control: processes, performance, design and operation. Sci. Tech. Report, IWA Publ. London, UK 8.
- Jia, H., Sun, Z., Li, G., 2014. A four-stage constructed wetland system for treating polluted water from an urban river. Ecol. Eng. 71, 48–55. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.07.013
- Kabir, E.R., Rahman, M.S., Rahman, I., 2015. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. Environ. Toxicol. Pharmacol. 40, 241–258. doi:10.1016/j.etap.2015.06.009
- Kadlec, R.H., Wallace, S.D., 2009. Treatment Wetlands.
- Kalogerakis, N., Christofilopoulos, S., 2015. “Rhizodegradation in constructed wetlands. Hochstrat R, Wintgens T, Corvini P, editors. Immobilized Biocatalysts for Bioremediation of Groundwater and Wastewater.” London IWA Publ. 97–105.
- Langergraber, G., Giraldi, D., Mena, J., Meyer, D., Peña, M., Toscano, A.,

- Brovelli, A., Korkusuz, E.A., 2009. Recent developments in numerical modelling of subsurface flow constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 407, 3931–3943. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.07.057
- Li, W.C., 2014. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environ. Pollut.* 187, 193–201. doi:10.1016/j.envpol.2014.01.015
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W.J., Tan, S.K., 2014. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Sci. Total Environ.* 468–469, 908–932. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.018
- Luo, Y., Guo, W., Hao, H., Duc, L., Ibney, F., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.065
- Lynch, J., 1990. Beneficial interactions between micro-organisms and roots. *Biotech. Adv.* 8, 335–346.
- Marsili-Libelli, S., Checchi, N., 2005. Identification of dynamic models for horizontal subsurface constructed wetlands. *Ecol. Modell.* 187, 201–218. doi:10.1016/j.ecolmodel.2005.01.043
- Michałowicz, J., 2014. Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 37, 738–758. doi:10.1016/j.etap.2014.02.003
- Mietto, A., Borin, M., 2013. Performance of two small subsurface flow constructed wetlands treating domestic wastewaters in Italy. *Environ. Technol.* doi:10.1080/09593330.2012.733967
- Mitchell, C., McNevin, D., 2001. Alternative analysis of BOD removal in subsurface flow constructed wetlands employing Monod kinetics. *Water Res.* 35, 1295–1303. doi:10.1016/S0043-1354(00)00373-0
