



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
«ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΕΧΝΗΤΟΥΣ
ΥΓΡΟΒΙΟΤΟΠΟΥΣ»**

ΛΟΥΦΟΠΟΥΛΟΥ Π. ΜΑΡΙΑ
Επιβλέπων Καθηγητής: Καλογεράκης Νικόλαος

Μέλη εξεταστικής επιτροπής:

Καθηγητής Νικόλαος Καλογεράκης (Επιβλέπων)

Αναπληρωτής Καθηγητής Πέτρος Γκίκας

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη

XANIA 2018

Στον Νίκο και τον Μανούσο...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μου δίνεται η ευκαιρία μέσα από την ολοκλήρωση της παρούσας Μεταπτυχιακής διατριβής να τονίσω πως είναι εξαιρετικά δύσκολο και κοπιαστικό να φέρεις εις πέρας ένα έργο που ξεκινάς κάποια στιγμή έχοντας και άλλες παράλληλες υποχρεώσεις που οφείλεις να διεκπεραιώσεις.

Για αυτό ακριβώς τον λόγο θέλω, πρώτα από όλους, να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Νικόλαο Καλογεράκη που με εμπιστεύτηκε και στήριξε αυτή μου την προσπάθεια.

Παράλληλα, θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Ελένη Μανουσάκη που μου αφιέρωσε τον πολύτιμο χρόνο και τις γνώσεις της για να φθάσω έως εδώ, την καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη καθώς και τον καθηγητή Πέτρο Γκίκα, για την εύρεση χρόνου ώστε να διαβάσουν αυτό το πόνημα.

Επιπλέον, μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους: Σταύρο Χριστοφιλόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια και την άψογη συνεργασία, Αριάδνη Παντίδου για την σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε κατά την παρουσία μου στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας και Saru Maria-Liliana για τις μετρήσεις των μετάλλων στο ICP-MS. Είμαι δε, ιδιαίτερος ευγνώμων στο Πολυτεχνείο Κρήτης για την παροχή της ευκαιρίας να ολοκληρώσω την παρούσα εργασία, μέσα από στην όλη άψογη ακαδημαϊκή ατμόσφαιρα που συνάντησα.

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην οικογένεια μου για την υποστήριξη τους και την κατανόηση για τον λιγοστό χρόνο που τους αφιέρωσα όλο αυτό το διάστημα, με την ελπίδα στο εξής να τους το ανταποδώσω.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ABSTRACT.....	9
1 Εισαγωγή.....	10
1.1 Στόχος μεταπτυχιακής διατριβής	10
1.2 Διάρθρωση κεφαλαίων.....	11
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	12
2.1 Τα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον.....	12
➤ Πηγές βαρέων μετάλλων	12
➤ Κάδμιο (Cd).....	13
➤ Νικέλιο (Ni).....	14
➤ Χρώμιο (Cr).....	14
➤ Ψευδάργυρος (Zn)	15
2.2 Βαρέα μέταλλα στον Ελλαδικό χώρο	15
➤ Επιπτώσεις των μετάλλων στα φυτά	17
2.3 Φυτοεξυγίανση.....	17
➤ Τύποι Φυτοεξυγίανσης	17
➤ Σχεδιασμός συστήματος Φυτοεξυγίανσης.....	20
➤ Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα Φυτοεξυγίανσης.....	22
2.4 Τεχνητοί υγροβιότοποι.....	23
➤ Λειτουργία Τεχνητών Υγροβιότοπων	24
➤ Τύποι ΤΥ	29
➤ Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνητών υγροβιότοπων	31
2.5 Υπόστρωμα υγροτόπων.....	32
➤ Βάθος υποστρώματος	33
➤ Gravel filters για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων	33
2.6 Χαρακτηριστικά του υπό εξέταση φυτού.....	34
➤ Το φυτό Juncus acutus L.	35
➤ Κριτήρια επιλογής του φυτού.....	36
3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	38
3.1 Κατασκευή του τεχνητού υδροβιότοπου.....	38
3.2 Λειτουργία του τεχνητού υδροβιότοπου	42
3.3 Πειραματικές μετρήσεις και μέθοδοι	43

**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΕΧΝΗΤΟΥΣ
ΥΓΡΟΒΙΟΤΟΠΟΥΣ**

➤	Προσδιορισμός pH, EC, ORP και DO	44
➤	Προσδιορισμός συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων.....	44
➤	Προσδιορισμός συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου	44
➤	Προσδιορισμός του BOD	44
➤	Προσδιορισμός του COD	45
➤	Προσδιορισμός ολικού Αζώτου και ολικού Φωσφόρου	45
➤	Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids)....	46
➤	Μικροβιακός έλεγχος	47
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	48
4.1	Αποτελέσματα απομάκρυνσης ολικού χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου	49
➤	Αποτελέσματα απομάκρυνσης ολικού χρωμίου.....	49
➤	Αποτελέσματα Εξασθενούς Χρωμίου	50
4.2	Αποτελέσματα απομάκρυνσης νικελίου	52
4.3	Αποτελέσματα απομάκρυνσης ψευδαργύρου	54
4.4	Αποτελέσματα μέτρησης καδμίου	56
4.5	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λύματος	57
➤	pH, EC, ORP, DO.....	57
➤	COD, BOD, TSS, μικροβιακών, ολικού N και ολικού P	58
5	Συμπεράσματα και προτάσεις.....	61
6	Βιβλιογραφία	63

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Συγκεντρώσεις Cd στην Ελλάδα (Toth et al., 2016)	16
Εικόνα 2 Συγκεντρώσεις Cr στην Ελλάδα (Toth et al., 2016)	16
Εικόνα 3 Τύποι Φυτοεξυγίανσης (Μανουσάκη, 2008)	19
Εικόνα 4 Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ΤΥ μεταξύ των μετάλλων και των διεργασιών εξυγίανσης (Guittonny-Philippe et al. 2014)	25
Εικόνα 5 ΤΥ ελεύθερης επιφάνειας ή επιφανειακής ροής (Wang et al. 2017)	29
Εικόνα 6 ΤΥ υποεπιφανειακής ή υπόγειας οριζόντιας ροής (Wang et al. 2017)	30
Εικόνα 7 Υβριδικοί υγρότοποι (Wang et al. 2017)	31
Εικόνα 8 Το φυτό <i>J. acutus</i> της οικογένειας <i>Juncaceae</i>	35
Εικόνα 9 Τυπικό δείγμα του υπό εξέταση φυτού στο φυσικό του περιβάλλον (Πηγή: www.freenatureimages.eu)	36
Εικόνα 10 Ο υγροβιότοπος με τα ανεπτυγμένα φυτά <i>J. acutus</i>	38
Εικόνα 11 Δεξαμενή αποθήκευσης λύματος 200 L και δεξαμενή επιμόλυνσης 100 L.	39
Εικόνα 12 Είσοδος λύματος από την εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας της ΔΕΥΑΧ στην δεξαμενή αποθήκευσης	39
Εικόνα 13. Το σημείο ανάμειξης του λύματος και του επιμολυσμένου με ΒΜ νερού, στην είσοδο του υγροβιότοπου.	40
Εικόνα 14 Δύο από τα φυτά <i>J. acutus</i> τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ...	40
Εικόνα 15 Τοποθεσία συλλογής φυτών υγροβιότοπος Μορώνης Σούδα	41
Εικόνα 16 Ο ΤΥ με το είδος φυτού <i>J acutus</i>	41
Εικόνα 17 Φιάλες BOD με τα ειδικά πώματα OxīTop , τοποθετημένες πάνω στο σύστημα μαγνητικού αναδευτήρα	45
Εικόνα 18 Οι κυψελίδες της HACH που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις TN και TP αντιστοίχως	46
Εικόνα 19 Καθίζηση μετάλλων στην δεξαμενή επιμόλυνσης	48
Εικόνα 20 Συγκέντρωση Cr στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου	49
Εικόνα 21 Συγκέντρωση Cr στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό <i>J. acutus</i>	50
Εικόνα 22 Συγκέντρωση Cr (IV) στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου	50
Εικόνα 23 Συγκέντρωση Cr6 στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό <i>J. acutus</i>	51
Εικόνα 24 Συγκέντρωση Ni στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου	52
Εικόνα 25 Συγκέντρωση Ni στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό <i>J. acutus</i>	53
Εικόνα 26 Συγκέντρωση Zn στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου	54

Εικόνα 27 Συγκέντρωση Zn στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό <i>J. acutus</i>	54
Εικόνα 28 Συγκέντρωση Cd στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου	56
Εικόνα 29 Συγκέντρωση Cd στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό <i>J. acutus</i>	56

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την δυνατότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα επεξεργασμένα λύματα με την χρήση τεχνητών υγροβιότοπων.

Οι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (CWS) αποτελούν eco-τεχνολογικά μηχανικά συστήματα, χαμηλού κόστους, που στοχεύουν στην αποτελεσματική κατεργασία των λυμάτων ή ρυπασμένων υδάτων, έχοντας ως περιοχή δράσης την ριζόσφαιρα της βλάστησης που φύεται όπου πραγματοποιούνται όλες οι φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες.

Ο κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι να παρουσιάσει την δυνατότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων στα λύματα με την μέθοδο των Τεχνητών Υγροβιότοπων και φυτεμένων με αλόφυτα, ήτοι φυτών ικανών να αναπτύσσονται σε συνθήκες υψηλής αλατότητας και επιπλέον εμφανίζοντας ανθεκτικότητα σε άλλες καταπονήσεις (πχ βαρέα μέταλλα). Για τον σκοπό αυτό εγκαταστάθηκε στον Βιολογικό Σταθμό Χανίων (ΔΕΥΑΧ) τεχνητός υγροβιότοπος υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής με φυτά *Juncus acutus* L. και πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης καδμίου, νικελίου, ψευδαργύρου, χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου από δευτερογενώς επεξεργασμένα αστικά λύματα. Δείγματα συλλέγονταν καθημερινά στην είσοδο και έξοδο του συστήματος και αναλύονταν ως προς το pH, την EC, το ORP, το DO και τις συγκεντρώσεις Cr(VI), Cr, Cd, Ni and Zn. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις COD, BOD, TSS, *E.coli*, ολικού N, ολικού P σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά την διάρκεια των πειραμάτων σε δείγματα εισόδου και εξόδου του ΤΥ.

Συνοπτικά, έπειτα από μια σειρά πειραμάτων τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πρόκειται για μία μέθοδο πολλά υποσχόμενη που έχει την δυνατότητα να επεξεργαστεί περαιτέρω τα επεξεργασμένα λύματα για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

ABSTRACT

In this thesis, the possibility of heavy metals' removal from treated wastewater, using constructed wetlands, is being investigated.

Constructed wetlands (CWs) are low-cost, eco-technological, mechanical systems that aim at the efficient process of sewage or polluted water, having as an action area the rhizosphere of the vegetation that grows, where all natural, biological and chemical processes are taken place.

The main aim of this MSc thesis is to present the possibility of removing heavy metals from sewage by the method of constructed wetlands and the use of halophytes, e.g. plants able to tolerate a wide range of able to grow in salty environments and also to cope with a wide range of environmental stresses. For this purpose, a horizontal subsurface flow constructed wetland, planted with *Juncus acutus* plants was installed at the Municipal Wastewater Treatment Plant of the city of Chania. Experiments were carried out to remove cadmium (Cd), nickel (Ni), zinc (Zn), chromium (Cr) and hexavalent chromium (Cr (VI)) from secondary treated urban wastewater. Samples were collected daily at the inlet and outlet of the system and analyzed for pH, EC, ORP, DO and concentrations of Cr (VI), Cr, Cd, Ni and Zn. Furthermore, COD, BOD, TSS, *E.coli*, total N and total P measurements from the influent and the effluent of the CW, were performed at regular basis.

Briefly, after a series of experiments, the results have shown that this could be a promising method for tertiary treatment of municipal wastewater contaminated with HM, but further investigation is needed.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό έχει χαρακτηριστεί ως ένας από τους πολυτιμότερους φυσικούς πόρους, αποτελώντας κληρονομία όλων των ανθρώπων ανά τον κόσμο και πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην προστασία, την βελτίωση και την ορθολογική χρήση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων καθώς και την προώθηση αειφόρων προτύπων κατανάλωσης του. Ωστόσο οι έντονες κλιματικές και ανθρωπολογικές αλλαγές των τελευταίων ετών, μεταξύ των οποίων οι σύγχρονες γεωργικές πρακτικές, η εκβιομηχάνιση, η καταστροφή των δασών και πληθώρα άλλων δραστηριοτήτων, έχουν οδηγήσει στην ποιοτική υποβάθμιση του με την άμεση ή έμμεση εισαγωγή ουσιών.

Οι συνηθέστεροι ρυπαντές των υδάτων, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, είναι οι οργανικές και ανόργανες ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα, οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, κ.α, με τα βαρέα μέταλλα να αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς ρύπους. Η είσοδος των ΒΜ στο περιβάλλον γίνεται ποικιλότροπος με επιπτώσεις στην ποιότητα των εδαφών και των υδάτων, στη διατροφή φυτών και ζώων καθώς επίσης και στην ανθρώπινη υγεία. Έτσι, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας για την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα αποτελεί ζήτημα βαρύνουσας σημασίας.

Με την απομάκρυνση των ΒΜ από τις σύγχρονες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων να μην είναι εγγυημένη, διότι η αποτελεσματικότητα των βιολογικών σταθμών εξαρτάται από τις διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους και από την κατανομή των βαρέων μετάλλων στις διαλυτές και αδιάλυτες μορφές τους, καθώς δεν βιοαποδομούνται, έχει δημιουργηθεί μοιραία η ανάγκη για περεταίρω επεξεργασία. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες εξυγίανσης, όπως: η ανταλλαγή ιόντων, η διήθηση με την χρήση μεμβρανών, η ηλεκτροχημική μέθοδος κ.α, ωστόσο, ανασταλτικός παράγοντας στην εφαρμογή τους αποτελεί το αρχικό επενδυμένο κεφάλαιο που απαιτείται, το λειτουργικό τους κόστος και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Από όλα τα παραπάνω, φαίνεται η ολοένα και αυξανόμενη ανάγκη για έρευνα επί της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα λύματα μέσω μίας φιλικής προς το περιβάλλον, οικονομικής και εύκολης στην εφαρμογή μεθόδου.

1.1 Στόχος μεταπτυχιακής διατριβής

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η πειραματική διερεύνηση της χρήσης των Τεχνητών Υγροτόπων (CWs ή TY) ως υδρόβια οικοσυστήματα ικανά να αποκαταστήσουν τα ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα λύματα και δευτερευόντως ο έλεγχος περαιτέρω καθαρισμού των λυμάτων, με την χρήση TY, με μείωση TN, TP, TSS, COD, BOD και μικροβιακών.

Η επιλογή της τεχνικής των TY πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών μεθόδων, καθώς αποτελεί μια οικονομική μέθοδο που μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα ακόμα και σε περιοχές όπου η παραδοσιακή επεξεργασία των λυμάτων δεν είναι εφικτή. Επιπλέον, τα συστήματα υγροτόπων έχουν σχεδιαστεί να εκμεταλλεύονται τις φυσικές διεργασίες εντός του υποστρώματος, τους μικροοργανισμούς και την βλάστηση που φύεται.

Η ύπαρξη φυτών στους ΤΥ συμβάλει στην αποδοτικότερη λειτουργία τους λόγω της κοινής τους δράσης και των συναφών με αυτά μικροβίων στο να αποδομούν, να αφαιρούν, να μετασχηματίζουν ή να ακινητοποιούν τις τοξικές ουσίες που βρίσκονται στα λύματα. Η επιλογή της βλάστησης έγινε με βάση τις επιδόσεις της στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και την διαθεσιμότητα της, καθώς ανήκει στα αυτόχθονα είδη και είναι πλήρως εναρμονισμένη με τις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή.

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτελεί η εξέταση της εφαρμογής και η αποτίμηση της απόδοσης των ΤΥ ως ολοκληρωμένα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ρυπασμένων με ΒΜ, που στηρίζονται στη χρήση του φυτού *Juncus acutus* L, με σκοπό την παραγωγή εκροής που θα μπορεί με ασφάλεια να διατεθεί για διαφορετικούς σκοπούς.

1.2 Διάρθρωση κεφαλαίων

Στο παρόν **πρώτο κεφάλαιο** γίνεται η εισαγωγή στο αντικείμενο της εργασίας και διαμορφώνεται ο σκοπός της. Στο **δεύτερο κεφάλαιο** γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση κατά την οποία αναλύονται τα ΒΜ ως προς την τοξικότητα και τις πηγές ρύπανσης τους. Αρχικά, εστιάζεται στην εφαρμογή των διεργασιών απομάκρυνσης των μετάλλων που λαμβάνουν χώρα στους τεχνητούς υγροτόπους και στις τεχνικές αφαίρεσης των ρυπαντών από τα φυτά. Παράλληλα, αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα λειτουργίας τέτοιων συστημάτων. Τέλος, παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι ΤΥ καθώς επίσης και η συμβολή του υποστρώματος και της βλάστησης στην εξυγίανση των ρυπαντών. Στο **τρίτο κεφάλαιο** γίνεται περιγραφή της διάταξη του συστήματος επεξεργασίας και της λειτουργίας του. Επιπρόσθετα, αναπτύσσονται οι εργαστηριακές μετρήσεις που έγιναν και οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι της διατριβής. Στο **τέταρτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου και τέλος στο **πέμπτο κεφάλαιο** συνοψίζονται τα βασικότερα συμπεράσματα της διατριβής και δίνονται κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Τα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον

Ο ορισμός των βαρέων μετάλλων αποτελεί μια έννοια αυθαίρετη και για αυτόν τον λόγο έχουν δοθεί διάφοροι ορισμοί. Συνήθως χαρακτηρίζονται εκείνα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα που ανήκουν στις ομάδες 3 έως 16. Στον τομέα της βιολογίας, ο όρος αναφέρεται σε μια σειρά μετάλλων και μεταλλοειδών που μπορεί να έχουν τοξική δράση τόσο στα φυτά όσο και στα ζώα, ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Guittonny-Philippe et al. 2014).

Από χημική άποψη και σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές, ο όρος βαρέα μέταλλα αποδίδεται στα στοιχεία με πυκνότητα πάνω από 5 g/cm^3 (όπως το κάδμιο, το χρώμιο, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το αρσενικό, ο χαλκός, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος) και ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 20 (Kobielska et al. 2018) (Guittonny-Philippe et al. 2014). Αν και ο ορισμός τους δεν είναι ακριβής, τα βαρέα μέταλλα στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται και ως «τοξικά μέταλλα», λόγω της δηλητηριώδους-τοξικής τους δράσης σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Manousaki 2008).

Ένα από τα πιο σημαντικά θέματα που ταλανίζουν την επιστημονική κοινότητα είναι η μόλυνση του περιβάλλοντος από τα βαρέα μέταλλα καθώς η εισαγωγή τους στο περιβάλλον γίνεται μέσω ενός μεγάλου πεδίου διεργασιών και οδών, συμπεριλαμβανομένου του αέρα, των επιφανειακών υδάτων, του εδάφους και συνεπώς των υπόγειων υδάτων και των διάφορων καλλιεργειών (Järup 2018). Το γεγονός αυτό εντείνει τις συζητήσεις γύρω από την επισιτιστική ασφάλεια και την ασφάλεια των τροφίμων σε παγκόσμιο επίπεδο, καθώς δεν αποδομούνται αλλά συσσωρεύονται και η ρύπανση του εδάφους είναι μόνιμη (Manousaki 2008) και επέρχεται ταυτόχρονη υποβάθμιση της ποιότητας του νερού (Tóth et al. 2016).

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ο όρος "Βαρέα Μέταλλα" αναφέρεται σε αυτά τα δυνητικά φυτό-τοξικά στοιχεία, εκ των οποίων αυτά που εξετάζονται είναι το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), το κάδμιο (Cd) και ο ψευδάργυρος (Zn).

Πηγές βαρέων μετάλλων

Η αύξηση του πληθυσμού, η αυξημένη ζήτηση για πόσιμο νερό και η βιομηχανική επανάσταση έχουν οδηγήσει σε περιβαλλοντική υποβάθμιση, ιδίως με την απελευθέρωση μερικώς επεξεργασμένων ή ακατέργαστων λυμάτων στα υδάτινα συστήματα. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν επικίνδυνο για την δημόσια υγεία ρύπο καθώς λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς τους στο υδάτινο περιβάλλον, μπορούν να απορροφηθούν από τους ζώντες οργανισμούς. Με την είσοδο τους στην τροφική αλυσίδα συσσωρεύονται στο ανθρώπινο σώμα και η αυξημένη συγκέντρωσή τους μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στην υγεία (Barakat 2011).

Η είσοδος των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον γίνεται ποικιλότροπος και για κάθε εξεταζόμενο μέταλλο είναι διαφορετικές. Έτσι κατά τους (Kobielska et al., 2018) η εισροή μετάλλων γίνεται με:

I. Φυσικό εμπλουτισμό

Γενικά, τα βαρέα μέταλλα συναντώνται συχνότερα στα ορυκτά από τα οποία σχηματίζονται τα πετρώματα. Συνεπώς πηγές αποτελούν όλα τα είδη πετρωμάτων τα εκρηξιγενή ή πυριγενή ή μαγματικά, τα ιζηματογενή και τα μεταμορφωσιγενή και μέσα από τις διαδικασίες αποσάθρωσης, διάβρωσης, τον σχηματισμό του εδάφους και κύκλο ζωής των βράχων ‘the rock cycle’, μετακινούν και αναδιανέμουν τα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον . Έτσι η συγκέντρωση και το είδος των μετάλλων εξαρτάται από τον τύπο του πετρώματος από τον οποίο προήλθαν. Στην κατηγορία των φυσικών πηγών ανήκουν τα επιφανειακά ύδατα, καθώς μεταφέρουν βαρέα μέταλλα των οποίων η χημική τους σύνθεση εξαρτάται από τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των περιοχών που ρέουν.