- Morel, A., Diener, S., 2006. Greywater Management in Low and Middle-Income Countries, Review of different treatment systems for households or neighbourhoods. Swiss Fed. Inst. Aquat. Sci. Technol. (Eawag). Dübendorf, Switz.
- Mun, M., Markey, C.M., Wadia, P.R., Luque, E.H., Rubin, B.S., Sonnenschein, C., Soto, A.M., 2005. Perinatal Exposure to Bisphenol-A Alters Peripubertal Mammary Gland Development in Mice. *Endocrinology* 146, 4138–4147. doi:10.1210/en.2005-0340
- Newbold, R.R., Jefferson, W.N., Padilla-Banks, E., 2009. Prenatal Exposure to Bisphenol A at Environmentally Relevant Doses Adversely Affects the Murine Female Reproductive Tract Later in Life. *Environ. Health Perspect.* 117, 879–885. doi:10.1289/ehp.0800045
- Nouredin, M.I., Furumoto, T., Ishida, Y., Fukui, H., 2004. Absorption and

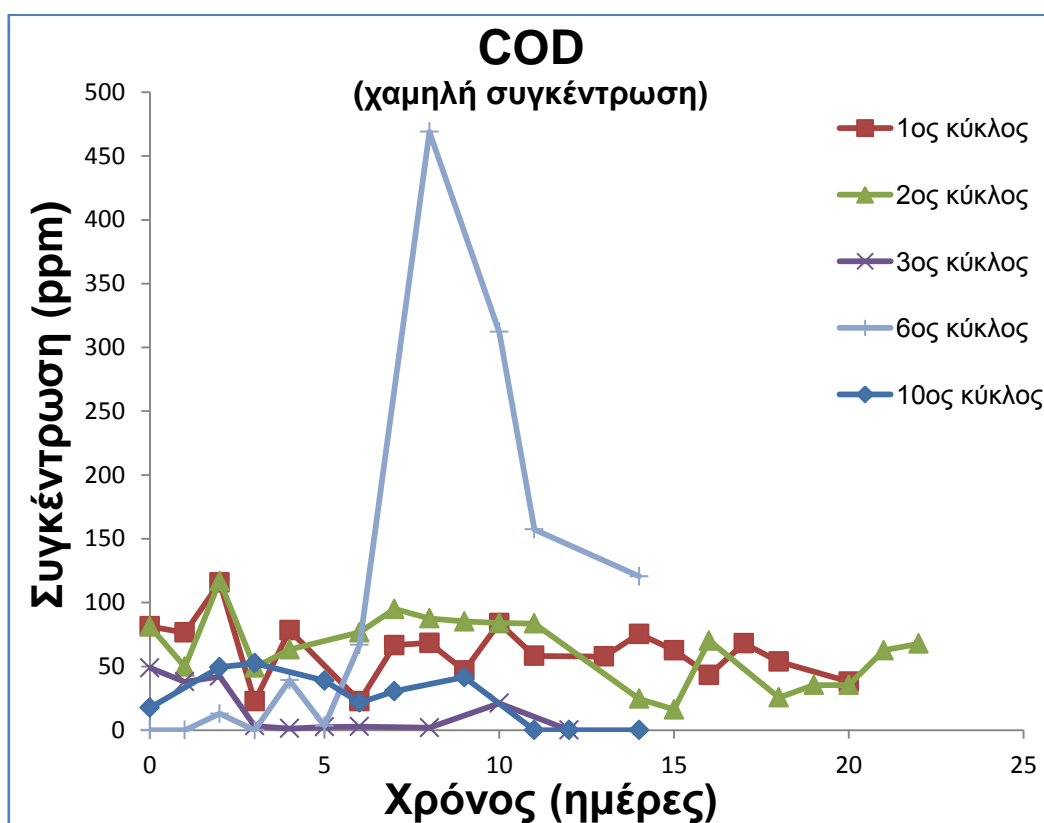
- Metabolism of Bisphenol A, a Possible Endocrine Disruptor, in the Aquatic Edible Plant, Water Convolvulus (*Ipomoea aquatica*). *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 68, 1398–1402. doi:10.1271/bbb.68.1398
- Nowrotek, M., Sochacki, A., Felis, E., Miksch, K., 2016. Removal of diclofenac and sulfamethoxazole from synthetic municipal waste water in microcosm downflow constructed wetlands : Start-up results. *Int. J. Phytoremediation* 18, 157–163. doi:10.1080/15226514.2015.1073669
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., Gin, K.Y., 2014. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environ. Int.* 71, 46–62. doi:10.1016/j.envint.2014.05.025
- Papaevangelou, V.A., Gikas, G.D., Tsihrintzis, V.A., Antonopoulou, M., Konstantinou, I.K., 2016. Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in HSF and VF pilot-scale constructed wetlands. *Chem. Eng. J.* 294, 146–156. doi:10.1016/j.cej.2016.02.103
- Qin, Q., Chen, X., Zhuang, J., 2015. The Fate and Impact of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Agricultural Soils Irrigated With Reclaimed Water. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 1379–1408. doi:10.1080/10643389.2014.955628
- Radjenovic, J., Matosic, M., Mijatovic, I., Petrovic, M., Barceló, D., 2008. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. *Hdb Env Chem* 5, 37–101. doi:10.1007/698_5_093
- Randerson, P.F., 2006. Constructed wetlands and vegetation filters: an ecological approach to wastewater treatment. *Environ. Biotechnol.* 2, 78–89.