II. Ανθρώπινη επίδραση

Ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων αποτελούν: τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα, τα γεωργικά υπολείμματα, τα παραπροϊόντα μεταλλείων, οι χώροι υγειονομικής ταφής, το αποχετευτικό σύστημα, οι σιδηρόδρομοι και οι αυτοκινητόδρομοι. Επιπλέον εισροές προέρχονται από τον πρωτογενή τομέα και αφορούν την παραγωγή με την χρήση εντομοκτόνων και λιπασμάτων. Επίσης, σε περιοχές με έντονη στρατιωτική δραστηριότητα παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Nazrul et al. 2015).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που παρατηρούνται σε διάφορα είδη λυμάτων, όπως αναφέρονται στην έρευνα των (Galletti et al. 2010)), με βάση τις ημερήσιες μέσες τιμές.

Πίνακας 1 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε διάφορα είδη λυμάτων (μg/L)

Στοιχείο (μg/L)	Οικιακά λύματα	Βρόχινο νερό	Βιομηχανικά λύματα	Απόπλυση χώρου υγειονομικής ταφής
Cd	0,10-6,12	0,09-19	620	0,5-140
Cr	3-111	0,1-5,6	90-350	15-1600
Ni	5-98	0,7-8,2	520-2760	20-13000
Zn	40-770	6-1991	2000-10000	220-160000

Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο είναι το στοιχείο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112,41 και εμφανίζεται στη φύση ως δευτερεύον συστατικό άλλων μεταλλευμάτων μη σιδηρούχων μετάλλων (Hutton et al. 1987). Κυρίως συναντάται σε μεταλλεύματα μαζί με ψευδάργυρο, μόλυβδο και χαλκό (Järup 2018) και έχει διαπιστωθεί ότι αποτελεί ένα εξαιρετικά επικίνδυνο μέταλλο καθώς είναι φυτο-τοξικό, βιο-συσσωρευτικό και καρκινογόνο (Kobielska et al. 2018).

Οι χρήσεις του συγκεκριμένου στοιχείου ποικίλουν καθώς εμπεριέχεται σε αρκετά είδη καθημερινής χρήσης. Οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ως πλαστικοί σταθεροποιητές (PVC), υπάρχει στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου, χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικό και υπάρχει σε διάφορες χρωστικές ουσίες (Järup 2018)(Kobielska et al. 2018). Επιπλέον, εμφανίζεται ως ρύπος στα λιπάσματα φωσφόρου και έχει παρατηρηθεί πως το κάπνισμα αποτελεί μια σοβαρή έκθεση σε αυτό, καθώς υπάρχει στον καπνό του τσιγάρου. Τέλος, καθημερινά ο άνθρωπος προσλαμβάνει ποσότητες καδμίου μέσα από τις τροφές καθώς το κάδμιο υπάρχει στα περισσότερα τρόφιμα (Järup 2018) (Hutton et al. 1987).

Η έκθεση στο κάδμιο έχει δυσμενείς επιπτώσεις για την δημόσια υγεία, καθώς αποτελεί ανθρώπινο καρκινογόνο και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα νεφρά, στους πνεύμονες και τα κόκκαλα (Järup 2018). Μπορεί επίσης να επηρεάσει το γυναικείο αναπαραγωγικό σύστημα (Peralta-Videa et al. 2009). Επιπροσθέτως, είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση της ασθένειας “itai-itai” (Kobielska et al. 2018), έναν συνδυασμό οστεοπόρωσης και οστεομαλακίας. Στα ζώα το κάδμιο είναι ένοχο για την εμφάνιση καρδιαγγειακών παθήσεων (Järup 2018).

Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι ένα από τα μέταλλα που προκαλούν μεγάλη ανησυχία για την δημόσια υγεία, κυρίως διότι βρίσκεται σε αφθονία στην φύση (είναι το 24^ο πιο άφθονο στοιχείο). Αποτελεί δε συστατικό του φλοιού της Γης σε ποσοστό περίπου 0,008%. Το νικέλιο, αποδεδειγμένα μπορεί να εισέλθει στο περιβάλλον από διάφορες πηγές (Ahmad et al. 2011). Βασικές πηγές μόλυνσης είναι τα ορυχεία νικελίου, τα διάφορα κράματα που παράγονται από τις βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα, τα εξαρτήματα των Η/Υ, οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου και οι χρωστικές ουσίες. Επίσης είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση του στην οδοντιατρική, κυρίως στις οδοντικές και χειρουργικές προσθέσεις (Kobielska et al. 2018).

Η παρουσία του στο περιβάλλον μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την δημόσια υγεία μέσω της κατάποσης της τροφής, του νερού, ακόμα και της αναπνοής. Το νικέλιο βιο-συσσωρεύεται σε διάφορα όργανα και αυτό είναι ικανό να οδηγήσει σε χρόνιες αναπνευστικές λοιμώξεις, αλλά και καρκίνο (Ahmad et al. (2011) ; Kobielska et al.(2018)) .

Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο, είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας 6, με ατομικό αριθμό 24. Ανακαλύφθηκε στη Σιβηρία ως ένα κόκκινο κρυσταλλικό ορυκτό με την ονομασία κροκοΐτης και το 1798 απομονώθηκε ως στοιχείο από τον γάλλο χημικό Vauquelin. Οι συνηθέστερες και σταθερότερες μορφές χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), χαρακτηρίζοντας το τελευταίο ως την τοξικότερη μορφή χρωμίου. Το χρώμιο και τα παράγωγα του χρησιμοποιούνται στην βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων (το 40% των συνολικών εκπομπών προέρχεται από την κατεργασία δέρματος), στην παραγωγή ειδικών χημικών ουσιών και στην κατασκευή χαλύβων που αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες (Shanker, Cervantes, Loza-Tavera, & Avudainayagam, 2005).

Οι επιστήμονες χαρακτηρίζουν το χρώμιο και κυρίως το εξασθενές χρώμιο ως στοιχείο που προκαλεί ρύπανση στο έδαφος, τα ιζήματα και το υδατικό περιβάλλον (Dimitroula et al. 2015). Το εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται στα βιομηχανικά ψυγεία “cooling tower water”,

επιπλέον χρησιμοποιείτε ως επίστρωση για την προστασία των μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση. Οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου (Shanker et al. 2005). Αποτελεί ένα τοξικό και καρκινογόνο υλικό, που μπορεί να εισέλθει εύκολα στα κύτταρα προκαλώντας βλάβη του DNA (Economou-Eliopoulos et al. 2012).

Τέλος, το χρώμιο αποτελεί ένα βασικό ιχνοστοιχείο που συμβάλει στην καλή λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού και υπάρχουν αρκετές έρευνες που συνδέουν την έλλειψη χρωμίου με τον διαβήτη και τις καρδιαγγειακές παθήσεις (Anderson 1989). Όμως οι αυξημένες ποσότητες του συνδέονται με πληθώρα κλινικών προβλημάτων όπως η ηπατική και νεφρική ανεπάρκεια και αλλεργίες του δέρματος. Ακόμα, η εκτεταμένη έκθεση σε αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αναιμία, άσθμα, καρκίνο του πνεύμονα και ίσως καρκίνο του στομάχου (Economou-Eliopoulos et al. 2012).

Ψευδάργυρος (Zn)

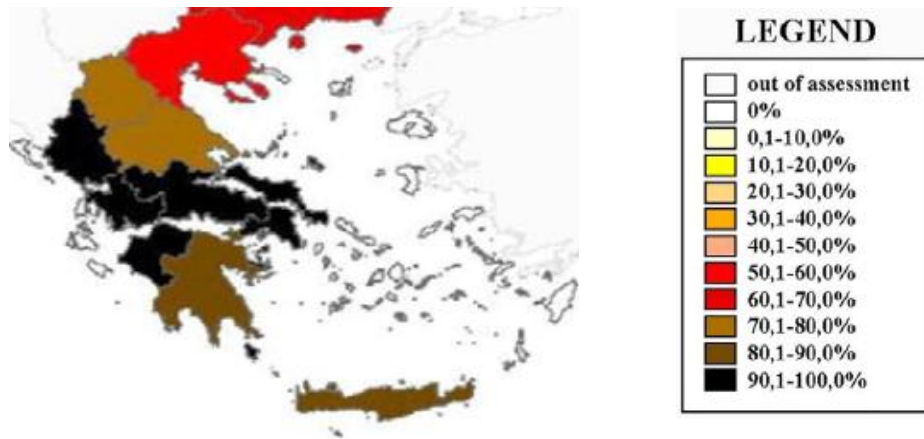
Ο ψευδάργυρος αποτελεί ένα στοιχείο ζωτικής σημασίας τόσο για τα φυτά όσο και για τον άνθρωπο. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38, αποτελεί δε βασικό ιχνοστοιχείο. Όπως και τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα έτσι και ο ψευδάργυρος είναι βιο-συσσωρεύσιμος γεγονός που σημαίνει ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχει τοξική δράση. Όπως αναφέρουν οι Tóth et al. (2016) σε σχετική τους έρευνα, οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο κρέας είναι υψηλότερες από ότι στα φυτά πράγμα που δικαιολογείται από την βιοσυσσώρευση αυτού. Πηγές ψευδαργύρου αποτελούν τα διάφορα κράματα του, οι εκπομπές που προέρχονται από την βιομηχανία ελαστικών, οι χρωστικές, η χρήση του ως σταθεροποιητής PVC και η εφαρμογή λιπασμάτων στον πρωτογενή τομέα παραγωγής, καθώς εμφανίζεται στα χημικά και γεωργικά φάρμακα (Kobielska et al. 2018).

Στην υγεία του ανθρώπου, η αυξημένη συγκέντρωση ψευδαργύρου επιδρά στον μεταβολισμό της χοληστερόλης (Kobielska et al. 2018) και επιπλέον προξενεί γαστρεντερικά και ανοσολογικά προβλήματα (Tóth et al. 2016).

2.2 Βαρέα μέταλλα στον Ελλαδικό χώρο

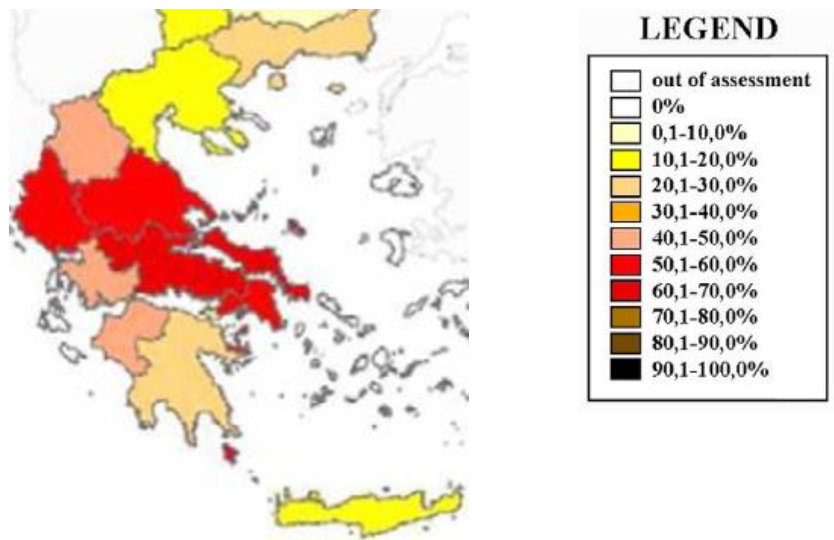
Αν και τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους, σε ότι αφορά την Ελλάδα οι πληροφορίες για τα επίπεδα μόλυνσης είναι ελάχιστες. Οι Tóth et al. (2016) στη μελέτη τους σχετικά με τα βαρέα μέταλλα στα γεωργικά εδάφη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αναφέρουν πώς σε δειγματοληψία που έγινε στην Μεσόγειο και την Δυτική Ευρώπη, παρατηρήθηκε αυξημένη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων πάνω από τα εξεταζόμενα όρια, τονίζοντας ακολούθως την ανάγκη για συνεχή και προσεκτική παρακολούθηση των επιπέδων τους στα Ευρωπαϊκά εδάφη.

Στην μελέτη τους οι Tóth et al. (2016) αναφέρουν πως στην περίπτωση του καδμίου (Cd) και του νικελίου (Ni) οι περιοχές με τις υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στην Ελλάδα και την Ιρλανδία για το πρώτο στοιχείο, ενώ τα αποτελέσματα περιορίζονται στην περιοχή της Ελλάδας για το δεύτερο. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται οι περιοχές με τα υψηλότερα ποσοστά καδμίου.



Εικόνα 1 Συγκεντρώσεις Cd στην Ελλάδα (Toth et al., 2016)

Επιπλέον, στην ίδια μελέτη εμφανίζονται τα αποτελέσματα για το χρώμιο, που αν και αποτελεί ένα στοιχείο αρκετά δημοφιλές στα εδάφη, στο 4,4% των δειγμάτων η τιμή του ήταν πάνω από το εξεταζόμενο όριο. Συγκεκριμένα αναφέρουν πως 2.000.000ha αγροτικής γης λόγω των υψηλών τιμών χρωμίου βρίσκονται σε οικολογικό κίνδυνο. Τέτοιες περιοχές είναι η Δυτική Μακεδονία και η Κεντρική Ελλάδα. Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζονται οι περιοχές και τα ποσοστά χρωμίου.



Εικόνα 2 Συγκεντρώσεις Cr στην Ελλάδα (Toth et al., 2016)

Σε άλλη μελέτη σχετική με τα βαρέα μέταλλα, αναφέρεται πως οι συγκεντρώσεις ψευδάργυρου σε Ωρωπό και Οινόφυτα υπερβαίνουν τα όρια (Γ.Γκαύρου 2016).

Στην περίπτωση εισροής βαρέων μετάλλων στα φυσικά ύδατα αναφέρεται πως από το σύνολο των Ευρωπαϊκών εκπομπών Cr^{3+} το 0,7% προέρχεται από άμεσες πηγές του Ελλαδικού χώρου (Στυλιανού 2012).

Επιπτώσεις των μετάλλων στα φυτά

Είναι γεγονός πως οι φυτικοί οργανισμοί αποτελούν τον θεμέλιο λίθο της τροφικής ακολουθίας και μέσω εκείνων είναι δυνατόν να μεταφέρονται τοξικά στοιχεία στα ανώτερα επίπεδα της (Peralta-Videa et al. 2009), έτσι η μόλυνση που προέρχεται από τα βαρέα μέταλλα, λόγω της τοξικής τους δράσης στα φυτά και τους οργανισμούς (Economidou-Eliopoulos et al. 2012), εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Τα φυτά έχουν την ικανότητα να απορροφούν από το περιβάλλον στο οποίο ζουν στοιχεία απαραίτητα για την επιβίωση τους, όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο. Εκτός από τα μικροθρεπτικά στοιχεία, που αναφέρθηκαν παραπάνω, απορροφούν και στοιχεία που έχουν χαρακτηριστεί ως τοξικά ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις όπως το αρσενικό, το κάδμιο, το χρώμιο, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος. Η πρόσληψη τους έχει σαν αποτέλεσμα τα φυτά να εμφανίσουν ευαισθησία στα μέταλλα και να μαραθούν ή να παρουσιάσουν αντοχή και το φυτό να επιβιώσει από το έντονο στρες και να συνεχίσει την ανάπτυξη του. Η αντοχή των φυτών στα μέταλλα επιτυγχάνεται με την μέθοδο της αποφυγής και της ανθεκτικότητας. Με την μέθοδο της αποφυγής τα φυτά δεν επιτρέπουν στα βαρέα μέταλλα να εισέλθουν στον οργανισμό τους, ενώ με την ανθεκτικότητα απορροφούν τα τοξικά μέταλλα και τα συσσωρεύουν στους ιστούς τους (Manousaki 2008).

Δεδομένου αυτού, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στους τρόπους απορρόφησης και βιομετατροπής αυτών των στοιχείων από τα φυτά, καθώς και το αντίκτυπο της συσσώρευσης τους στον φυτικό οργανισμό (Peralta-Videa et al. 2009).

2.3 Φυτοεξυγίανση

Η Φυτοεξυγίανση ή φυτοαποκατάσταση αποτελεί μια τεχνολογία που βασίζεται στην κοινή δράση των φυτών και των συναφών με αυτά μικροβίων στο να αποδομούν, αφαιρούν, μετασχηματίζουν ή να ακινητοποιούν τις διάφορες τοξικές ουσίες που βρίσκονται στα εδάφη, στα ιζήματα, στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα και στα λύματα. Η φυτοαποκατάσταση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση διάφορων ρύπων, οργανικών και ανόργανων, όπως οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου, τα φυτοφάρμακα, εκρηκτικές ύλες, οι χλωριωμένοι διαλύτες, τα βαρέα μέταλλα και τα ραδιονουκλεϊδία (Truu et al. 2015).

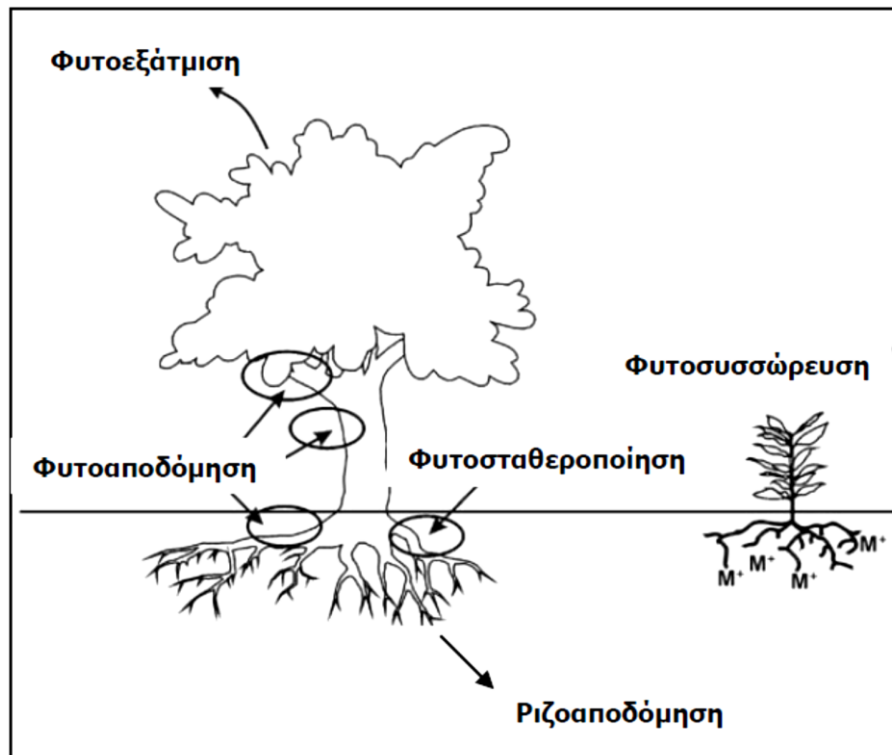
Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χαρακτηριστεί και ως η ηλιακή τεχνολογία (solar-powered technology) που εκμεταλλεύεται τα φυτά και τους μικροοργανισμούς για την εξυγίανση του εδάφους ή των υδατικών οικοσυστημάτων ρυπασμένων με οργανικούς και ανόργανους ρύπους (Syranidou et al. 2017).

Τύποι Φυτοεξυγίανσης

Η αποκατάσταση των ρύπων από τα φυτά γίνεται με την εξής ακολουθία: πρόσληψη, μετατόπιση, μετασχηματισμό, διαμερισματοποίηση και μερικές φορές ανοργανοποίησή τους (Truu et al. 2015). Έτσι, η τεχνική αυτή περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους που μπορούν να οδηγήσουν στην απομάκρυνση των ρύπων (Manousaki 2008).

Παρακάτω παρατίθενται οι μέθοδοι απομάκρυνσης του ρύπου (Manousaki 2008):

- ❖ **Αποδόμηση** για την καταστροφή ή μετατροπή των οργανικών ρύπων:
 - *Ριζοαποδόμηση (rhizodegradation) ή Ενισχυμένη βιοαποδόμηση στην ριζόσφαιρα (enhanced rhizosphere biodegradation)*: Ενίσχυση της βιοαποδόμησης του ρύπου από μικροοργανισμούς στην περιοχή της ριζόσφαιρας.
 - *Φυτοαποδόμηση (phytodegradation)*: Πρόσληψη του ρύπου και μεταβολισμός του στους ιστούς της ρίζας, του βλαστού ή των φύλων
- ❖ **Συσσώρευση** για την συγκράτηση ή απομάκρυνση μεταλλικών και οργανικών ρύπων:
 - *Φυτοσυσσώρευση (phytoextraction ή phytoaccumulation)*: μεταφορά και συγκέντρωση του ρύπου στο συγκομιζόμενο μέρος του φυτού (βλαστούς και φύλλα) για απομάκρυνση (Truu et al. 2015)
 - *Ριζοδιήθηση (rizofiltration)*: προσρόφηση, συγκέντρωση και απομάκρυνση του ρύπου.
- ❖ **Διασκόρπιση** για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων στην ατμόσφαιρα:
 - *Φυτοεξάτμιση (phytovolatilization)*: πρόσληψη του ρύπου από τις ρίζες, μεταφορά του στο βλαστό και η απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα μέσω των στομάτων των φύλλων (Truu et al. 2015).
- ❖ **Ακίνητοποίηση** για την συγκράτηση οργανικών και ανόργανων ρύπων:
 - *Φυτοσταθεροποίηση (phytostabilization) ακίνητοποίηση του ρύπου στο έδαφος ή Φυτό- ακίνητοποίηση (phytoimmobilization)*, όπως αναφέρουν οι Truu et al., 2015 , οι μολυσματικές ουσίες μπορούν να ληφθούν από το έδαφος και να ακινητοποιηθούν από τις ρίζες.
 - *Υδραυλικός έλεγχος (hydraulic control)*: έλεγχος ροής των υπόγειων υδάτων μέσω της πρόσληψης νερού από τα φυτά. Με αυτό τον μηχανισμό αποκαθίστανται τα μολυσμένα υπόγεια ύδατα.



Εικόνα 3 Τύποι Φυτοεξυγίανσης (Μανουσάκη, 2008)

Η μέθοδος της Φυτοεξυγίανσης είναι ικανή να αντιμετωπίσει πληθώρα ρύπων, οργανικών και ανόργανων, μεταξύ των οποίων και τα βαρέα μέταλλα.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η μέθοδος, ο τρόπος δράσης, το μέσο όπου εφαρμόζεται η τεχνική της εξυγίανσης και το είδος του ρύπου που αντιμετωπίζεται (Μανουσάκη, 2008).

Πίνακας 2 Τύποι και διεργασίες Φυτοεξυγίανσης (Μανουσάκη, 2008).

Μέθοδος	Περιγραφή-Στρατηγική	Μέσο	Ρύποι
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), ραδιονουκλεΐδια
Ριζοδιήθηση	Ρόφηση του ρύπου από το υδατικό διάλυμα επάνω ή μέσα στις ρίζες	Υπόγεια και επιφανειακά νερά	Μέταλλα, ραδιονουκλεΐδια, υδροφοβικές οργανικές ενώσεις

**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΕΧΝΗΤΟΥΣ
ΥΓΡΟΒΙΟΤΟΠΟΥΣ**

Φυτοσταθεροποίηση	Σταθεροποίηση το ρύπου μέσω δέσμευσης, συγκράτησης του εδάφους και/ή μείωση της διήθησης	Έδαφος, Ιζήματα, ιλύς	Pd , Cd, Zn, As, Cu, Cr, Co και οργανικές ενώσεις
Ριζοαποδόμηση	Μικροβιακή αποδόμηση στην ριζόσφαιρα προκαλούμενη από το φυτό	Έδαφος, Ιζήματα, ιλύς, υπόγεια νερά	Οργανικές ενώσεις (TPH, PAHs, φυτοφάρμακα, χλωριωμένοι διαλύτες, PCBs)
Φυτοαποδόμηση	Πρόσληψη και μετατροπή του ρύπου	Έδαφος, Ιζήματα, ιλύς, υπόγεια και επιφανειακά νερά	Οργανικές ενώσεις, χλωριωμένοι διαλύτες, φαινόλες, ζιζανιοκτόνα, πυρομαχικά
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
Υδραυλικός Έλεγχος	Απομάκρυνση μεγάλων όγκων νερού από δέντρα και αποτροπή μεταφοράς των ρυπασμένων υδάτων	Υπόγεια και επιφανειακά νερά	Ανόργανα, θρεπτικά, χλωριωμένοι διαλύτες

Σχεδιασμός συστήματος Φυτοεξυγίανσης

Οι επιστήμονες θεωρούν πώς ο σωστός σχεδιασμός του συστήματος επεξεργασίας αποτελεί βασική προϋπόθεση για την αποδοτική απομάκρυνση των ρύπων (Truu et al. 2015). Στα πλαίσια του ορθού σχεδιασμού περιλαμβάνονται τα παρακάτω:

❖ Προσδιορισμός του επιπέδου της ρύπανσης:

Κατά το σχεδιασμό του συστήματος Φυτοεξυγίανσης, πρέπει να προσδιοριστεί το επίπεδο της ρύπανσης. Πράγμα που σημαίνει πως πρέπει να προσδιοριστεί το είδος των ρύπων, η συγκέντρωση τους και το βάθος στο οποίο εκτείνεται η ρύπανση.

❖ Επιλογή του φυτικού υλικού:

Η επιλογή του φυτικού υλικού αποτελεί, καθοριστικό παράγοντα στην αποδοτικότητα του συστήματος της Φυτοεξυγίανσης και εξαρτάται από τις επιδόσεις του στην απομάκρυνση του συγκεκριμένου ρύπου. Στα μεσογειακά κλίματα οι επιστήμονες προτείνουν την χρήση μακρόφυτων από τα τοπικά είδη, αποφεύγοντας την εισαγωγή νέων γονιδίων και εξωτικών ειδών. Ως ιδανικότερη επιλογή αποτελούν τα αυτόχθονα είδη που αναπτύσσονται σε

ρυπασμένα ιζήματα καθώς η μακροχρόνια έκθεση σε αυτά, τα καθιστά τους πλέον καταλληλότερους οργανισμούς στην τοπική ρύπανση. Επίσης, στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων επιλέγονται είδη φυτών που έχουν φυσική ικανότητα πρόσληψης μετάλλων και που παράγουν μεγάλη ποσότητα βιομάζας (Guillonny-Philippe et al. 2014). Επιπλέον, προτείνονται είδη που περιορίζουν την μεταφορά του μετάλλου στο υπερκείμενο τμήμα του φυτού, διατηρώντας τα σε αυξημένα επίπεδα στις ρίζες.

❖ Έλεγχος της δυνατότητας χρησιμοποίησης των επιλεγμένων φυτών:

Για να λειτουργήσει αποτελεσματικά το σύστημα Φυτοεξυγίανσης πρέπει το επιλεγόμενο φυτικό είδος να έχει ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως εκτεταμένο ριζικό σύστημα, ικανότητα να ανέχεται υψηλή συγκέντρωση ρύπων και να αντέχει στο περιβαλλοντικό στρες (Truu et al. 2015).

❖ Συντήρηση συστήματος Φυτοεξυγίανσης :

Η συντήρηση του συστήματος εξυγίανσης αποτελεί βασική παράμετρο της σωστής και αποτελεσματικής λειτουργίας του συστήματος και περιλαμβάνει την καλή άρδευση των φυτών, την προσθήκη κατάλληλων λιπασμάτων για τη ταχύτερη ανάπτυξη τους και φυτοπροστασία αυτών.

❖ Συγκομιδή του φυτικού υλικού:

Η επιλογή και η διανομή των φυτών στα συστήματα Φυτοεξυγίανσης με ΤΥ αποτελούν βασικές παραμέτρους στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Στις βασικές πρακτικές συγκαταλέγεται και ο τρόπος διαχείρισης των φυτών (κοπής / εξαγωγής ή όχι), καθώς μπορεί να επηρεάσουν την ικανότητα συγκράτησης μετάλλων του συστήματος (Guillonny-Philippe et al. 2014). Ειδικότερα, αναφέρουν πως η συχνή συγκομιδή των φυτών μπορεί να μειώσει φαινόμενα όπως η απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων από το υπόστρωμα προς το νερό (όταν μεταβάλλονται οι φυσικές και χημικές συνθήκες) συνεπάγοντας την αύξηση ζωής του υποστρώματος (Guillonny-Philippe et al. 2014). Επιπλέον, όπως επισημαίνουν και οι Odina et al., 2013 η συγκομιδή των φυτών θα πρέπει να πραγματοποιείται με τέτοιο τρόπο ώστε τα φυτά να αφαιρούνται στο σύνολό τους, συμπεριλαμβανομένων των ριζικών συστημάτων.

Τέλος, οι επιστήμονες αναφέρουν πως κατά τον σχεδιασμό των συστημάτων Φυτοεξυγίανσης με την χρήση των ΤΥ, βασική παράμετρο αποτελεί η διαχείριση της βλάστησης και πρέπει να ενσωματωθεί στο βασικό σχεδιασμό του συστήματος επεξεργασίας (Guillonny-Philippe et al. 2014).

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα Φυτοεξυγίανσης

Πλεονεκτήματα

- Η εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης αποτελεί έναν χαμηλού κόστους τρόπο εξυγίανσης
- Είναι φιλική ως προς το περιβάλλον καθώς χρησιμοποιεί τα φυτά και τους σχετικούς μικροοργανισμούς για την αποκατάσταση διαφόρων ρύπων (οργανικών και ανόργανων)
- Αποτελεί αποδεκτή τεχνική εξυγίανσης εκ μέρους της κοινής γνώμης και δεν επιτρέπει την μεταφορά των ρύπων
- Μπορεί να συμβάλλει στην αποκατάσταση και βελτίωση εδαφών υψηλής αλατότητας
- Είναι μια επί τόπου πρακτική με εφαρμογή στην θεραπεία των εδαφών, των ιζημάτων, των λυμάτων και των χαμηλής στάθμης υδροφόρων οριζόντων.
- Δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και εξειδικευμένο προσωπικό.
- Αποτελεί μέθοδο "γρήγορης αποκατάστασης", ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο φυτό και το πλήθος ρύπου.
- Παρουσιάζει μηδενική εκπομπή δευτερογενών αέριων ή υγρών αποβλήτων και έχει εφαρμογή σε μεγάλο εύρος τοξικών μετάλλων.
- Διατήρηση και αύξηση της τοπικής βιοποικιλότητας. (Syranidou et al., 2017 ; Manousaki, 2008 ; Σοφιανός, 2016 ; Christofilopoulos, 2017 ; Truu et al., 2015)

Μειονεκτήματα

- Σε συνθήκες αυξημένης ρύπανσης δεν μπορεί να εφαρμοστεί αποδοτικά λόγω της φυτο - τοξικής δράσης του ρύπου.
- Η αποκατάσταση περιορίζεται στην ζώνη της ρίζας των φυτών έτσι είναι μη αποτελεσματική στην εξυγίανση της ρύπανσης σε μεγάλο βάθος.
- Η παραγόμενη βιομάζα αποτελεί απόβλητο και είναι απαραίτητη η συγκομιδή της ώστε να μην υπάρξουν εισροές μετάλλων στο σύστημα εξυγίανσης.
- Ενέχει ο κίνδυνος κατάποσης μετάλλων από φυτοφάγα ζώα και έντομα, επηρεάζοντας την πανίδα της περιοχής, ενώ επίσης υπάρχει ο κίνδυνος μεταφοράς των ρύπων.
- Επηρεάζεται από τις κλιματικές και υδρολογικές συνθήκες της περιοχής.
- Η χρήση και εισαγωγή νέων γονιδίων και εξωτικών ειδών είναι ικανή να επηρεάσει την βιοποικιλότητα.
- Αποτελεί χρονοβόρα μέθοδος εξυγίανσης.
- Η μικτή φύση των περισσότερων ρύπων.
- Αυξημένη εναπόθεση μολυσματικών ουσιών στους ιστούς των φυτών, ικανών να μειώσουν την καταλληλότητα των φυτών. (Syranidou et al., 2016 ; Manousaki, 2008 ; Guittonny-Philippe et al., 2014).

Οι Roy et al. (2015) αναφέρουν πώς στα σημεία όπου μειονεκτεί η φυτοεπεξεργασία, αποτελεσματική λύση μπορεί να δώσει η δράση των μικροοργανισμών, έτσι στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο συμβάλλουν.

Πίνακας 3 Η συμβολή των μικροοργανισμών στην μέθοδο αποκατάστασης

Κενά μεθόδου Φυτοεξυγίανσης	Βιοαποκατάσταση
Η φυτοαποκατάσταση περιορίζεται σε ρηχά εδάφη και σε ρηχά υπόγεια ύδατα λόγω περιορισμού του μήκους της ρίζας των φυτών.	Τα μικρόβια υπάρχουν σε όλα τα βάθη του εδάφους και των υπόγειων υδάτων ακόμα και σε περιοχές όπου η άντληση υπόγειου νερού για φυτοαποκατάσταση δεν είναι εφικτή.
Η υψηλή συγκέντρωση ρύπων μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη της βλάστησης.	Τα μικρόβια συμβάλλουν στη μείωση του φορτίου των ρύπων και μπορούν να κάνουν την τοποθεσία κατάλληλη για τα φυτά που χρησιμοποιούνται για την εξυγίανση.
Απαιτήση για μεγάλο χρονικό διάστημα για την επίτευξη των στόχων.	Τα μικρόβια επιταχύνουν την διαδικασία με την οποία απομακρύνονται οι ρυπογόνες ουσίες.
Απόρριψη μεγάλης ποσότητας βιομάζας που περιέχει τοξικά.	Ο όγκος της βιομάζας μειώνεται σημαντικά με τις μικροβιακές προκαταρκτικές επεξεργασίες, όπως η κομποστοποίηση και η συμπύκνωση.

Πηγή: (Roy et al. 2015)

2.4 Τεχνητοί υδροβιότοποι

Οι Τεχνητοί υδροβιότοποι (ΤΥ ή Constructed wetlands (CWs)) έκαναν την εμφάνιση τους την δεκαετία του 1950 με σκοπό την επεξεργασία των λυμάτων από δημοτικές, βιομηχανικές και αγροτικές πηγές (Odinga et al. 2013), καθώς όπως έχει διαπιστωθεί οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων αποτελούν βασικές πηγές αναδυόμενων ρύπων στο οικοσύστημα (Syranidou et al. 2016). Έτσι εκείνη την περίοδο έλαβαν χώρα αρκετά πειράματα με στόχο την οικονομική και αποτελεσματική επεξεργασία των διάφορων ρύπων, ανάλογα με τα πρότυπα των υπεύθυνων αρχών για τα ύδατα (Odinga et al. 2013).

Επομένως για την διατήρηση της καλής ποιότητας του περιβάλλοντος, την δημόσια υγεία και τη μείωση της ρύπανσης (Rajasulochana 2016), η κατεργασία των λυμάτων και γενικά η απομάκρυνση παντός είδους ρύπου απαιτεί αποτελεσματικά συστήματα επεξεργασίας, οικολογικής τεχνολογίας και χαμηλού κόστους, όπως τα συστήματα των ΤΥ (Odinga et al. 2013).

Από την εποχή που εμφανίστηκαν οι πρώτοι ΤΥ μέχρι και το 2015 έχει υπολογιστεί πως έχουν κατασκευαστεί περισσότεροι από 50.000 στην Ευρώπη και περισσότεροι από 10.000 στη Βόρεια Αμερική (H. Wu et al. 2015). Η εφαρμογή τους αποτελεί λύση στην μείωση ενός μεγάλου φάσματος μολυσματικών ουσιών στα λύματα και τα υπόγεια νερά (Truu et al. 2015). Τέτοια φορτία ρύπανσης αποτελούν οι αιωρούμενες ουσίες, τα οργανικά υλικά, τα βαρέα μέταλλα και τα εντερικά παθογόνα βακτήρια (Odinga et al. 2013).

Αυτά τα μηχανικά ελεγχόμενα συστήματα, όπως αλλιώς αναφέρονται οι ΤΥ, έχουν σχεδιαστεί να εκμεταλλεύονται τις φυσικές διεργασίες εντός του εδάφους, τους μικροοργανισμούς και την βλάστηση των υγροτόπων (Odinga et al. 2013) και έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην επεξεργασία αστικών-βιομηχανικών εκροών και στην απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου από τα ρυπασμένα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Truu et al. 2015). Ειδικότερα, όπως αναφέρεται στην μελέτη των (Odinga et al. 2013) οι τεχνητοί υγρότοποι συμβάλουν στην μείωση του φωσφόρου σε ποσοστό 24,5%, του ολικού αζώτου κατά 23,5% και των αιωρούμενων στερεών κατά 87,3%. Τέλος, σχετικά με τα βαρέα μέταλλα, οι παραπάνω αναφέρουν πως έχει παρατηρηθεί μείωση 42% για το μαγγάνιο, 75-99% για το κάδμιο, 26% για το μόλυβδο, 75,9% για το ασήμι και 66,7% για τον ψευδάργυρο.

Λειτουργία Τεχνητών Υγροβιότοπων

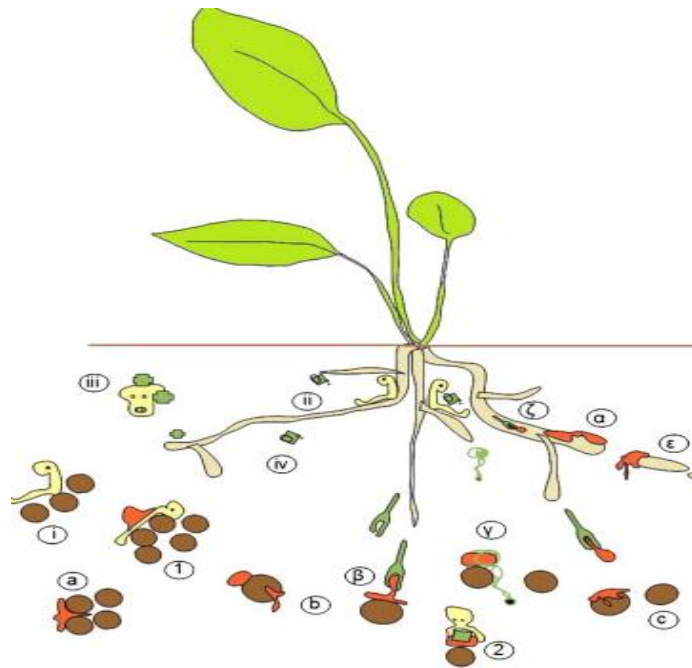
Η λειτουργία των τεχνητών υγροτόπων βασίζεται στους διάφορους μηχανισμούς επεξεργασίας των ρύπων με κύριες διεργασίες αυτές της επεξεργασίας όπου συμπεριλαμβάνονται οι δράσεις των φυτών και των σχετιζόμενων με αυτά βακτηρίων της ριζόσφαιρας. Άλλοι μηχανισμοί που συνδράμουν στην μείωση των ρύπων σε συστήματα ΤΥ βασίζονται στην καθίζηση, τη διήθηση, τη χημική κατακρήμνιση, τις μικροβιακές αλληλεπιδράσεις και την προσρόφηση στη ρίζα, το έδαφος, την επιφάνεια και την απορρόφηση στους ιστούς των υδρόβιων μακρόφυτων (Sultana et al. 2014).

Ειδικότερα, η αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από τους τεχνητούς υγροτόπους αποτελεί ένα συνδυασμό φυσικοχημικών (αβιοτικών) και βιολογικών (βιοτικών) διεργασιών (Marchand et al., 2010; Sultana et al., 2014; Guittonny-Philippe et al., 2014) που περιλαμβάνουν:

- I. την καθίζηση (ή μηχανική κατακράτηση) - εναπόθεση αιωρούμενων στερεών λόγω χαμηλής ταχύτητας ροής,
- II. προσρόφηση (στα οξείδια Fe και Mn, σωματίδια αργίλου, επιφάνειες ριζών, δέσμευση σε πορώδη μέσα, κτλ),
- III. την απορρόφηση από τα φυτά και τα βακτήρια,
- IV. και τέλος την καταβύθιση (ή καθίζηση) τους ως αδιάλυτα άλατα (κυρίως σουλφίδια και οξυδροξείδια).

Ως ενεργή ζώνη στους ΤΥ θεωρείται η περιοχή της ριζόσφαιρας, εκεί όπου οι φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα με την αλληλεπίδραση φυτών, μικροοργανισμών και ρύπων (Sultana et al. 2014).

Στην παρακάτω εικόνα (εικ.4) αναπαριστούνται οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε συστήματα ΤΥ μεταξύ των μετάλλων και των διάφορων διεργασιών εξυγίανσης, έτσι όπως περιγράφονται από τους (Guittonny-Philippe et al. 2014):



- Σχέσεις φυτών-μετάλλων: τα μέταλλα (σε πορτοκαλί) μπορούν να προσροφηθούν/(προσκόλληση) στην επιφάνεια της ρίζας (α), ή στην αποσυνθετική οργανική ύλη (ε). Μπορούν να διαλυτοποιηθούν (β), ή να καθιζάνουν (γ) με φυτικές εκκρίσεις. Τα διαλυμένα μέταλλα μπορούν να απορροφηθούν από τα φυτά, να αποθηκευτούν στις ρίζες ή να μετακινηθούν στους βλαστούς (ζ).
- Αλληλεπιδράσεις μικροοργανισμών-μετάλλων: τα μέταλλα μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των μικροοργανισμών (σε κίτρινο χρώμα) (1), ή να απορροφηθούν σε αυτά. Οι μικροοργανισμοί μπορούν να τροποποιήσουν τη χημική ένωση και τη βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών ρύπων (2).
- Αλληλεπιδράσεις υποστρώματος-μετάλλων: τα μέταλλα μπορούν να προσροφηθούν στο υπόστρωμα (σε καφέ) (c), να απορροφηθούν σε αυτό (b), ή να φιλτραριστούν με μηχανικό τρόπο (a).
- Υποστρώματα-φυτά-μικροοργανισμοί: Το υπόστρωμα (i) και τα φυτά (ii) είναι βιότοπος μικροοργανισμών. Τα φυτά μπορούν να παράγουν τοξικά συστατικά έναντι παθογόνων μικροοργανισμών (iii). Οι ρίζες των φυτών μπορούν να απελευθερώσουν O_2 στη ριζόσφαιρα, δημιουργώντας οξειδοαναγωγικές συνθήκες και να δημιουργήσουν θέσεις που προωθούν πολλές μικροβιακές διεργασίες (iv).