- Ranieri, E., Verlicchi, P., Young, T.M., 2011. Paracetamol removal in subsurface flow constructed wetlands. *J. Hydrol.* 404, 130–135. doi:10.1016/j.jhydrol.2011.03.015
- Rezg, R., El-fazaa, S., Gharbi, N., Mornagui, B., 2014. Bisphenol A and human chronic diseases: Current evidences, possible mechanisms, and future perspectives. *Environ. Int.* 64, 83–90. doi:10.1016/j.envint.2013.12.007
- Rousseau, D.P.L., Vanrolleghem, P.A., Pauw, N. De, 2004. Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review. *Water Res.* 38, 1484–1493. doi:10.1016/j.watres.2003.12.013
- Saiyood, S., Vangnai, A.S., Thiravetyan, P., Inthorn, D., 2010. Bisphenol A removal by the *Dracaena* plant and the role of plant-associated bacteria. *J. Hazard. Mater.* 178, 777–785. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.008
- Staples, C.A., Dom, P.B., Klecka, G.M., Sandra, T.O., Harris, L.R., 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* 36, 2149–2173. doi:S0045-6535(97)10133-3

- Stottmeister, U., Wießner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Kastner, M., Bederski, O., Muller, R.A., Moormann, H., 2003. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnol. Adv.* 22, 93–117. doi:10.1016/j.biotechadv.2003.08.010
- Syranidou, E., Christo, S., Kalogerakis, N., 2017. *Juncus* spp. — The helophyte for all (phyto) remediation purposes? *N. Biotechnol.* doi:10.1016/j.nbt.2016.12.005
- Syranidou, E., Christofilopoulos, S., Politi, M., Weyens, N., Venieri, D., Vangronsveld, J., Kalogerakis, N., 2016. Bisphenol-A removal by the halophyte *Juncus acutus* in a phytoremediation pilot: Characterization and potential role of the endophytic community. *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.034
- Taylor, G.D., Fletcher, T.D., Wong, T.H.F., Breen, P.F., Duncan, H.P., 2005. Nitrogen composition in urban runoff — implications for stormwater management. *Water Res.* 39, 1982–1989. doi:10.1016/j.watres.2005.03.022
- Töre, G.Y., Meriç, S., Lofrano, G., De Feo, G., 2012. Removal of Trace Pollutants from Wastewater in Constructed Wetlands. *SpringerBriefs Green Chem. Sustain.* 3, 39–58. doi:10.1007/978-94-007-3916-1
- Toro-Vélez, A.F., Madera-Parra, C.A., Peña-Varón, M.R., Lee, W.Y., Bezares-Cruz, J.C., Walker, W.S., Cárdenas-Henao, H., Quesada-Calderón, S., García-Hernández, H., Lens, P.N.L., 2016. BPA and NP removal from municipal wastewater by tropical horizontal subsurface constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 542, 93–101. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.154
- Toyama, T., Sato, Y., Inoue, D., Sei, K., Chang, Y., Kikuchi, S., Ike, M., 2009. Biodegradation of bisphenol A and bisphenol F in the rhizosphere sediment of *Phragmites australis*. *JBIOSC* 108, 147–150. doi:10.1016/j.jbiosc.2009.03.011
- USEPA, 2001. Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at Hazardous Waste Sites. U.S. Environ. Prot. Agency, EPA/540/S-01/500.
- USEPA, 2000a. Introduction to Phytoremediation. U.S. Environ. Prot. Agency, EPA/600/R-99/107.
- USEPA, 2000b. Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters. Natl. Risk Manag. Res. EPA/625/R-99/010.