Εικόνα 4 Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ΤΥ μεταξύ των μετάλλων και των διεργασιών εξυγίανσης (Guitionny-Philippe et al. 2014)

Οι Sultana et al. (2014) στην ανασκόπηση τους, τονίζουν πως για την αποτελεσματική λειτουργία των υγροτόπων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη το είδος της βλάστησης, ο χρόνος υδραυλικής παραμονής (HRT) και ο τύπος του πορώδους μέσου. Επιπρόσθετα, σε άλλη μελέτη οι Wu et al. (2015) συμπληρώνουν στους παράγοντες για την βιώσιμη λειτουργία του

συστήματος, το βάθος του νερού και την τροφοδοσία του λύματος καθώς δύναται να είναι καθοριστικής σημασίας για τον καθαρισμό των λυμάτων από τους ρύπους.

Είδος βλάστησης:

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η επιλογή του φυτού που θα χρησιμοποιηθεί στα συστήματα φυτοεξυγίανσης αποτελεί βασικό παράγοντα για την επιτυχημένη λειτουργία της μεθόδου, ομοίως και στην περίπτωση των Τεχνητών Υδροβιότοπων τα φυτά αποτελούν την κύρια βιολογική συνιστώσα καθώς επηρεάζουν την ποιότητα των υδάτων (H. Wu et al. 2015), σταθεροποιούν την επιφάνεια του υποστρώματος και συμβάλλουν στην δημιουργία βιοφίλμ. Επιπλέον απελευθερώνουν οξυγόνο γύρω από τις ρίζες τους προωθώντας τις οξειδωτικές διεργασίες ρύπων στα λύματα και ενθαρρύνοντας την ανάπτυξη αερόβιων μικροοργανισμών στη ριζόσφαιρα, συμβάλλοντας στην εξυγίανση του ρύπου δια της βιο-αποδόμησης (Christofilopoulos 2017).

Τα φυτά αν και συσσωρεύουν τοξικά στοιχεία, όπως βαρέα μέταλλα και αντιβιοτικά από τα λύματα, λειτουργούν ως ενδιάμεσα στις αντιδράσεις καθαρισμού, ενισχύοντας μια ποικιλία διαδικασιών απομάκρυνσης με την χρήση αζώτου, φωσφόρου και άλλων θρεπτικών ουσιών (H. Wu et al. 2015). Έτσι, η επιλογή αλλά και η διαχείρισή τους (κοπή ή/και συγκομιδή ή όχι, συχνότητα και χρόνος συγκομιδής, η εκ νέου φύτευση τους ή όχι) μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων (Guittonny-Philippe et al. 2014).

Οι Guittonny-Philippe et al. (2014) επισημαίνουν πως όταν η βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου είναι υψηλή, τότε η απομάκρυνση του από τα φυτά σε σχέση με την ποσότητα που αποθηκεύεται στο υπόστρωμα είναι σημαντική.

Πορώδες μέσο:

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται μπορεί να απομακρύνει τους ρύπους από τα λύματα με ανταλλαγή, προσρόφηση, καθίζηση και συμπλοκοποίηση. Η απορρόφηση των ρύπων εξαρτάται από το περιεχόμενο υπόστρωμα, έτσι η ικανότητα δέσμευσης των ρύπων ποικίλλει (H. Wu et al. 2015). Η σπουδαιότητα επιλογής του κατάλληλου υποστρώματος αναπτύσσεται εκτενέστερα παρακάτω στην παράγραφο 2.6.

Βάθος νερού:

Το ύψος του νερού στον υδροβιότοπο είναι βασικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται το είδος του φυτού που θα χρησιμοποιηθεί. Επηρεάζει επίσης τις βιοχημικές αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την απομάκρυνση των ρύπων μέσω της μεταβολής των οξειδοαναγωγών συνθηκών και του διαλυμένου οξυγόνου στα συστήματα ΤΥ (H. Wu et al. 2015).

Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (HRT):

Η αποτελεσματική απομάκρυνση των ρύπων στα συστήματα ΤΥ έχει άμεση σχέση με υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) όμως τα δεδομένα σχετικά με την επίδρασή του στην απόδοση των ΤΥ είναι περιορισμένα.

Ωστόσο το HRT προσδιορίζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$HRT = \frac{V}{Q} \text{ ημέρες}$$

Όπου :

V: ο όγκος του νερού εντός του ΤΥ σε m³

Q : ο ρυθμός ροής του νερού σε m³/ ημέρα.

Οι Wu et al. (2015) στην δημοσίευσή τους αναφέρουν πως σε μεγαλύτερες τιμές HRT μπορούν να υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη μικροβίων ικανών να συμβάλλουν στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση των ρύπων. Ωστόσο, σε άλλη μελέτη (Sultana et al., 2014) αναφέρεται σχετικά με βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα το Cr, πως έπειτα από πειράματα που διεξήχθησαν σε ΤΥ οριζόντιας υπό επιφανειακής ροής για την απομάκρυνση του Cr σε διάφορους χρόνους HRT (8, 4, 2,1 και 0,5 ημέρες), έδειξαν ότι η απομάκρυνση του δεν περιοριζόταν από τον χρόνο υδραυλικής παραμονής.

Τροφοδοσία του λύματος:

Ο τρόπος με τον οποίο εισρέουν τα λύματα έχει αποδειχθεί ότι είναι μια ακόμα σημαντική παράμετρος σχεδιασμού των ΤΥ. Η διαφορά στον τρόπο που εισρέουν τα λύματα στο σύστημα (συνεχής ροή, batch και διαλείπουσα) μπορεί να επηρεάσει την διάχυση των λυμάτων, να επηρεάσει τις συνθήκες οξείδωσης και τη μεταφορά οξυγόνου στα συστήματα ΤΥ, επιδρώντας με αυτό τον τρόπο στην απόδοση της μεθόδου εξυγίανσης (H. Wu et al. 2015).

Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την αποτελεσματική λειτουργία του συστήματος υγροτόπων είναι τα αναφερόμενα ως ειδικά χαρακτηριστικά των λυμάτων. Έτσι οι S. Wu et al. (2015) συγκαταλέγουν σε αυτήν την κατηγορία τα παρακάτω:

Διαλυμένο οξυγόνο (DO)

Αν και οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των ρυπαντών στα συστήματα των τεχνητών υγροτόπων είναι πολύπλοκοι, είναι κοινώς αποδεκτή η σημαντική συμβολή της μικροβιακής αποικοδόμησης. Βασικός παράγοντας ικανός να επηρεάσει τις μικροβιακές δραστηριότητες και την αποτελεσματικότητα τους στην απομάκρυνση των ρύπων είναι το DO (Liu et al. 2016).

Υψηλό οργανικό φορτίο:

Το οργανικό φορτίο που βρίσκεται στα υδάτινα οικοσυστήματα αποτελεί τροφή για την ανάπτυξη των διάφορων μικροοργανισμών. Στα λύματα, η άμεση τροφοδοσία με υψηλό οργανικό φορτίο μπορεί να έχει επιπτώσεις στην αποτελεσματικότητα του συστήματος, στα υδραυλικά συστήματα και επιπλέον στην υγεία και την ανάπτυξη μονάδων υγροτόπων.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι περισσότεροι ΤΥ έχουν σχεδιαστεί για να λειτουργήσουν στην δευτεροβάθμια ή και τριτοβάθμια επεξεργασία μετά από τις συμβατικές πρωτογενείς επεξεργασίες μέσω ενεργοποιημένης ιλύος (S. Wu et al. 2015).

➤ Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)

Οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την αποσύνθεση αυτού του οργανικού υλικού είναι αερόβιοι, γεγονός που συνεπάγεται την κατανάλωση οξυγόνου. Η παράμετρος προσδιορισμού που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD). Η μέτρηση του οξυγόνου που καταναλώνεται για την βίο-αποικοδόμηση της οργανικής ύλης ενός δείγματος νερού σε χρονικό διάστημα 5 ημερών σε θερμοκρασία 20°C (BOD₅) και είναι ανάλογο του ποσού του οργανικού υλικού που είναι διαθέσιμο (Πολυτεχνείο Κρήτης 2014).

➤ Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το COD (Chemical Oxygen Demand), όπως και το BOD, είναι δείκτης του οργανικού υλικού του δείγματος συμπεριλαμβανομένων και των ουσιών που μπορούν να οξειδωθούν χημικά με την χρήση ισχυρών οξειδωτικών. Η τιμή του COD περιλαμβάνει και τις οργανικές ενώσεις που οξειδώνονται βιολογικά γι' αυτό και είναι πάντοτε μεγαλύτερο από το BOD. Εκφράζεται ως ισοδύναμο οξυγόνο που απαιτείται για τη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης στο δείγμα (Πολυτεχνείο Κρήτης 2014).

Σε πείραμα των Zingelwa and Wooldridge που διεξήχθη για την αντοχή των μικρόφυτων στις υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης σε λύματα προερχόμενα από οиноποίηση, με την συμμετοχή του *Juncus acutus* τα αποτελέσματα έδειξαν πως όταν το COD < 5000 mg/L τα φυτά ήταν υγιή, ενώ όταν οι τιμές COD έφθαναν τα 15.000 mg/L τα φυτά καταστρέφονταν (S. Wu et al. 2015).

Αλατότητα

Η αλατότητα αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα των φυσικών και βιομηχανικών νερών που οφείλεται στα διαλυμένα άλατα. Η υψηλή συγκέντρωση αλάτων στα λύματα επηρεάζει δυσμενώς τις βιολογικές διεργασίες στα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Όταν τα λύματα διέρχονται από τον τεχνητό υγροβιότοπο λόγω της εξαμισοδιαπνοής η συγκέντρωση των αλάτων αυξάνεται (S. Wu et al. 2015).

Έμφραξη υποστρώματος υγροβιότοπου:

Για την επιτυχημένη λειτουργία του τεχνητού υγροβιότοπου στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων είναι απαραίτητη η διατήρηση της καλής κατάστασης του υποστρώματος (S. Wu et al. 2015), καθώς εντός του τεχνητού υγροβιότοπου λαμβάνει χώρα πληθώρα βιολογικών και φυσικοχημικών αντιδράσεων επεξεργασίας, οι οποίες είναι ικανές να οδηγήσουν σε σταδιακή έμφραξη του πορώδους μέσου. Σαν αποτέλεσμα αυτού είναι η χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα του υποστρώματος και η μειωμένη απόδοση του συστήματος (Nivala et al. 2012).

Τιμές pH:

Το pH αποτελεί μια βασική παράμετρο καθώς επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των μετάλλων από τους υγροτόπους. Διάφορες μελέτες που αφορούν την πρόσληψη βαρέων μετάλλων από τα φυτά, κάνουν λόγο για μεταβολές στα ποσοστά πρόσληψης ανάλογα με τις τιμές του. Ειδικότερα, οι Marchand et al. (2010) αναφέρουν πως τα λύματα παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα pH, ανθρακικού άλατος και ασβεστίου, ευνοώντας την κατακράτηση μετάλλων στο ίζημα.

Τύποι TY

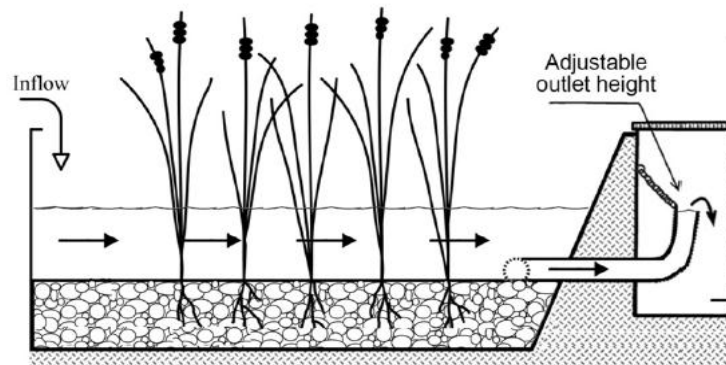
Οι TY έχουν σχεδιαστεί με σκοπό να βελτιώσουν την ποιότητα του νερού, ενώ είναι κατασκευασμένοι με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, να είναι εύχρηστοι και η συντήρησή τους εύκολη (S. Wu et al., 2015).

Η κατασκευή τους βασίζεται στην παρουσία ή απουσία ύδατος (υπόγεια ροή ή επιφάνεια), τον τύπο των φυτών (βυθισμένων, ελευθέρων και αναδυόμενων) και το είδος ροής (οριζόντια ή κάθετη) (Stefanakis & Tsihrintzis, 2012; Odinga et al., 2013).

Έτσι οι Τεχνητοί Υγροβιότοποι χωρίζονται στους παρακάτω τύπους:

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

Οι FWS (εικ.5) μιμούνται τους φυσικούς υγροτόπους και εφαρμόζονται κυρίως στο φιλτράρισμα των αστικών λυμάτων και της απορροής των όμβριων υδάτων (Odinga et al. 2013). Αποτελούν μια ρηχή σφραγισμένη λεκάνη (ή σειρά λεκανών) με αναδυόμενη βλάστηση και μια επιφάνεια νερού πάνω από το υπόστρωμα (Wang et al. 2017)



Εικόνα 5 TY ελεύθερης επιφάνειας ή επιφανειακής ροής (Wang et al. 2017)

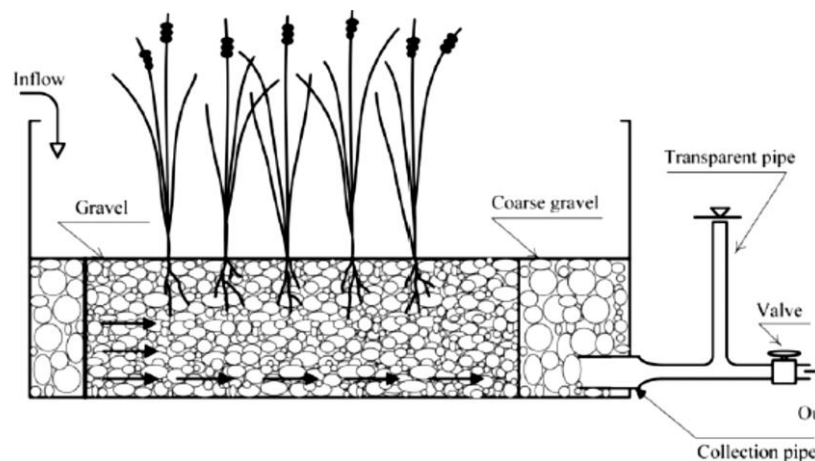
Συγκεκριμένα, το βάθος του νερού κυμαίνεται από 20-40 cm και το ύψος του εδαφικού υποστρώματος στο οποίο αναπτύσσονται οι ρίζες από 20-30 cm. Ο πυθμένας του συστήματος αποτελείται από μια αδιαπέραστη γεωτεχνική μεμβράνη που αποτρέπει την διαρροή νερού στο έδαφος και επιφανειακά η αναδυόμενη βλάστηση καλύπτει σχεδόν το 50% της. Το φιλτράρισμα επιτυγχάνεται όταν η ροή είναι αργή μέσα στον υγρότοπο και ρυθμίζεται από τον μίσχο των φυτών και τα απορρίμματα, που έχουν ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των σωματιδίων, την κατακράτηση και την καταστροφή παθογόνων παραγόντων, είτε με φυσική αποδυνάμωση, είτε με καταστροφή από άλλους μικροοργανισμούς (Odinga et al. 2013).

Τέλος, οι ΤΥ ελεύθερης επιφάνειας χρειάζονται τη λιγότερη ενέργεια για την λειτουργία και συντήρησή τους, αλλά απαιτούν μεγάλη έκταση για την κατασκευή τους (S. Wu et al. 2015).

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

Οι τεχνητοί υγρότοποι υπόγειας ροής σχεδιάζονται και εγκαθίστανται σε αβαθείς λεκάνες με στεγανούς πυθμένες και ένα υπόστρωμα (πχ. άμμου) κορεσμένο με νερό ικανό να υποστηρίξει την ανάπτυξη της αναδυόμενης φυτικής βλάστησης. Υπάρχουν δύο κατηγορίες SFS ανάλογα με το είδος της ροής: τα οριζόντιας ροής (HSSF) και τα κάθετης ροής (VFSS) συστήματα (εικ.6). Η παροχή των λυμάτων σε αυτά τα συστήματα γίνεται αργά και ανάλογα με τον είδος του φιλτραρίσματος κινούνται κάθετα ή οριζόντια. Καθώς το νερό διέρχεται από την κλίνη του υγροβιότοπου που αποτελείται από ρίζες (reed bed), χαλίκια ή/και άμμο (filter medium), εκτίθεται σε ένα δίκτυο είτε ανοξικών / αναερόβιων είτε αερόβιων ζωνών όπου απομακρύνονται ρύποι. Βασική διαφορά μεταξύ των HSSF και VFSS συστημάτων αποτελούν οι αερόβιες συνθήκες (Odinga et al. 2013).

Σχετικά με την δημόσια υγεία, τα SFS συστήματα συνιστώνται, καθώς περιορίζουν την εμφάνιση παράσιτων και συνεπώς την αναπαραγωγή ασθενειών (Odinga et al. 2013).

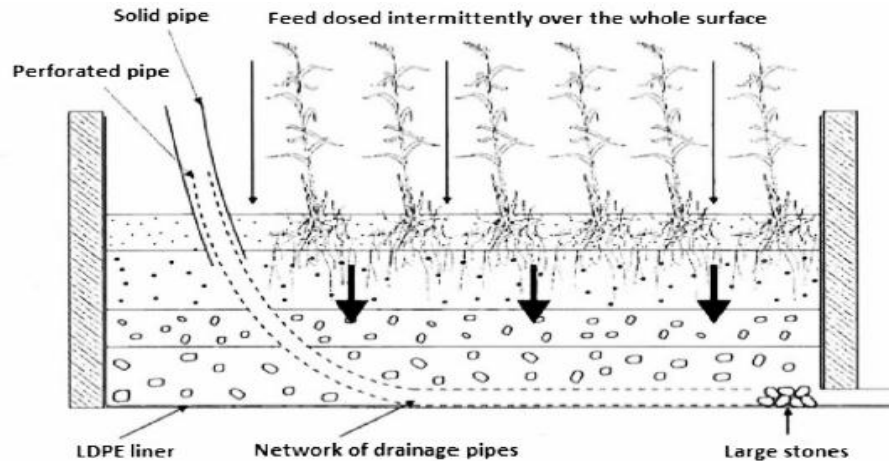


Εικόνα 6 ΤΥ υποεπιφανειακής ή υπόγειας οριζόντιας ροής (Wang et al. 2017)

Υβριδικοί υγρότοποι

Είναι γνωστό ότι τα λύματα είναι δύσκολο να φιλτραριστούν από ένα σύστημα ενός σταδίου έτσι έχουν εισαχθεί με επιτυχία τα υβριδικά συστήματα που αποτελούνται από διάφορους τύπους ΤΥ διατεταγμένων σε σειρά. Οι υβριδικοί ΤΥ χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό για να επιτύχουν υψηλότερη αποτελεσματικότητα επεξεργασίας του λύματος.

Οι υβριδικοί ΤΥ (εικ.7) χρησιμοποιούνται κυρίως για αυξημένη απομάκρυνση του ολικού αζώτου (TN), καθώς οι διάφοροι τύποι υγροτόπων παρέχουν και διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής, οι οποίες είναι κατάλληλες για νιτροποίηση και απονιτροποίηση (Wang et al. 2017).



Εικόνα 7 Υβριδικοί υγρότοποι (Wang et al. 2017)

Τέλος, σε σύγκριση με τους FWS CWs, οι SFS CWs είναι αποτελεσματικότεροι στην απομάκρυνση των οργανικών, των αιωρούμενων στερεών, της μικροβιακής ρύπανσης και των βαρέων μετάλλων (H. Wu et al. 2015).

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνητών υγροβιότοπων

Ειδικότερα κάθε τεχνική επεξεργασίας λυμάτων που έχει σκοπό την απομάκρυνση των ρύπων, παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Πλεονεκτήματα:

- Οι υγρότοποι επεξεργασίας έχουν το πλεονέκτημα ότι κατασκευάζονται μια συγκεκριμένη περίοδο σχεδιασμού ανάλογα με τις ανάγκες του έργου. Επίσης αποτελούν αυτό-επισκευαζόμενα συστήματα, γεγονός στο οποίο οφείλεται η αυξημένη διάρκεια λειτουργίας. Έτσι οι ΤΥ αποτελούν βιώσιμη επιλογή για περαιτέρω διήθηση και αποτελεσματική επεξεργασία των λυμάτων είτε ως ολοκληρωμένο τρόπο είτε ως μέρος της επεξεργασίας.
- Μπορούν να κατασκευαστούν σε μικρές κοινότητες σε αγροτικές περιοχές όπου η παραδοσιακή επεξεργασία λυμάτων δεν είναι εφικτή.
- Μπορούν να εγκατασταθούν στον ίδιο τόπο όπου παράγονται τα λύματα.
- Οι ΤΥ δεν παρουσιάζουν τα προβλήματα των συμβατικών συστημάτων, όπως η παραγωγή ιλύος που αποτελεί συμπυκνωμένη μορφή ρύπων δύσκολα διατηρήσιμης και απορριπτέας.
- Αποτελούν συστήματα που εκμεταλλεύονται τις φυσικές διεργασίες που σχετίζονται με την βλάστηση των υγροτόπων, τα εδάφη και τις μικροβιακές συνθέσεις για την επεξεργασία λυμάτων.
- Ορισμένοι ΤΥ (όπως τα FWS CWs) μπορεί να αποτελέσουν ένα ιδανικό σύστημα διάθεσης της ιλύος που δημιουργήθηκε από τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας και να χρησιμοποιηθεί ως πηγή θρεπτικών ουσιών.

- Επίσης είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν διάφορους τύπους ρύπων από τα λύματα.
- Έχουν αποδειχθεί αξιόπιστα συστήματα στην αποτελεσματική επεξεργασία των λυμάτων από βιομηχανίες, γεωργικές απορροές και αστικά λύματα.
- Ένα ακόμα θετικό στοιχείο είναι ότι η απόδοση τους βασίζεται σε συγκεκριμένα φυτικά είδη, στις μεταβολικές δραστηριότητες εντός των φυτών και την ανθεκτικότητα των φυτών στη ρύπανση των υγροτόπων. Αυτό αποτελεί ένα επιπλέον πλεονέκτημα έναντι των συμβατικών συστημάτων καθώς οι ρίζες μπορούν να προσαρμόζονται γρήγορα στις διαταραχές από την συσσώρευση της ρύπανσης, τις κλιματικές διακυμάνσεις και τους ρύπους με υψηλή αλατότητα και διαλυμένα στερεά.
- Οι ενεργειακές απαιτήσεις για την λειτουργία του συστήματος είναι χαμηλές και δεν χρειάζεται εξειδικευμένο εργατικό δυναμικό για την διαχείριση του.
- Είναι αισθητικά ευχάριστα και είναι δυνατόν να καλλιεργηθούν διακοσμητικά φυτά, βιολογικά διαφοροποιημένα και επίσης είναι κατοικία για την άγρια πανίδα.
- Μερικά ακόμα ευεργετικά αποτελέσματα των τεχνητών υγροτόπων, είναι το γεγονός ότι αποτελούν περιοχές ελέγχου των πλημμυρών και συμβάλουν στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα μέσω της δέσμευσης.
- Αποτελούν μια εύλικτη μέθοδος επεξεργασίας, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα στάδιο επεξεργασίας ή ως στάδιο στίλβωσης σε μια υφιστάμενη εγκατάσταση επεξεργασίας. (Odinga et al. 2013; Guittonny-Philippe et al. 2014; Chung et al. 2008)

Μειονεκτήματα :

- Το σύστημα παρουσιάζει αδυναμία στο να διατηρήσει τον χρόνο παραμονής των λυμάτων και την υδραυλική φόρτιση.
- Μπορεί να αποτελέσουν εστία συγκέντρωσης κουνουπιών, τα οποία μεταδίδουν ασθένειες αποτελώντας κίνδυνο για την δημόσια υγεία.
- Είναι επιρρεπείς στην απόφραξη του συστήματος από τα φύκη και διάφορα στερεά που αιωρούνται.
- Αυτά τα συστήματα δεν μπορούν να κατασκευαστούν σε απότομες πλαγιές, καθώς εκεί δεν είναι αποτελεσματική η λειτουργία τους.
- Είναι αποτελεσματικότερα σε θερμά κλίματα και σε περιοχές με μεγάλες ημερήσιες περιόδους το χειμώνα για την ταχεία ανάπτυξη των φυτών.
- Τα συστήματα ΤΥ που δέχονται πρωτογενή λύματα, είναι γνωστό ότι προκαλούν επιβλαβείς οσμές. (Odinga et al. 2013; Guittonny-Philippe et al. 2014)

2.5 Υπόστρωμα υγροτόπων

Το υπόστρωμα αποτελεί κρίσιμο τμήμα των ΤΥ, καθώς σε αυτό επιτελούνται διεργασίες φυσικές, χημικές και βιολογικές, οι οποίες σχετίζονται με την εξάλειψη των ρύπων (Yang et al. 2018). Σε αυτό συμβάλει τόσο με την χημική του σύνθεση όσο και με τις φυσικές παραμέτρους, όπως η κατανομή και το μέγεθος των κόκκων, το πορώδες κ.α.,

(Stottmeister et al. 2003). Έτσι, ως βασικό συστατικό των ΤΥ ενισχύει την προσκόλληση των ρύπων (Liu et al. 2016), υποστηρίζει την ανάπτυξη των αναδυόμενων φυτών και μικροβίων και τέλος, προωθεί την προσρόφηση θρεπτικών ουσιών (Sultana et al. 2014).

Διάφορες έρευνες αναφέρουν πως η ικανότητα του υποστρώματος να απομακρύνει μέταλλα εξαρτάται από την ικανότητα προσρόφησης του (η οποία εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια, την ανόργανη ή / και οργανική σύνθεση) , από τις φυσικές και χημικές συνθήκες που επικρατούν στη λεκάνη απορροής (Guillon-Philippe et al. 2014). Ειδικότερα, οι Vymazal et al.(2009) σε σχετική έρευνα συμπεραίνουν ότι τα περισσότερα από τα στοιχεία (μεταξύ των οποίων το Cd, το Cr, το Ni και τον Zn), συσσωρεύονται στα υπόγεια τμήματα των φυτών, με βασικό σημείο συγκέντρωσης το υπόστρωμα της κλίνης.

Εν κατακλείδι, η επιλογή του υποστρώματος αποτελεί ένα από τα βασικά τεχνικά ζητήματα για τους ΤΥ, οι οποίοι εργάζονται για την επεξεργασία λυμάτων επιβαρυνμένων με ΒΜ και η επιλογή του, σε πρακτικό επίπεδο, καθορίζεται από το κόστος (0,12-0,25 €/m³) και την τοπική διαθεσιμότητα, καθώς το υπόστρωμα αποτελεί το 41% του συνολικού κόστους κατασκευής του ΤΥ (Yang et al. 2018).

Βάθος υποστρώματος

Το βάθος του υποστρώματος είναι μια παράμετρος η οποία επηρεάζει την απομάκρυνση των ρύπων, καθώς με την αύξηση του βάθους του υποστρώματος παράγεται και περισσότερος χώρος για τις διάφορες μικροβιακές δραστηριότητες, με αποτέλεσμα ο ρυθμός απομάκρυνσης των ρύπων να μεγαλώνει.

Ωστόσο, στους οριζόντιους υπο-επιφανειακής ροής ΤΥ παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες αποδόσεις στην απομάκρυνση ρύπων σε συνθήκες χαμηλότερου βάθους υποστρώματος. Συγκεκριμένα σε ρηχή κλίνη (27 cm) η απομάκρυνση των ρύπων ήταν αποτελεσματικότερη σε σχέση με μια βαθύτερη (50 cm). Αυτό οφείλεται στην κατανομή του διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα καθώς η περιεκτικότητα του στην ανώτερη ζώνη είναι σχετικά υψηλή. Και όπως είναι γνωστό οι περισσότερες αντιδράσεις μικροβιακής αποδόμησης παρουσιάζονται στη ζώνη υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο στην ρηχή κλίνη (Liu et al. 2016).

Gravel filters για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων

Το χαλίκι αποτελεί ένα από τα τρία πιο συνηθισμένα υποστρώματα των ΤΥ λόγω της αφθονίας τους, του χαμηλού κόστους και της κατακράτησης των ρυπαντών. Εκτός από τους συμβατικούς ρύπους (π.χ. οργανικός άνθρακας, N και P), έχουν επίσης εφαρμοσθεί οι ΤΥ με βάση το χαλίκι για αναδυόμενες ρυπογόνες ουσίες, όπως αρσενικό και ψευδάργυρο, λόγω της συσσώρευσης και της προσρόφησης των προσμείξεων στο βιοφίλμ που αναπτύσσεται σε υποστρώματα χαλικιού. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μεγέθη χαλικιών είναι 8-16mm (Yang et al. 2018) και αυτό γιατί η κατανομή των κόκκων χαλικιού, μεγέθους μεγαλύτερου των 0,06mm, εμφανίζει διαφορετικά χαρακτηριστικά διανομής στο χώρο παρέχοντας επαρκή επιφάνεια ακινητοποίησης για την ανάπτυξη βιοφίλμ, μεγάλους συντελεστές διαπερατότητας, θετικές επιπτώσεις στην αύξηση των ριζών και στην υδραυλική αγωγιμότητα του υποστρώματος, και συνεπώς καλή απομάκρυνση των ρύπων (Stottmeister et al. 2003).

Γενικότερα, το υπόστρωμα και τα ιζήματα με λεπτή υφή τείνουν να συσσωρεύουν μέταλλα εν αντιθέσει με τα χονδρόκοκκα υλικά (Galletti et al. 2010).

Υπάρχουν διάφορες οι μελέτες οι οποίες έχουν επικεντρωθεί στην εξυγίανση λυμάτων ρυπασμένων από ΒΜ και έχουν δείξει πως τα χαλίκια συμβάλλουν στην απομάκρυνση τους. Κατά τη διέλευση τους από τον ΤΥ, τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται από την υδατική φάση στην στερεή με την κατακρήμνιση τους στα ιζήματα και την προσρόφηση τους στο υπόστρωμα και την επιφάνεια των ιζημάτων. Σε σχετική έρευνα, για την αφαίρεση ΒΜ από οριζόντιο ΤΥ με την χρήση δύο διαφορετικών φυτών, οι Galletti et al. (2010) παρατήρησαν πως το χαλίκι μπορούσε να συγκρατήσει το νικέλιο σε ποσότητα της τάξεως των 0,33 και 0,44 mg /kg χαλικιού το χρόνο με αυτοφυή βλάστηση και *P. australis*, αντίστοιχα. Επιπλέον, μπορούσε να δεσμεύσει 1,80 και 3,00 mg Zn/ Kg χαλικιού το χρόνο με τα αντίστοιχα φυτά. Ειδικότερα, οι Sultana et al. (2014) στην μελέτη τους επισημαίνουν την ικανότητα των χαλικιών, ως πορώδες μέσο, να απομακρύνουν περισσότερο Cr από ότι η βλάστηση, καθώς παρατήρησαν απομάκρυνση χρωμίου με προσρόφηση σε ποσοστό 83%.

Εν κατακλείδι, η εξυγίανση των μετάλλων και ο βαθμός καθαρισμού βασίζονται στις συνδυασμένες δράσεις του υποστρώματος, των ριζών των φυτών και των σχετιζόμενων με αυτά μικροοργανισμών (Guillon-Philippe et al. 2014) κάνοντας φανερό πως, εκτός των άλλων παραμέτρων, η επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα στην αποτελεσματική επεξεργασία των λυμάτων (H. Wu et al. 2015).

2.6 Χαρακτηριστικά του υπό εξέταση φυτού

Γενικά, έχουν παρατηρηθεί περίπου 450 φυτά που έχουν την δυνατότητα να λειτουργούν ως συσσωρευτές μεταλλικών ιόντων στους ιστούς τους, επιτυγχάνοντας με αυτό τον τρόπο υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων. Σε αυτή την κατηγορία φυτών ανήκουν ορισμένα ετήσια βότανα, πολυετείς θάμνοι και δέντρα όπως τα καπνά, ο ηλίανθος, το καλαμπόκι, η φτέρη, το γαϊδουράγκαθο, οι λειχήνες κ.α (Truu et al. 2015).

Ειδικότερα, στην αποκατάσταση με τη χρήση της μεθόδου των ΤΥ, τα φυτά που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι τα μακρόφυτα και περιλαμβάνουν αναδυόμενα φυτά, βυθισμένα φυτά, φυτά με επιπλέοντα φύλλα και ελεύθερα φυτά. Αν και τα μακρόφυτα που έχουν χρησιμοποιηθεί σε ΤΥ παγκοσμίως αριθμούν περισσότερα από 150 είδη, αυτά που φυτεύονται συχνότερα σε ΤΥ είναι πολύ περιορισμένα. Έτσι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αναδυόμενα είδη είναι το *Phragmites spp.* (*Poaceae*), *Typha spp.* (*Typhaceae*), *Scirpus spp.* (*Cyperaceae*), *Iris spp.* (*Iridaceae*), *Juncus spp.* (*Juncaceae*) και *Eleocharis spp.* (*Spikerush*) (H. Wu et al. 2015)

Τα βασικότερα χαρακτηριστικά των φυτών που χρησιμοποιούνται σε ΤΥ είναι η ανοχή τους σε ανοξικές και υπερ-ευτροφικές συνθήκες, η ικανότητα απορρόφησης ρύπων και η προσαρμογή σε ακραία κλίματα (H. Wu et al. 2015).

Μελέτες έχουν δείξει πως τα μακρόφυτα αποτελούν σημαντικό παράγοντα στην αποτελεσματικότητα τόσο των φυσικών, όσο και των κατασκευασμένων υγροτόπων, καθώς προσφέρουν πλούσια οργανική ύλη παρέχοντας συνεχώς θέσεις προσρόφησης μετάλλων ενισχύοντας την μακροπρόθεσμη λειτουργία του συστήματος (Marchand et al. 2010).

Το φυτό *Juncus acutus* L.

Το γένος *Juncus* (ή rushes όπως αναφέρεται στην μελέτη των Stottmeister et al., (2003)) αποτελείται από φυτά που ευδοκούν σε αλατούχα εδάφη γνωστά ως αλόφυτα, βαλτώδη είδη χωρίς φύλα ή πολυετή φυτά και σπανιότερα ετήσια χόρτα (Syranidou et al. 2017). Στην πλειοψηφία τους τα φυτά του γένους *Juncus* είναι αυτόχθονα μονοκοτυλήδονα που αναπτύσσονται σε υγροτόπους έχοντας την ικανότητα να αποικίζουν σε διαφορετικά υποστρώματα (Syranidou et al. 2017).

Η οικογένεια Juncaceae αριθμεί περίπου 400 είδη τα οποία ταξινομούνται σε 8 γένη (Andesia, Distichia, Juncus, Lisula, Marsippospermum, Oxychloe, Pronium, Rostkovia) (Γ.Γκαύρου 2016) με το *Juncus acutus* L (εικ.8 & 9) να αποτελεί το γνωστότερο και μεγαλύτερο από τα γένη της οικογένειας



Εικόνα 8 Το φυτό *J. acutus* της οικογένειας *Juncaceae*

Συγκεκριμένα το φυτό *J. acutus*, όπως και τα περισσότερα από τα φυτά του γένους του, αναπτύσσεται σε εδάφη μόνιμα υγρά, πλούσια σε χλωριούχα άλατα κυρίως NaCl και ανθρακικά αλκαλικά. Είναι ποώδες, πολυετές φυτό ικανό να φθάσει στα δύο μέτρα ύψος, με βραχύ ρίζωμα, συμπαγή ανθοφορία και μακρύ δριμύ βραχίονα (Boscaiu et al. 2011)



Εικόνα 9 Τυπικό δείγμα του υπό εξέταση φυτού στο φυσικό του περιβάλλον (Πηγή: www.freenatureimages.eu)

Αρκετά από τα είδη του γένους *Juncus* αξιοποιούνται σε πράσινες τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης, καθώς είναι ικανά να αποκαταστήσουν την ποιότητα των υδάτων, του εδάφους ή και των δύο (συνδυαστικά) που έχουν μολυνθεί με βαρέα μέταλλα και άλλους οργανικούς ρύπους (Syranidou et al. 2017) όπως παρουσιάζεται και στην ακόλουθη παράγραφο.

Κριτήρια επιλογής του φυτού

Τα αλόφυτα αποτελούν κατηγορία φυτών που βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στα συστήματα φυτοεξυγίανσης καθώς μετατρέπουν τα συστήματα των τεχνητών υγροτόπων σε περιβάλλον κατάλληλο για την απομάκρυνση διάφορων ρυπαντών και επιπρόσθετα δρουν ως απορροφητές θρεπτικών στοιχείων και ως φίλτρα για τα αιωρούμενα σωματίδια (Syranidou et al. 2017).

Τα βασικά τους χαρακτηριστικά είναι η ανθεκτικότητα που εμφανίζουν σε συνθήκες αυξημένης αλατότητας (Manousaki 2008) και η ανοχή σε υψηλά ποσοστά υγρασίας. Επιπλέον, έχουν την δυνατότητα να μεταφέρουν οξυγόνο από την ατμόσφαιρα στις ρίζες και να το ελευθερώνουν στην ριζόσφαιρα ελέγχοντας με αυτό τον τρόπο την μικροβιακή αναπνοή και δημιουργώντας οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Syranidou et al. 2017). Αυτές οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες ευνοούν το σχηματισμό οξειδίων σιδήρου, υδροξειδίων και οξυ-υδροξειδίων στο διάλυμα ευνοώντας την απομάκρυνση των μετάλλων με προσρόφηση και συν-καθίζηση (Marchand et al. 2010).

Άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός ότι ορισμένα από αυτά τα αλόφυτα έχουν την ικανότητα να ανέχονται υψηλά επίπεδα τοξικών ιόντων και χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να επιβιώνουν ή και να ευδοκιμούν, σε συγκεντρώσεις ιόντων νατρίου και

χλωρίου που θα ήταν τοξικά για τα περισσότερα είδη καλλιεργειών (Van Oosten & Maggio 2015).

Ένα ακόμα βασικό κριτήριο στην επιλογή του συγκεκριμένου είδους αποτελεί το γεγονός πως πολλά φυτά από το γένος *Juncus* έχουν επιδείξει την ικανότητα να συγκεντρώνουν μέταλλα στις ρίζες, αποτρέποντας με αυτό τον τρόπο την μεταφορά του μετάλλου στα εναέρια τμήματα του φυτού ή να επηρεάζουν τις χημική ισορροπία στην περιοχή της ριζόσφαιρας. Επίσης, τα φυτά αυτά έχουν τη δυνατότητα να αυξάνουν τη συγκέντρωση Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn στη ριζόσφαιρα σε σύγκριση με περιοχές μακρύτερα από αυτή και να συσσωρεύει Cd και Cu στις ρίζες κατά τη διάρκεια του έτους (Dimitroula, H. et al., 2015; Syranidou et al. 2017). Επιπλέον στην ίδια μελέτη έχει γίνει αναφορά στην σχέση των φυτών του γένους *Juncus* και των σχετικών με αυτά ενδοφυτικών βακτηριδίων. Συγκεκριμένα το ενδιαφέρον των ερευνητών εστιάστηκε στο γεγονός ότι το φυτό *J. acutus* σε συνεργασία με τα ενδοφυτικά βακτήρια των ριζών και των φύλλων του ήταν σε θέση να μετατρέψουν το Cr(VI) στο λιγότερο τοξικό Cr (III) και σε σύντομο χρόνο.

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Κατασκευή του τεχνητού υδροβιότοπου

Για τις ανάγκες του πειράματος κατασκευάστηκε ΤΥ οριζόντιας υπο-επιφανειακής συνεχόμενης ροής (HSSF) και εγκαταστάθηκε στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της πόλης των Χανίων (35° 32'19.666" N 24° 3' 7.330" E) με την χρήση του φυτού *Juncus acutus* L.

Ο σταθμός στον οποίο εγκαταστάθηκε ο ΤΥ είναι σχεδιασμένος να δέχεται τα αστικά λύματα του δήμου Χανίων, τα βοθρολύματα της περιφερειακής ενότητας Χανίων, καθώς και τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών/παραγωγικών μονάδων, παρόμοιας σύστασης με τα αστικά λύματα, με συνολική μέση ετήσια εισερχόμενη παροχή στον σταθμό ανέρχεται στα 19.359 m³/ημέρα (εκ των οποίων τα 19.264 m³/ημέρα προέρχονται από τα λύματα και τα υπόλοιπα 95 m³/ημέρα από τα βοθρολύματα) και με τελικό αποδέκτη τον κόλπο Χανίων.

Ο ΤΥ είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα διαστάσεων 1x0,5x0,5 m και χωρητικότητας πορώδους 57 λίτρων. Ως υπόστρωμα του υδροβιότοπου τοποθετήθηκε λεπτόκοκκο χαλίκι διαμέτρου 0,8-1,25 cm καθώς η χρήση χαλικιού σε αυτού του είδους τα συστήματα είναι διαδεδομένη λόγω της καλής υδραυλικής αγωγιμότητας και του γεγονότος ότι δεν φράζουν εύκολα (Christofilopoulos, 2017).



Εικόνα 10 Ο υδροβιότοπος με τα ανεπτυγμένα φυτά *J. acutus*

Ο τεχνητός υδροβιότοπος επικοινωνεί με μια δεξαμενή πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 100 λίτρων στην οποία προσθέτονται τα βαρέα μέταλλα και με μια δεξαμενή πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 200 λίτρων (εικ.11) που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία λύματος από το κανάλι εξόδου της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Στην παρακάτω εικόνα διακρίνονται ο σωλήνας εισόδου του λύματος στην κορυφή

της δεξαμενής αποθήκευσης, καθώς και ο σωλήνας κένωσής της, στη βάση της. Επίσης οι ηλεκτρολογικοί πίνακες ελέγχου του συστήματος.



Εικόνα 11 Δεξαμενή αποθήκευσης λύματος 200 L και δεξαμενή επιμόλυνσης 100 L.