- USEPA, 1997. Exposure Factors Handbook. U.S. Environ. Prot. Agency.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Aukidy, M. Al, Zambello, E., 2013. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed — Analysis of their respective contributions. *Sci. Total Environ.* 454–455, 411–425. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.044

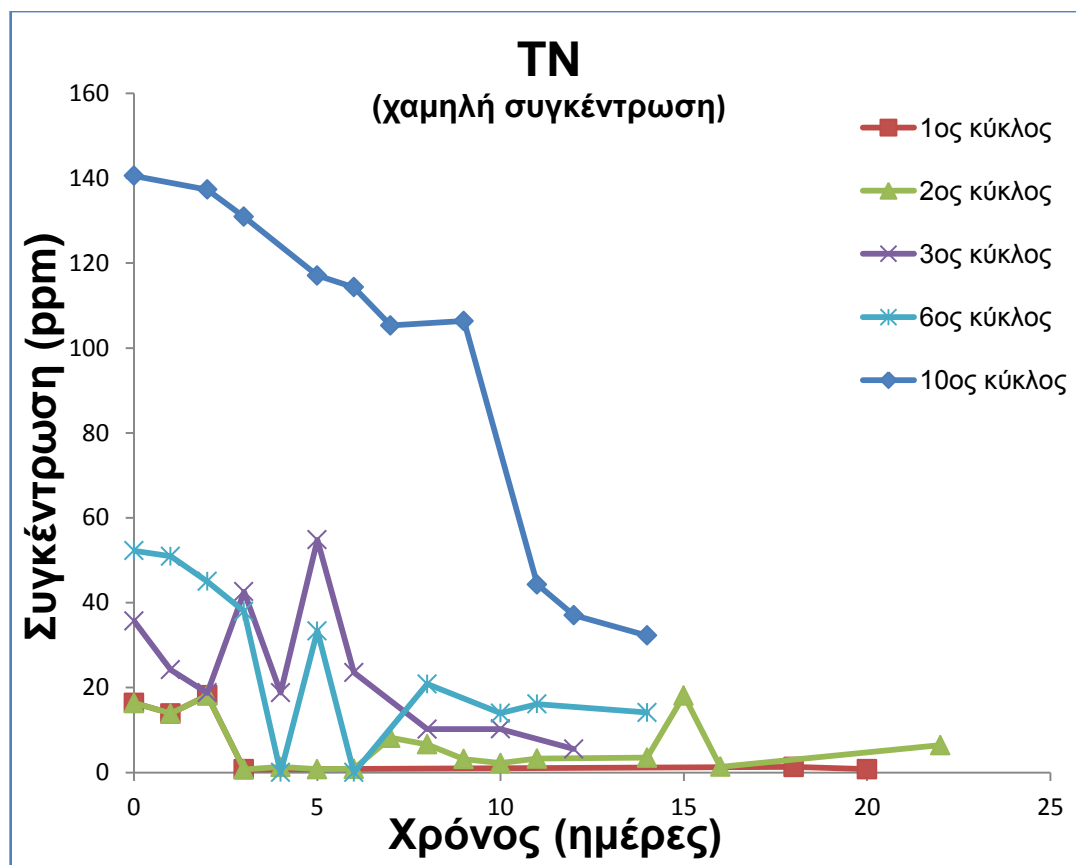
- Verlicchi, P., Zambello, E., 2014. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1281–1306. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.085
- Villalobos, R.M., Zúñiga, J., Salgado, E., Cristina, M., 2013. Constructed wetlands for domestic wastewater treatment in a Mediterranean climate region in Chile. *J. Biotechnol.* 16. doi:10.2225/vol16-issue4-fulltext-5
- Vymazal, J., 2014. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecol. Eng.* 73, 724–751. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.09.034