Τα λύματα εισέρχονται στην δεξαμενή λύματος διαμέσου του σωλήνα εισόδου με την χρήση υποβρύχιας αντλίας (εικ.12), από την οποία στην συνέχεια αντλούνται με περισταλτική αντλία ώστε να τροφοδοτήσουν τον υγροβιότοπο. Με την χρήση δεύτερης περισταλτικής αντλίας τροφοδοτείται ο ΤΥ με διάλυμα βαρέων μετάλλων από την δεύτερη δεξαμενή. Η εισροή λοιπόν του ΤΥ αποτελείται από δυο ταυτόχρονες ροές, του λύματος και του διαλύματος βαρέων μετάλλων που ενώνονται και πέφτουν μαζί την εισόδου της κλίνης. Στην συνέχεια, η προς επεξεργασία εισροή ρέει διαμέσου του πορώδους μέσου και της ριζόσφαιρας των φυτών κάτω από την επιφάνεια της κλίνης σε μία οριζόντια διαδρομή έως ότου φθάσει στη περιοχή εκροής και εξόδου από το σύστημα.



Εικόνα 12 Είσοδος λύματος από την εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας της ΔΕΥΑΧ στην δεξαμενή αποθήκευσης

Η μεταφορά του λύματος και του ρυπασμένου με ΒΜ νερού γίνεται μέσω δύο σωλήνων διαμέτρου 6 χιλ. οι οποίοι καταλήγουν σε γυάλινο χωνί (εικ.13) στην είσοδο του υγροβιότοπου, όπου γίνεται και η ανάμειξη των δυο ροών.



Εικόνα 13. Το σημείο ανάμειξης του λύματος και του επιμολυσμένου με ΒΜ νερού, στην είσοδο του υγροβιότοπου.

Για την φύτευση του ΤΥ, τα *J. acutus* (εικ14) που χρησιμοποιήθηκαν συνελέγησαν από ανεπτυγμένα φυτά στον κόλπο της Σούδας Χανίων με μέγιστο ύψος υπέργειου τμήματος 90 cm και μέγιστο μήκος ριζών 40 cm.



Εικόνα 14 Δύο από τα φυτά *J. acutus* τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη

Τα φυτά αυτά μεταφέρθηκαν από τον υγροβιότοπο Μορώνης (εικ15) στην μονάδα επεξεργασίας λυμάτων Χανίων για να τοποθετηθούν στον κατασκευασμένο υγροβιότοπο κατόπιν της απαραίτητης σχετικής προετοιμασία τους. Σε αυτήν, τα φυτά καθαριστήκαν σχολαστικά με νερό βρύσης ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα. Η συλλογή και η αναφύτευση των *J. acutus* έγινε την ίδια μέρα.



Εικόνα 15 Τοποθεσία συλλογής φυτών υγροβιότοπος Μορώνης Σούδα

Έπειτα από την ολοκλήρωση της φύτευσης τα φυτά έμειναν σχεδόν για ένα μήνα στον τεχνητό υγροβιότοπο με το σύστημα να λειτουργεί μόνο με εισροές προερχόμενες από την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας του σταθμού ώστε να έχουν επαρκή χρόνο προσαρμογής στο νέο περιβάλλον, να αυξηθούν και να αναπτύξουν ώριμα ριζικά συστήματα. Μετά το πέρας του χρόνου προσαρμογής των *J. acutus* ξεκινά η λειτουργία του ΤΥ (εικ16) κατά την οποία στο σύστημα εισέρχεται διάλυμα προερχόμενο από την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας του σταθμού και υδατικό διάλυμα από μια δεξαμενή βαρέων μετάλλων καθώς τα λύματα του νομού Χανίων δεν είναι επιβαρυνμένα με ΒΜ.



Εικόνα 16 Ο ΤΥ με το είδος φυτού *J acutus*.

3.2 Λειτουργία του τεχνητού υδροβιοτόπου

Η διάρκεια του πειράματος ήταν περίπου 5 μήνες, κατά τους οποίους έγινε ο σχεδιασμός και η εγκατάσταση του τεχνητού υδροβιοτόπου, η λειτουργία του πριν την φύτευση φυτών, η συλλογή των φυτών, η τοποθέτηση/φύτευση τους στο σύστημα, η προσαρμογή τους και τέλος η κυρίως λειτουργία του συστήματος ΤΥ με την εισροή μετάλλων. Στον πίνακα παρουσιάζονται τα πειραματικά στάδια από την εγκατάσταση του συστήματος μέχρι και την ολοκλήρωση του πειράματος καθώς και η διάρκεια τους.

Πίνακας 4 Πειραματικά στάδια εγκατάστασης ΤΥ

Πειραματική φάση	Πείραμα	Φυτό	Περίοδος	Διάρκεια
1 ^η	Έλεγχος σωστής λειτουργίας του συστήματος (εισροή επεξεργασμένου λύματος με βαρέα μέταλλα)	<i>Χωρίς φυτά</i>	2 /3/2016 έως 29/3/2016	27 Ημέρες
2 ^η	Προσαρμογή φυτών στον υδροβιότοπο (επεξεργασμένου λύματος)	<i>J. acutus</i>	22/4/2016 έως 25/5/2016	1 Μήνας και 3 ημέρες
3 ^η (κύρια)	Λειτουργία με επιμόλυνση (εισροή επεξεργασμένου λύματος με βαρέα μέταλλα)		26/5/2016 έως 10/8/2016	2 Μήνες και 15 ημέρες
4 ^η	Λειτουργία συστήματος χωρίς προσθήκη μετάλλων		16/8/2016 έως 12/9/2016	28 Ημέρες

Κατά την έναρξη του πειράματος και κατά την 1^η πειραματική φάση στον κατασκευασμένο υδροβιότοπο έρεε λύμα ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα από την δεξαμενή λύματος και την δεξαμενή βαρέων μετάλλων για περίπου ένα μήνα χωρίς την παρουσία φυτών. Αυτή η διαδικασία, όπως αναφέρεται και στον πίνακα αποσκοπούσε στην παρατήρηση του τρόπου και της καλής λειτουργίας του συστήματος.

Κατά τις υπόλοιπες πειραματικές φάσεις, η παροχή εισόδου από την δεξαμενή επιμόλυνσης είχε ρυθμιστεί στα 0,5 L/h ή 8 ml/min, ενώ η παροχή εισόδου από την δεξαμενή τροφοδοσίας έχει ρυθμιστεί στα 1,083 L/h ή 18 ml/min. Η δεξαμενή βαρέων μετάλλων έχει αυτονομία λειτουργίας 8 μέρες για σταθερή παροχή 0,5 L/h και το εκ νέου γέμισμα γίνεται κάθε 6 ημέρες κατά την οποία προστίθενται 60 L διαλύματος βαρέων μετάλλων κατάλληλης συγκέντρωσης έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις εισόδου στον ΤΥ, βάσει των παροχών εισόδου, να αντιστοιχούν σε: 20 ppb Cd, 400 ppb Ni, 4 ppm Zn and 200 ppb Cr(VI) . Το διάλυμα βαρέων μετάλλων της δεξαμενής ΒΜ παρασκευαζόταν ως υδατικό διάλυμα $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ με νερό ύδρευσης.

Ο χρόνος παραμονής HRT με βάση την παροχή εισόδου στην κλίνη του ΤΥ ήταν 1,5 ημέρες και δειγματοληψία δειγμάτων εισόδου και εξόδου λάμβανε χώρα καθημερινά.

Κατά την λειτουργία του ΤΥ, ήταν αναγκαία η συχνή συντήρηση του συστήματος για την ομαλή λειτουργία του. Η συντήρηση περιλαμβάνει τον καθαρισμό της δεξαμενής λύματος, της αντλίας λύματος, των σωλήνων λόγω της συχνής έμφραξης τους, την ρύθμιση των παροχών. Το κλάδεμα των φυτών λάμβανε χώρα όταν αυτό επιβαλλόταν λόγω της ταχείας ανάπτυξής τους, για να διευκολύνονται οι διάφοροι χειρισμοί και επεμβάσεις στο σύστημα (πχ. καθαρισμός, δειγματοληψίες).

3.3 Πειραματικές μετρήσεις και μέθοδοι

Η δειγματοληψία από την είσοδο και έξοδο του υγροβιότοπου γινόταν σε καθημερινή βάση, πρωινές ώρες και ακολουθούσε η μεταφορά των δειγμάτων με την χρήση πλαστικών φιαλιδίων των 50 mL τα οποία φυλάσσονταν σε μονωμένο κουτί, στο εργαστήριο για ανάλυση. Επιπλέον, σχεδόν πριν από κάθε δειγματοληψία γινόταν μέτρηση της παροχής με την οποία εισέρχονται τα λύματα στον ΤΥ καθώς επίσης και μέτρηση της παροχής εισόδου του διαλύματος μετάλλων που προέρχονται από τη δεξαμενή επιμόλυνσης και καταλήγουν στον τεχνητό υγροβιότοπο.

Σε κάθε δείγμα που έχει ληφθεί από την είσοδο και έξοδο του ΤΥ γίνεται η μέτρηση των παρακάτω παραμέτρων:

- ✓ pH
- ✓ ηλεκτρική αγωγιμότητα, EC
- ✓ δυναμικό οξειδοαναγωγής, ORP
- ✓ διαλυμένο οξυγόνο, DO
- ✓ συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων (Cd, Ni, Zn, Cr) & Cr(VI)

Ακόμα, σε τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται επιπλέον προσδιορισμός στα δείγματα εισόδου και εξόδου του ΤΥ των:

- ✓ BOD
- ✓ COD
- ✓ ολικό άζωτο, total N
- ✓ ολικό φώσφορο, total P
- ✓ ολικά αιωρούμενα στερεά, TSS
- ✓ μικροβιακός έλεγχος (*E. coli*)

Προσδιορισμός pH, EC, ORP και DO

Στα δείγματα που λαμβανόταν καθημερινά πραγματοποιούνταν μετρήσεις εργαστηριακά του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και του διαλυμένου οξυγόνου (DO) με χρήση πολύμετρου της HACH (HQ40D).

Προσδιορισμός συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων

Για την προετοιμασία των υγρών δειγμάτων για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων (Cd, Ni, Cr και Zn), πραγματοποιείται διήθηση 10 ml δείγματος με φίλτρο Whatman με μέγεθος πόρων 0,45μm. Οι ολικές συγκεντρώσεις του καδμίου, του νικελίου, του χρωμίου και του ψευδάργυρου πραγματοποιούνται σύμφωνα με την μέθοδο 6020A EPA (U.S. EPA, 2007) τη χρήση φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS, Agilent 7500CX).

Προσδιορισμός συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου

Ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI) πραγματοποιήθηκε με την χρωματομετρική μέθοδο 1,5 - διφαινυλοκαρβοϋδραζίδης (1,5-diphenylcarbohydrazide) (Kratovich et al. 1998) με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου DR-2800 της εταιρίας HACH. Τα όρια ανίχνευσης αυτής της μεθόδου είναι τα 10 μg / L.

Προσδιορισμός του BOD

Το BOD μπορεί να προσδιοριστεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους, μανομετρικά, ηλεκτροχημικά και χημικά. Στο παρόν πείραμα η μέτρηση του γίνεται με την μανομετρική μέθοδο η οποία βασίζεται στην μέτρηση της διαφοράς πίεσης, που δημιουργείται σε καλά κλεισμένη φιάλη με το δείγμα, λόγω της κατανάλωσης του οξυγόνου κατά την οξείδωση των οργανικών ενώσεων του δείγματος στο συγκεκριμένο χρόνο της επώασης.

Συγκεκριμένα, για τις ανάγκες του πειράματος έγιναν οι εξής διαδικασίες:

- Αρχικά τοποθετήθηκαν 432ml δείγματος από την είσοδο και 432ml δείγματος από την έξοδο του ΤΥ σε ειδικές σκουρόχρωμες φιάλες (είκ.17).
- Έπειτα προστίθενται οι μαγνητικοί αναδευτήρες μέσα στο μπουκάλι και σε ειδική θήκη, από καουτσούκ, στο λαιμό του μπουκαλιού, εισάγονται δύο ταμπλέτες καυστικού νατρίου χωρίς να έρθουν σε επαφή με το δείγμα.
- Τέλος, βιδώνονται τα μπουκάλια με το ειδικό πώμα μέτρησης και τοποθετούνται στον θάλαμο επώασης στους 20° C για πέντε ημέρες όπου και αναδεύονται συνεχώς.

Η ένδειξη της πέμπτης ημέρας είναι το BOD₅ του δείγματος



Εικόνα 17 Φιάλες BOD με τα ειδικά πώματα OxiTop ,τοποθετημένες πάνω στο σύστημα μαγνητικού αναδευτήρα

Προσδιορισμός του COD

Το COD αποτελεί δείκτη των οργανικών ουσιών του δείγματος που οξειδώνονται χημικά. Η οξείδωση των δειγμάτων γίνεται με την χρήση του ισχυρού οξειδωτικού διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) σε όξινο περιβάλλον, που επιτυγχάνεται με πυκνό θειικό οξύ και με την παρουσία θεικού αργύρου (Ag_2SO_4) ως καταλύτη.

Η πειραματική διαδικασία είναι η εξής:

- Αρχικά γίνεται καλή ανακίνηση του φιαλιδίου με τα αντιδραστήρια.
- Έπειτα προστίθενται 2mL δείγματος στο φιαλίδιο με τα αντιδραστήρια και ανακινούνται καλά.
- Στη συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετείται στον θερμοαντιδραστήρα για 2 ώρες στους 150ο C.
- Εφόσον έχει περάσει το διάστημα των δύο ωρών, αφαιρείται το φιαλίδιο από τον θερμοαντιδραστήρα και αφήνεται να κρυώσει. Προτού γίνει η φωτομέτρηση τα φιαλίδια ανακινούνται καλά.
- Τέλος, γίνεται η φωτομέτρηση χρησιμοποιώντας το σπεκτροφωτόμετρο HACH-DR 3800, USA.

Ως τυφλό χρησιμοποιούνται 2mL απιονισμένου νερού, τα οποία προστίθενται σε ένα από τα φιαλίδια με τα αντιδραστήρια. Το φιαλίδιο παραμένει και αυτό για δύο ώρες στους 150° C και τα αποτελέσματα δίνονται σε mg O_2/L (Πολυτεχνείο Κρήτης 2014).

Προσδιορισμός ολικού Αζώτου και ολικού Φωσφόρου

Για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου χρησιμοποιήθηκαν τα Laton τεστ ολικού αζώτου σε φιαλίδια LCK238, με εύρος μέτρησης 5-40 mg/L TN_b και για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν τα τεστ φωσφορικών σε φιαλίδια LCK349, με εύρος μέτρησης 0,05-1,5 mg/L PO_4-P .



Εικόνα 18 Οι κυψελίδες της HACH που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις TN και TP αντιστοίχως

Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids)

Ως ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) χαρακτηρίζονται εκείνα τα στερεά που παραμένουν στο ειδικό φίλτρο υάλου με διάμετρο πόρων 0,45 μm κατά τη διήθηση του δείγματος και αποτελούνται από ζωντανό και νεκρό πλαγκτόν, άργιλο, ιλύ, αστικά και βιομηχανικά λύματα.

Η μέτρηση τους γίνεται σε mg/L και υπολογίζεται από την διαφορά βάρους του φίλτρου με διάμετρο πόρων 0,45 μm πριν και μετά τη διήθηση συγκεκριμένου όγκου δείγματος (Πολυτεχνείο Κρήτης 2014)

Ειδικότερα η μέτρηση των TSS στερεών γίνεται με τον παρακάτω τρόπο:

- Αρχικά αφού πλυθεί το φίλτρο διήθησης και ξηρανθεί στους 103 – 105°C για τουλάχιστον 1 ώρα, ζυγίζεται με ακρίβεια σε ζυγό ακριβείας.
- Έπειτα, συγκεκριμένος όγκος δείγματος (παρόν πείραμα: 100 mL δείγματος) διηθείται από το προ-ζυγισμένο φίλτρο.
- Εν συνεχεία το φίλτρο ξανά ξηραίνεται στους 103 – 105 °C για τουλάχιστον ακόμα 1 ώρα.
- Και τέλος, μετά την πλήρη ξήρανση του φίλτρου ακολουθεί η τελική ζύγιση.

$$TSS (mg/L) = \frac{(A - B)}{C}$$

Όπου:

A: Μικτό βάρος μετά τη ξήρανση (mg) (Βάρος ξηρού υπολείμματος & βάρος φίλτρου μετά από 1 ώρα στους 103° – 105°C),

B: Βάρος φίλτρου (mg) και

C: Όγκος δείγματος (L)

Μικροβιακός έλεγχος

Η μικροβιολογική ανάλυση των νερών και των λυμάτων στοχεύει στον προσδιορισμό της πιθανότητας που έχει το εξεταζόμενο διάλυμα να είναι μολυσμένο με παθογόνους μικροοργανισμούς (Νταρακάς 2013). Για την ανίχνευση των παθογόνων μικροοργανισμών χρησιμοποιούνται ορισμένοι οργανισμοί δείκτες. Στην παρούσα εργασία οργανισμό δείκτη αποτέλεσε το *Escherichia coli*.

Η μικροβιακή ανάλυση γίνεται με διήθηση 100 mL δείγματος (εισόδου – εξόδου) μέσω αποστειρωμένου φίλτρου με διάμετρο πόρων 0,45μm υπό κενό.

Συγκεκριμένα η διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω:

- Αποστείρωση όλων τα υλικών που χρησιμοποιούνται, ώστε να μην επηρεαστούν τα αποτελέσματα, με την μέθοδο της υγρής αποστείρωσης με πίεση.
- Αραίωση του δείγματος 1:1000, 1:100, 1:10.

Με βάση τον νόμο της αραίωσης και για αραίωση 1:100 γίνεται λήψη 1mL διαλύματος από τα δείγματα που είναι επιθυμητό να γίνει ο προσδιορισμός των μικροβιακών, εν συνεχεία αφαιρούνται 1mL από 100mL υπερκάθαρου-αποστειρωμένου νερού και προσθέτονται σε αυτό 1mL από το διάλυμα προσδιορισμού ώστε ο όγκος να μείνει σταθερός στα 100mL.

Ομοίως για αραίωση 1:10 και 1:1000 αφαιρούνται 10 mL και 0,1mL αντιστοίχως από τα 100 mL υπερκάθαρου-αποστειρωμένου νερού και προσθέτονται σε αυτό 10 mL (αραίωση 1:10) και 0,1 mL (αραίωση 1:1000) από το διάλυμα προσδιορισμού ώστε και σε αυτή την περίπτωση όγκος να μείνει σταθερός στα 100 mL .

Έπειτα, με την χρήση της τσιμπίδας τοποθετείται το αποστειρωμένο φίλτρο πάνω στη διάταξη διήθησης και πραγματοποιείται η διήθηση σε 100 mL δείγματος με τη βοήθεια αντλίας κενού.

Εν συνεχεία, το φίλτρο με την χρήση τσιμπίδας τοποθετείται στο πλαστικό τρυβλίο, επάνω στο θρεπτικό υλικό (agar) το οποίο είναι υπό μορφή γέλης.

Τέλος, τα τρυβλία τοποθετούνται στον επωαστικό θάλαμο, σε σταθερή θερμοκρασία 37° C για 24 ώρες, ώστε να γίνει η επώαση. Μετά το πέρας των 24 ωρών στον επωαστικό θάλαμο μπορεί να γίνει η καταμέτρηση των αποικιών. Για την καταμέτρηση των αποικιών χρησιμοποιήθηκε το στερεοσκόπιο LEICA Colony Counter που υπάρχει στο εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 5 μήνες και μελετήθηκε πρωταρχικά η δυνατότητα του συστήματος να απομακρύνει τα υπό εξέταση βαρέα μέταλλα και δευτερευόντως η ικανότητα του για περαιτέρω καθαρισμό των λυμάτων με απομάκρυνση του ολικού N, του ολικού P, των αιωρούμενων στέρεων, το οργανικό φορτίο (COD και BOD) και των παθογόνων μικροβιακών πληθυσμών. Για την μελέτη απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων επιλέχθηκαν συγκεντρώσεις εισόδου στο ΤΥ διπλάσιες των ορίων που έχουν θεσπιστεί με το ΦΕΚ 354B/8.3.11 για την επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων, δηλαδή 20 ppb Cd, 400 ppb Ni, 4 ppm Zn and 200 ppb Cr(VI). Σημαντικό θέμα στο πειραματικό σχεδιασμό προέκυψε με την ιζηματοποίηση και καθίζηση των βαρέων μετάλλων στην δεξαμενή αποθήκευσης τους (εικ.19) και πριν την είσοδο στον ΤΥ με συνέπεια την μειωμένη εισρέουσα ποσότητα μετάλλων στον ΤΥ.



Εικόνα 19 Καθίζηση μετάλλων στην δεξαμενή επιμόλυνσης

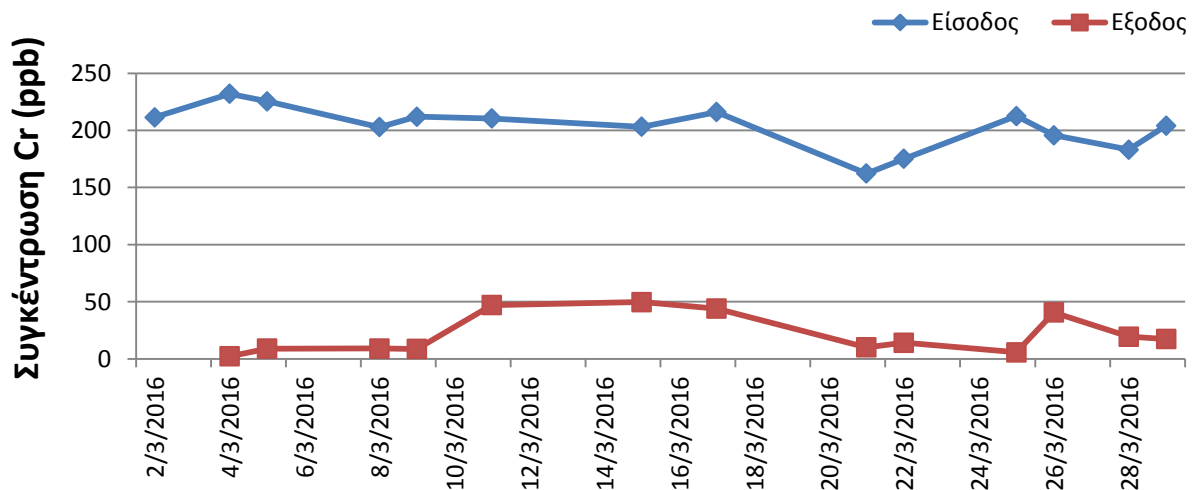
Αρκετοί ερευνητές, όπως οι Fu & Wang (2011), έχουν ασχοληθεί με τους διάφορους τρόπους απομάκρυνσης των ΒΜ επισημαίνοντας την σημαντική συμβολή του pH στην αφαίρεση των ρυπαντών καθώς επηρεάζει την διαλυτότητα των ιζημάτων. Όπου κατά τους Metcalf & Eddy (2003) τα μέταλλα κατακρημνίζονται σε τιμές pH όπου παρουσιάζουν την μικρότερη διαλυτότητα. Γενικά έχει επικρατήσει η άποψη ότι μέταλλα καταβυθίζονται ως αδιάλυτα υδροξείδια και σουλφίδια. Ως υδροξείδια σε τιμές pH μεγαλύτερες του 8 ενώ ως σουλφίδια σε ευρεία κλίμακα pH.

Στο παρόν πείραμα, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα στην παράγραφο 3.2, τα βαρέα μέταλλα στην δεξαμενή επιμόλυνσης προσμειγνύονται με το νερό ύδρευσης του δήμου Χανίων, του οποίου το pH κυμαίνεται μεταξύ 7,9-8,1 συμβάλλοντας έτσι στην ιζηματοποίηση και καθίζηση τους.

4.1 Αποτελέσματα απομάκρυνσης ολικού χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου

Αποτελέσματα απομάκρυνσης ολικού χρωμίου

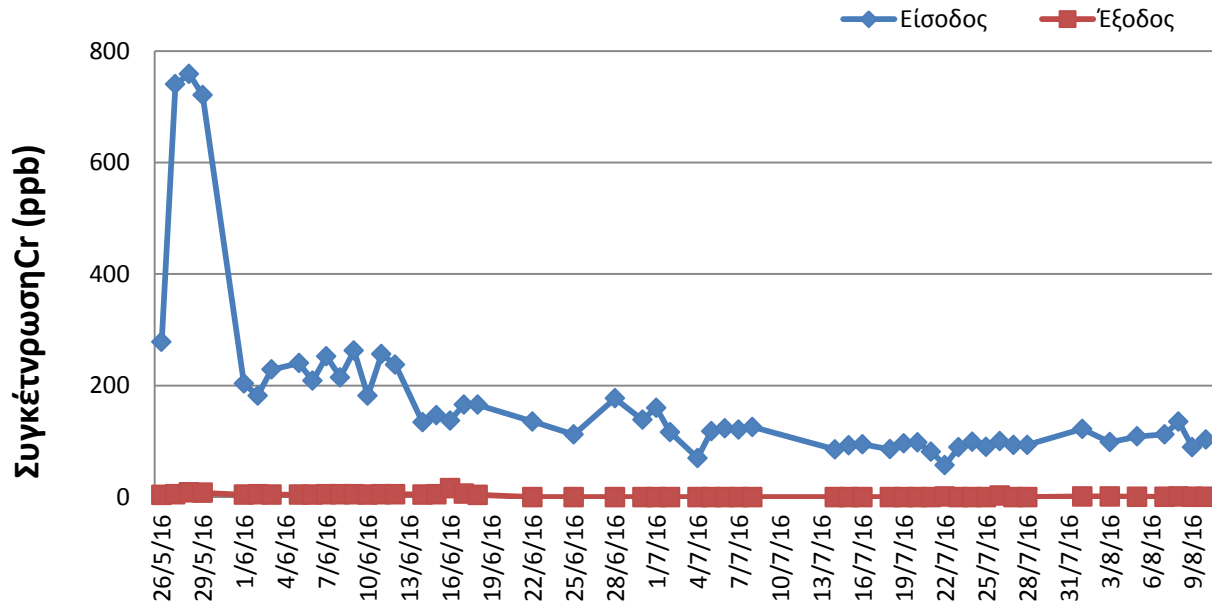
Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για την περίοδο ελέγχου για το ολικό χρώμιο παριστάνονται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα (εικ.20) σε ppb μονάδες μέτρησης.



Εικόνα 20 Συγκέντρωση Cr στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου

Την περίοδο ελέγχου ο ΤΥ λειτουργεί χωρίς φυτά και όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η μείωση του Cr είναι πάνω από το 50%. Συγκεκριμένα σημειώνεται μείωση του χρωμίου σε ποσοστό 89%. Εν συνεχεία, με την εγκατάσταση του *J. acutus* παρατηρείται σχεδόν ολική απομάκρυνση του μετάλλου από τον ΤΥ. Ειδικότερα, στο παρακάτω διάγραμμα (εικ.21), παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα του συστήματος με το *J. acutus* καθώς η απομάκρυνση για την περίοδο αυτή να αγγίζει το 97,6%.

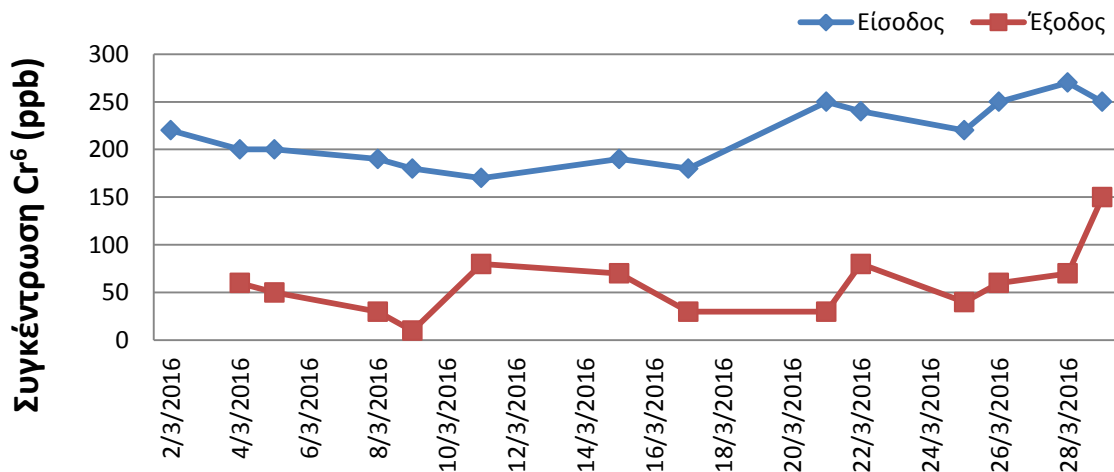
**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΕΧΝΗΤΟΥΣ
ΥΓΡΟΒΙΟΤΟΠΟΥΣ**



Εικόνα 21 Συγκέντρωση Cr στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό *J. acutus*

Αποτελέσματα Εξασθενούς Χρωμίου

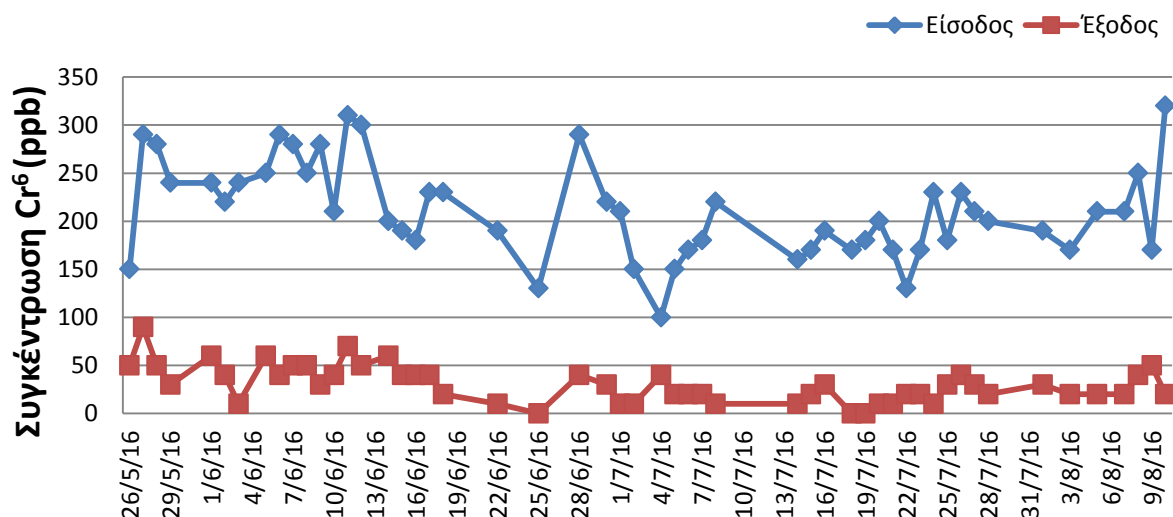
Για την περίοδο ελέγχου τα αποτελέσματα για το Cr(VI) συνοψίζονται στο παρακάτω διάγραμμα (εικ.22).



Εικόνα 22 Συγκέντρωση Cr (IV) στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου

Η απομάκρυνση που παρατηρείται για την συγκεκριμένη περίοδο έλεγχου (με την απουσία των φυτών) αγγίζει το 73,5%. Ωστόσο, με την εγκατάσταση των φυτών στον υγροβιότοπο η απομάκρυνση που σημειώνεται ανέρχεται στο 82,0%.

Η διαφορά που παρατηρείται στα διαγράμματα στις μετρούμενες τιμές ολικού χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου όπου, αφού το χρώμιο προστέθηκε στο σύστημα μόνο ως Cr(VI), σε περιπτώσεις θα έπρεπε είτε να ταυτίζονται (τιμές συγκεντρώσεων εισόδου) είτε οι συγκεντρώσεις Cr(VI) να μετρούνται χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου (τιμές συγκεντρώσεων εξόδου) οφείλεται στις διαφορετικές μεθόδους μέτρησης, με την μέθοδο μέτρησης Cr(VI) με κιτ τεστ να μην έχει ανάλογη ευαισθησία και όριο ανίχνευσης με την μέτρηση του ολικού χρωμίου με χρήση ICP-MS.



Εικόνα 23 Συγκέντρωση Cr6 στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό *J. acutus*

➤ Συζήτηση αποτελεσμάτων χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου

Παρατηρώντας τα πειραματικά αποτελέσματα γίνεται φανερή η αποτελεσματικότητα του συστήματος, στην αφαίρεση του χρωμίου και του εξασθενούς χρωμίου με ποσοστά απομάκρυνσης 97,2% και 82%, αντίστοιχα. Φαίνεται λοιπόν, η ικανότητα του συστήματος στο να χρησιμοποιεί τις φυσικές διεργασίες της βλάστησης των υδροτόπων, το υπόστρωμα και τις συναφή μικροβιακές κοινότητες στην προσπάθεια διαχείρισης των λυμάτων επιτυγχάνοντας έτσι αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης και για τα δύο στοιχεία.

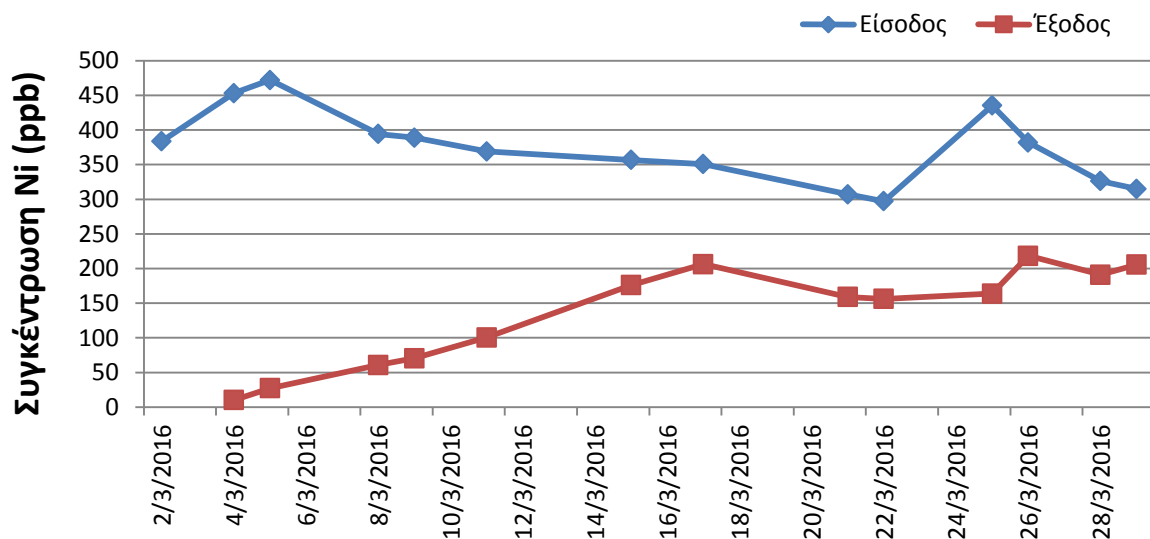
Αν και η βλάστηση συμβάλει σημαντικά στην εξυγίανση των ρυπαντών, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα (εικ.20 και εικ.22), κατά την περίοδο ελέγχου και με την απομάκρυνση του ρύπου να οφείλεται στην καθίζηση, τη δέσμευση του στα πορώδη μέσα και την καταβύθιση του σε αδιάλυτες μορφές (Sultana et al. 2014) επέρχεται μείωση του χρωμίου σε ποσοστό 89% και του εξασθενούς χρωμίου σε ποσοστό 73,5%. Ωστόσο, σε έναν φυτεμένο ΤΥ, με την βλάστηση (να ελευθερώνει ριζικά εκκρίματα που επιδρούν στην κινητικότητα και την τοξικότητα του στοιχείου, να ενισχύει την μικροβιακή δραστηριότητα και να δεσμεύει Cr στους ιστούς του) εκτινάσσεται η απόδοση του ΤΥ στο 97,6% και 82% για το ολικό Cr και το Cr (IV), αντίστοιχως.

Έχουν γίνει αρκετές μελέτες που να ασχολούνται με την απομάκρυνση χρωμίου σε ΤΥ. Στην έρευνα των Sultana et al.(2014), το *Phragmites spp.* μπορεί να προκαλέσει

απομάκρυνση του μετάλλου κατά 87-100% για συγκέντρωση Cr 113 ppb, και το *E. crassipes* για συγκέντρωση χρωμίου 6,2 ppb απομάκρυνε το 80,26% ενώ για συγκέντρωση χρωμίου 20000 mg/L το 95%. Στο ίδιο πείραμα το *T. latifolia* και το *Typha spp.* για πολύ ρυπασμένα λύματα (με συγκέντρωση 5000ppb Cr) αφαίρεσαν το 95% και 99% του ρύπου αντίστοιχα. Ωστόσο, παρόμοια θετικά αποτελέσματα αναφέρονται στην βιβλιογραφία και για το Cr (IV) με τους Dimitroula et al. (2015) να αναφέρουν πως *J.acutus* κατόρθωσε σε διάστημα 5 ημερών να μειώσει σε μη ανιχνεύσιμη τιμή το Cr (VI) στην εκροή, όταν η εισρέουσα συγκέντρωση του στοιχείου ήταν τα 140ppb, και τους Sultana et al.(2014) να ισχυρίζονται ότι το *P. australis* μπορεί να απομακρύνει το 72% του ρύπου αρχικής συγκέντρωσης 15,8 mg/L. Σε άλλη έρευνα με εύρος εισροής από 500ppb έως 10000ppb αναφέρεται απομάκρυνση του στοιχείου κατά 87,5% με *P. australis* και με τις κατάλληλες πρακτικές (συγκομιδή) κατόρθωσε να απομακρύνει το 100% (Sultana et al. 2015).

4.2 Αποτελέσματα απομάκρυνσης νικελίου

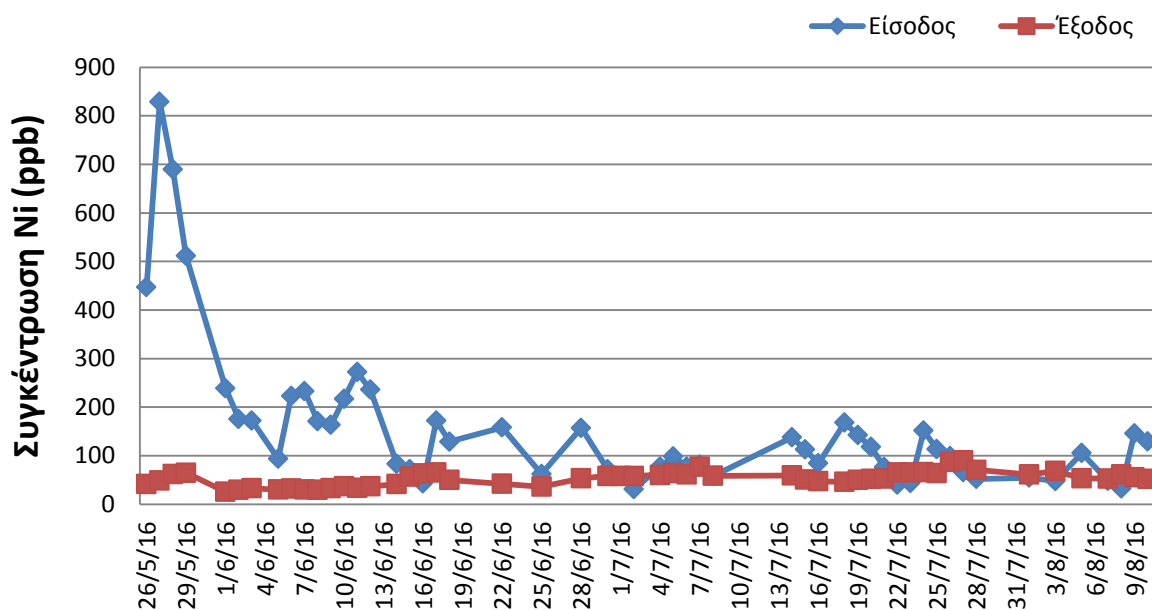
Τα αποτελέσματα, που προσκομίστηκαν την περίοδο ελέγχου, για το νικέλιο παρουσιάζονται στο επόμενο διάγραμμα (εικ.24).



Εικόνα 24 Συγκέντρωση Ni στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου

Για το παραπάνω διάστημα ελέγχου έχει επιτευχθεί απομάκρυνση Ni της τάξεως του 61,53 %.

Όπως και στον υπολογισμό των υπόλοιπων μετάλλων έτσι και στην περίπτωση του Ni, τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί για την περίοδο επεξεργασίας των εμπλουτισμένων με μέταλλα λυμάτων με ΤΥ με *J. acutus*, δείχνουν απομάκρυνση 71% και συνοψίζονται στο διάγραμμα (εικ.23) που ακολουθεί.



Εικόνα 25 Συγκέντρωση Ni στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό *J. acutus*

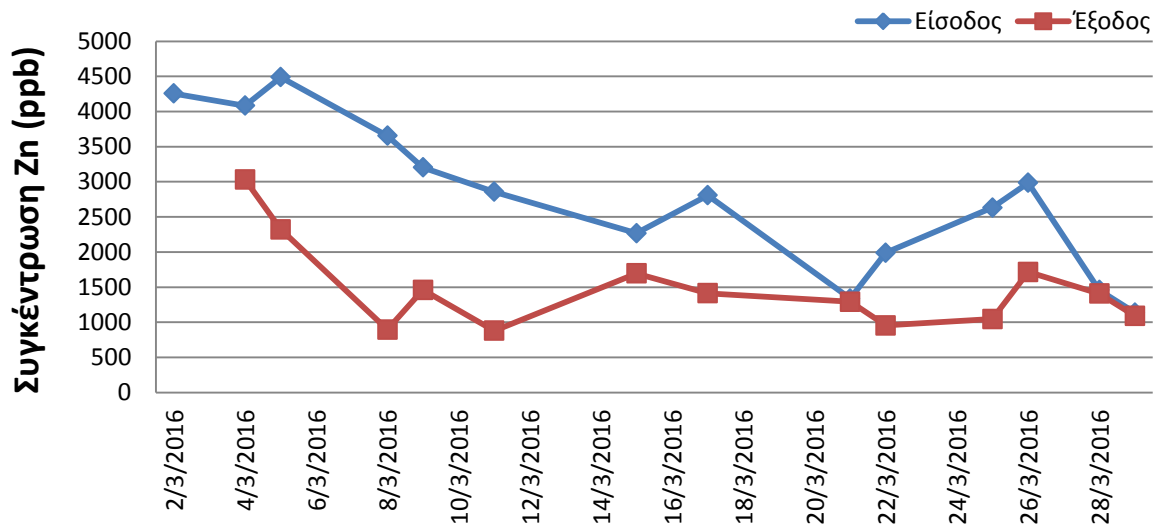
➤ Συζήτηση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης Ni

Όπως και στην περίπτωση του χρωμίου, η παρουσία του *J. acutus* προάγει την απομάκρυνση των ρύπων με όλα τα δείγματα εξόδου να είναι κάτω των μέγιστων επιτρεπόμενων ορίων Ni στο περιβάλλον. Όπως διακρίνεται από τα διαγράμματα (εικ.24 & εικ.25), αν και στην είσοδο το νικέλιο εισέρχεται μειωμένο, η μέθοδος του ΤΥ είναι αποδοτική. Παρατηρώντας το διάγραμμα για την περίοδο ελέγχου για κάθε τιμή εισόδου επιτυγχάνετε, τουλάχιστον, 50% μείωση στην έξοδο. Με τα ποσοστά αφαίρεσης να αποδίδονται στους βασικούς μηχανισμούς συγκράτησης του νικελίου που είναι η συν-καθίζηση του με υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου και οξυυδροξείδια, και τέλος στην ικανότητα του να σχηματίζει αδιάλυτα σουλφίδια και να καθιζάνει με ανθρακικά άλατα (Galletti et al. 2010).