- Vymazal, J., 2013. Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: A review. *Ecol. Eng.* 61, 582–592. doi:10.1016/j.ecoleng.2013.06.023
- Vymazal, J., 2010. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Water* 2, 530–549. doi:10.3390/w2030530
- Xekoukoulotakis, N.P., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., Mantzavinos, D., 2011. Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catal. Today* 161, 163–168. doi:10.1016/j.cattod.2010.09.027
- Xu, J., Zhang, J., Xie, H., Li, C., Bao, N., Zhang, C., Shi, Q., 2010. Physiological responses of *Phragmites australis* to wastewater with different chemical oxygen demands. *Ecol. Eng.* 36, 1341–1347. doi:10.1016/j.ecoleng.2010.06.010
- Zhi, W., Ji, G., 2012. Constructed wetlands, 1991 – 2011: A review of research development, current trends, and future directions. *Sci. Total Environ.* 441, 19–27. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.09.064
- Zhu, Y., Wang, Y., Jiang, X., Zhou, S., Wu, M., Pan, M., Chen, H., 2017. Microbial community compositional analysis for membrane bioreactor treating antibiotics containing wastewater. *Chem. Eng. J.* 325, 300–309. doi:10.1016/j.cej.2017.05.073

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

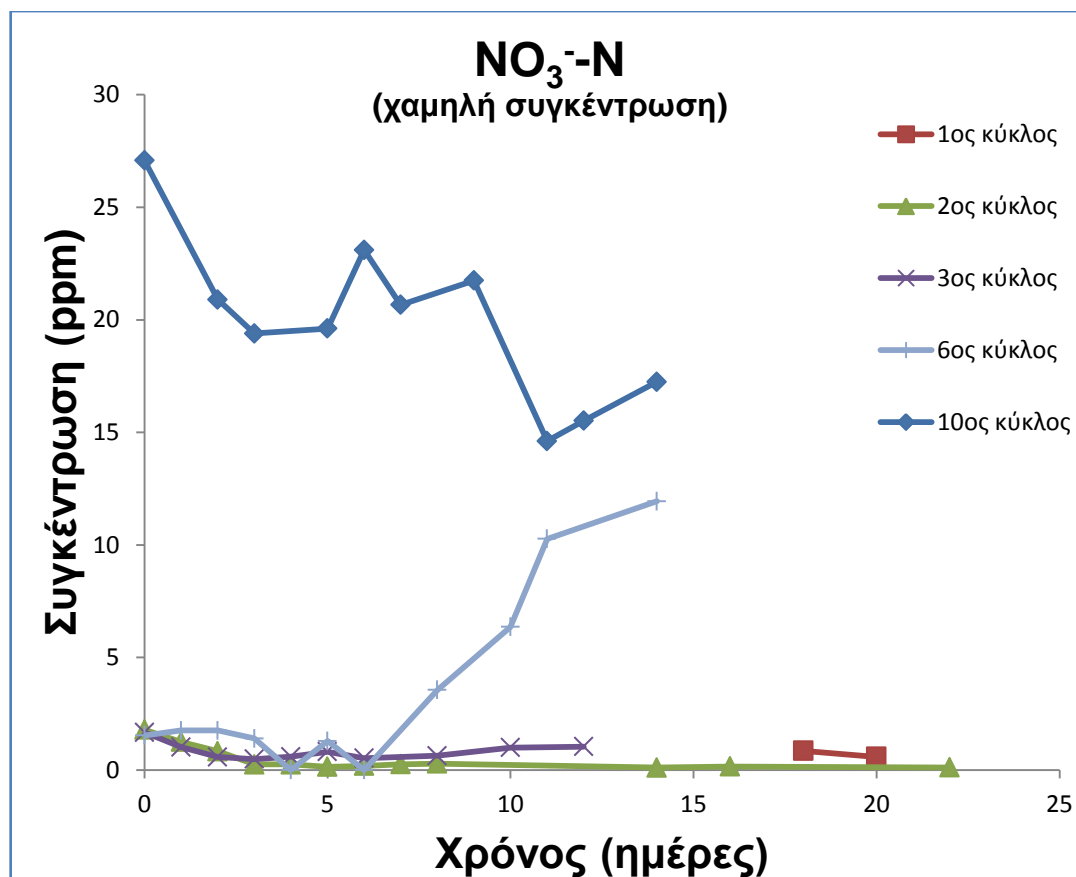
Πειραματικοί κύκλοι με χαμηλή συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)



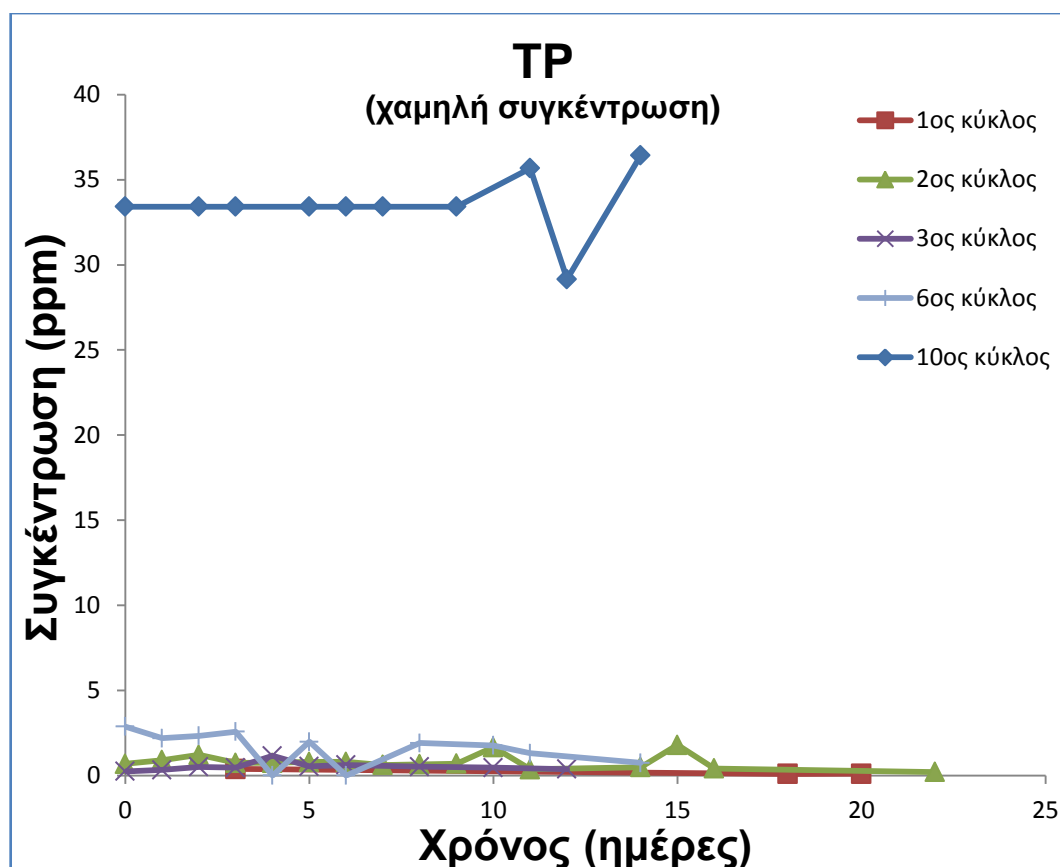
Σχήμα 10. Μέση συγκέντρωση COD (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με χαμηλή συγκέντρωση COD.



Σχήμα 11. Μέση συγκέντρωση TN (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με χαμηλή συγκέντρωση COD.



Σχήμα 12. Μέση συγκέντρωση NO₃⁻-N (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με χαμηλή συγκέντρωση COD.



Σχήμα 13. Μέση συγκέντρωση TP (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (ημέρες) στον τεχνητό υγροβιότοπο κατά τη διάρκεια των κύκλων με χαμηλή συγκέντρωση COD.