Για την περίοδο λειτουργίας του ΤΥ με τα *J. acutus* επιτυγχάνεται απομάκρυνση Ni σε ποσοστό 71%, για μέση συγκέντρωση του στοιχείου κοντά στα 155 ppb στην είσοδο του. Άλλες σχετικές μελέτες όπως αυτή των Lesage et al. (2007), με την χρήση του *P. australis* και για αστικά λύματα (συγκέντρωσης 50 ppb), επιτυγχάνεται απομάκρυνση του στοιχείου σε ποσοστό 49%, ενώ οι Galletti et al. (2010) σε παρόμοια ερευνά μικρότερης της αρχικής συγκέντρωσης παρατήρησαν απομάκρυνση νικελίου σε ποσοστό 25% με το φυτό να συγκράτα στον ιστό το 3,3%. Για τις ανάγκες μελέτης της βλάστησης έχουν γίνει διάφορες έρευνες, συγκεκριμένα για το *J. acutus* Christofilopoulos (2017) σε υδροπονικό περιβάλλον με συγκέντρωση νικελίου στα 400 ppb στο διάλυμα ανέφερε ικανότητα απομάκρυνσης του στοιχείου σε ποσοστό 76,0%, με το *J. acutus* να συγκράτα στον ιστό του το 18,0% του ποσοστού που απομακρύνεται. Εν κατακλείδι, το νικέλιο μπορεί να αφαιρεθεί αποτελεσματικά από τα λύματα με την μέθοδο των ΤΥ.

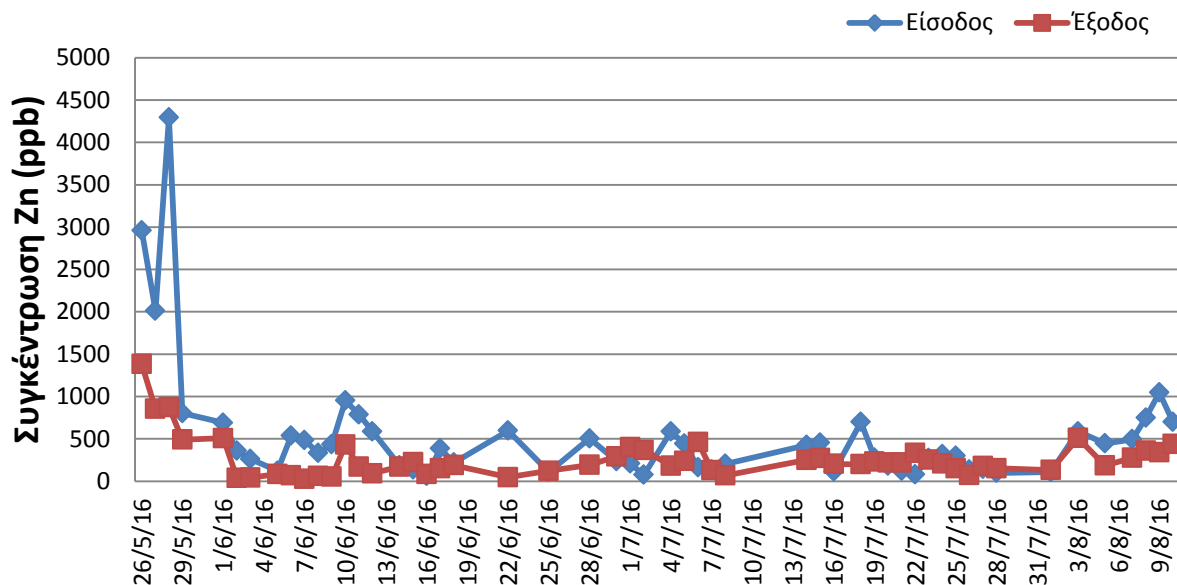
4.3 Αποτελέσματα απομάκρυνσης ψευδαργύρου

Σχετικά με την απομάκρυνση του ψευδαργύρου για την περίοδο ελέγχου, το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου ανέρχεται στο 40%. Ο ψευδάργυρος στο παρόν πείραμα παρουσίασε για την περίοδο ελέγχου το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης, γεγονός που γίνεται εμφανές και στο παρακάτω διάγραμμα (εικ.26).



Εικόνα 26 Συγκέντρωση Zn στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου

Συνεχίζοντας τα πειράματα στον ΤΥ τα αποτελέσματα, κατόπιν της τοποθέτησης των φυτών, παρουσίασαν αύξηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου σε ποσοστό 53% (εικ.27).



Εικόνα 27 Συγκέντρωση Zn στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό *J. acutus*

➤ **Συζήτηση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης Zn**

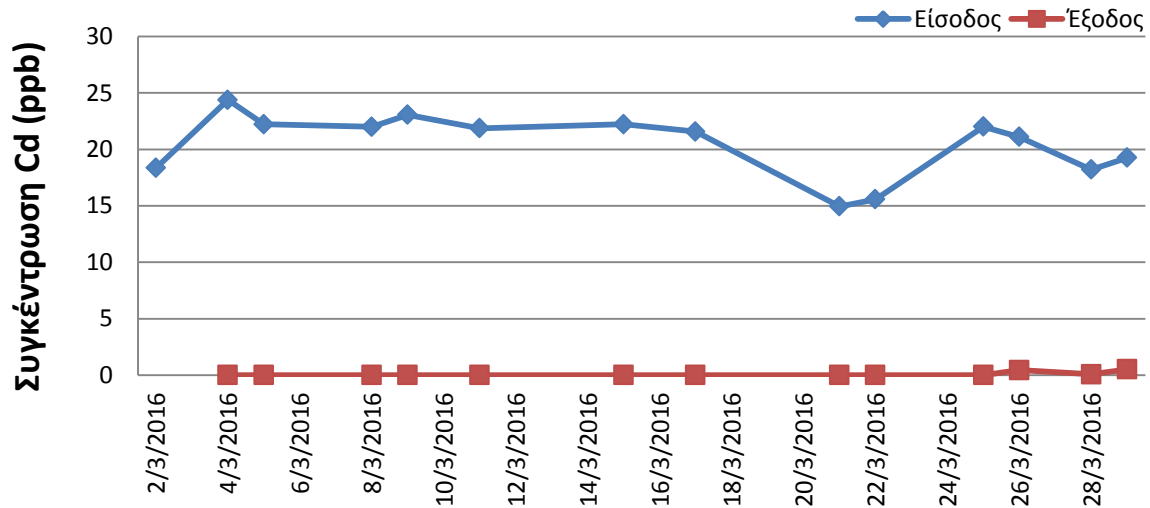
Αν και οι συγκεντρώσεις Zn στην είσοδο του ΤΥ της παρούσας εργασίας εμφανίζονται αρκετά χαμηλότερες από τις μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές των 2000 ppb αυτό που είναι σημαντικό να ειπωθεί είναι πως το σύστημα, ακόμα και σε αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις, επιτυγχάνει αφαίρεση του Zn σε ποσοστό 53%.

Οι Galletti et al. (2010) στο πείραμα τους με την χρήση του *P. australis* απέδειξαν ότι οι οριζόντιοι ΤΥ μπορούν και επιτυγχάνουν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης ψευδαργύρου όταν στα εισρέοντα διαλύματα η συγκέντρωση τους είναι μεγάλη. Έτσι η απομάκρυνση του ψευδαργύρου μπορεί να κυμαίνεται από το 26% έως και 87%, με το φυτό να απομακρύνει το 9% του στοιχείου και το μέσο πλήρωσης 3,00mg Zn kg⁻¹ το χρόνο. Τα παραπάνω ποσοστά αναφέρονται στα αστικά λύματα και στα ακατέργαστα οικιακά λύματα καθώς και σε ορισμένα βιομηχανικά λύματα που απορρίπτονται σε δημόσια αποχέτευση, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, οι Liu et al. (2007) στην ερευνά τους (για 19 φυτά υδροτόπων) αναφέρουν πως για εισρέοντα λύματα συγκέντρωσης 5000 ppb Zn έχει παρατηρηθεί απομάκρυνση του στοιχείου, κατά μέσο όρο, σε ποσοστό μεγαλύτερο του 94%, με τη βλάστηση να συγκράτα περίπου το 28%. Όπως αναπτύχθηκε νωρίτερα στην μελέτη του Christofilopoulos (2017), με συγκέντρωση του στοιχείου στην είσοδο κοντά στα 4000 ppb, ο ΤΥ με *J. acutus* σημείωσε απομάκρυνση ψευδαργύρου κατά 98% και το *J. acutus* συγκράτησε το 24% παρουσιάζοντας μεγάλη ανθεκτικότητα στα υψηλά επίπεδα Zn.

Εν κατακλείδι, με ποσοστό απομάκρυνσης Zn της τάξεως του 53% ο ΤΥ αποτελεί μια αποδοτική τεχνική ακόμα και για πολύ χαμηλές τιμές εισόδου. Συνδυαστικά με τα αποτελέσματα άλλων ερευνών θα μπορούσε να ειπωθεί πως με την αύξηση της συγκέντρωσης του στοιχείου στα προς επεξεργασία λύματα μπορεί επιτευχθούν μεγαλύτερα ποσοστά αφαίρεσης και συμμετοχής της βλάστησης. Όσον αφορά την συμμετοχή του *J. acutus*, από την σύγκριση των σχετικών διαγραμμάτων (εικ.26 & εικ.27), φαίνεται πως συμβάλλει ικανοποιητικά στην αφαίρεση του Zn αν και όπως έχει διαπιστωθεί από αρκετούς ερευνητές, οι μηχανισμοί απομάκρυνσης του ψευδαργύρου βασίζονται κυρίως στην ικανότητα του να σχηματίζει ισχυρές αδιάλυτες ενώσεις με θειούχο και ανθρακικό άλας και μπορεί επίσης να συν-καταβυθίζεται με οξείδια σιδήρου και μαγγανίου, επιπλέον έχει την ικανότητα να συγκρατείτε σε πλάκες σιδήρου στις ριζικές επιφάνειες (Galletti et al. 2010).

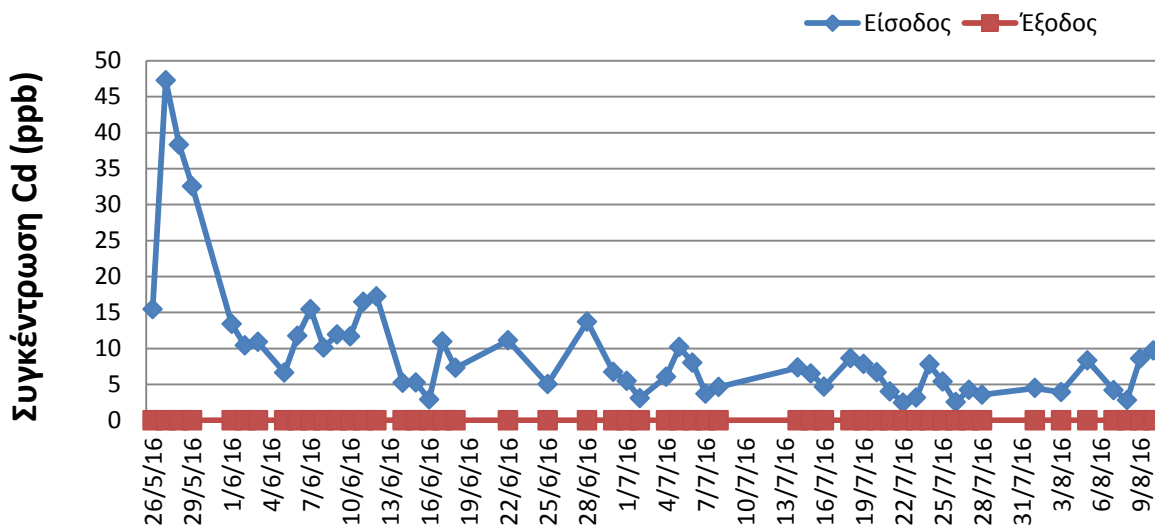
4.4 Αποτελέσματα μέτρησης καδμίου

Εξετάζοντας την απομάκρυνση του καδμίου για την περίοδο ελέγχου, η απομάκρυνση, έπειτα από τις πειραματικές μετρήσεις, ανέρχεται στο 99 %.



Εικόνα 28 Συγκέντρωση Cd στην εισροή και εκροή του ΤΥ την περίοδο ελέγχου

Συνεχίζοντας το πείραμα, με την φύτευση των *J. acutus* επιτυγχάνεται το 100% της απομάκρυνσης του καδμίου.



Εικόνα 29 Συγκέντρωση Cd στην εισροή και εκροή του ΤΥ με το φυτό *J. acutus*

➤ Συζήτηση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης Cd

Η αποτελεσματικότητα του ΤΥ φαίνεται, από τα σχετικά με το κάδμιο διαγράμματα, με την απομάκρυνση του να αγγίζει το 100%. Έχει παρατηρηθεί ότι το Cd μετά την είσοδο του στον ΤΥ καθιζάνει και η συγκέντρωσή του στο ιζήματα μειώνεται με την απόσταση (Lesage

et al.2007). Αυτό θα μπορούσε να δικαιολογήσει την υψηλή απόδοση του συστήματος πριν ακόμα την φύτευση των φυτών στην απομάκρυνση του Cd σε συνδυασμό με την μικρή του συγκέντρωση στο εισρέον διάλυμα.

Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν πως με το *P. australis* η απομάκρυνση του στοιχείου από αστικά λύματα συγκέντρωσης 1 ppb, αγγίζει το 70%. Γενικά όπως αναφέρουν στην έρευνα τους για 19 φυτά υδροτόπων οι Liu et al. (2007), σε έναν φυτεμένο ΤΥ με συγκέντρωση στοιχείου 500 ppb μπορεί να επέλθει μείωση Cd σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% με την βλάστηση να απομακρύνει το 18% περίπου. Συγκεκριμένα για το *J. acutus* όπως διερευνήθηκε από τον Christofilopoulos (2017) σε υδροπονικό πείραμα, υπήρξε ολική απομάκρυνση Cd με το *J.acutus* να μην εμφανίζει ίχνη του στοιχείου στους ιστούς του. Πιθανά λοιπόν να μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η κύρια διαδικασία για την απομάκρυνσης Cd από τα λύματα είναι η καθίζηση με την συμβολή των φυτών περισσότερο στην παροχή χώρων για καταβύθιση παρά στην συσσώρευση του στοιχείου στους ιστούς τους (Liu et al. 2007).

Τέλος, από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα και σε συνδυασμό με την διεθνή βιβλιογραφία γίνεται φανερό πως ένας ΤΥ φυτεμένος με *J. acutus* μπορεί να συμβάλει αποτελεσματικά στην εξυγίανση των δευτερογενώς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων

4.5 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λύματος

pH, EC, ORP, DO

Όπως είναι διακριτό από τον παρακάτω πίνακα 5 στον οποίο παρουσιάζονται, τα αποτελέσματα κατά την 3^η (κύρια) πειραματική φάση με το *J. acutus*, το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), το δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) και το διαλυμένο οξυγόνο (DO) του λύματος κατά την έξοδο του από τον ΤΥ εμφανίζοντας ορισμένες μεταβολές.

Πίνακας 5 Μέσες τιμές μετρήσεων (n= 63)

	Είσοδος	Έξοδος
pH	7,82 ± 0,16	7,72 ± 0,25
EC (μs/cm)	857 ± 69	938 ± 88
ORP (mV)	192 ± 10	189 ± 10
DO (%)	68,52 ± 9	67,32 ± 10

Παρατηρείται μικρή μείωση του pH η οποία θα μπορούσε, σύμφωνα με την μελέτη των Dimitroula et al. (2015), να αποδοθεί στα οργανικά οξέα που αποβάλλονται από τις ρίζες της βλάστησης, επίσης διακρίνεται αύξηση της ηλεκτρική αγωγιμότητα στην εκροή του ΤΥ αυτό μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στην εξατμισοδιαπνοή και στην αύξηση του βάθους της στήλης νερού, διότι η αύξηση της έχει αναφερθεί πως προκαλεί αύξηση της EC

(Christofilopoulos 2017). Το δυναμικό οξειδοαναγωγής παρουσιάζει μια όχι και τόσο αξιοσημείωτη μεταβολή, ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι σε αυτές τις τιμές ORP (μεγαλύτερες των 100 mV) μελέτες έχουν δείξει ότι τα περισσότερα μέταλλα στα υδατικά διαλύματα καθιζάνουν στο πορώδες ως οξείδια μετάλλων ή προσροφώνται πάνω στη οργανική ύλη (Marchand et al. 2010). Η πτώση του διαλυμένου οξυγόνου εντός του ΤΥ πιθανά να οφείλεται στην αυξημένη κατανάλωση του, συγκριτικά με την εισρέουσα ποσότητα οξυγόνου στο σύστημα, από τους μικροοργανισμούς στην προσπάθεια τους να διασπάσουν τους ρύπους, με την μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου να καταναλώνεται για την υποβάθμιση της οργανικής ύλης, πως έχει ειπωθεί από τους Liu et al. (2016).

COD, BOD, TSS, μικροβιακών, ολικού N και ολικού P

Στον παρακάτω πίνακα στον οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του BOD, COD, Total N, Total P, TSS, *E. coli* κατά την 3^η (κύρια) πειραματική φάση με το *J. acutus*.

Πίνακας 6 Μέσες τιμές μετρήσεων (n=7)

	Είσοδος	Έξοδος	Μείωση(%)
BOD ₅ (mg/L)	3,50±2	3,00 ±2	14,3
COD (mg/L)	16,30±9	15,60±12	4,3
Total N(mg/L)	18,00±6	12,00±1,1	33,3
Total P(mg/L)	0,93±0,61	0,95±0,63	-2,1
TSS(mg/L)	3,00±2,4	2,10±1,8	30,0
<i>E. coli</i> (αποικίες/100mL)	11333±3387	1998±1195	82,0

➤ **Συζήτηση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης BOD και COD**

Η οργανική ύλη στους ΤΥ αποσυντίθεται με αερόβιες και αναερόβιες μικροβιακές διεργασίες, καθώς και με καθίζηση και διήθηση. Λόγω της συνεχούς φόρτισης επέρχεται κορεσμός του στρώματος διήθησης προωθώντας τις αναερόβιες διαδικασίες, με τις αερόβιες να περιορίζονται σε μικρές ζώνες κοντά στις ρίζες και σε λεπτά επιφανειακά στρώματα (Vymazal & Kröpfelová 2009).

Στα αστικά λύματα συνήθως οι συγκεντρώσεις των ανθεκτικών οργανικών ενώσεων δεν είναι αυξημένες με αποτέλεσμα οι περισσότερες οργανικές ουσίες να αποικοδομούνται εύκολα. Γενικά, έχει αποδειχθεί μέσα από την βιβλιογραφική ανασκόπηση ότι, οι οριζόντιοι ΤΥ υποεπιφανειακής ροής, αποδίδουν ικανοποιητικά στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης (για διάφορους τύπους λυμάτων) με τα ποσοστά μείωσης του BOD να παρουσιάζονται μεγαλύτερα του 70% και τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD μεγαλύτερα του 50% για τιμές εισόδου 178 mg/L και 364 mg/L αντίστοιχα (Puigagut et al. 2007). Συγκεκριμένα, τα δευτερογενώς επεξεργασμένα, αστικά λύματα, όπως αναφέρουν οι Vymazal & Kröpfelová (2009), τα οποία εισέρχονται στον ΤΥ παρουσιάζουν απομάκρυνση BOD και COD κατά 80,7% και 63%, αντίστοιχα.

Ωστόσο, κατά την παρούσα μελέτη τα επεξεργασμένα λύματα που εφαρμόστηκαν στο σύστημα είχαν ήδη μειωμένο BOD και COD σε τόσο χαμηλά επίπεδα από την δευτεροβάθμια επεξεργασία όπου η περαιτέρω επεξεργασία με τον ΤΥ να μην έχει λόγο εφαρμογής και άρα ανταπόκριση.

➤ **Συζήτηση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης ολικού αζώτου και φωσφόρου**

Ο φώσφορος και το άζωτο αποτελούν βασικά θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών, ωστόσο και η ελάχιστη αύξηση της συγκέντρωσης τους μπορεί να προκαλέσει διάφορα προβλήματα στους υδάτινους αποδέκτες. Το βασικότερο πρόβλημα είναι ο ευτροφισμός κατά τον οποίο επέρχεται υπέρμετρη ανάπτυξη βακτηρίων και άλγεων με αποτέλεσμα τη δημιουργία φυτοπλαγκτόν. Η κάλυψη της επιφάνειας των υδάτων με φυτοπλαγκτόν δεν επιτρέπει την διέλευση του φωτός στο νερό με αποτέλεσμα τον θάνατο των φωτοσυνθετικών οργανισμών, τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό καθώς και ο θάνατος κάποιων ψαριών, ασπόνδυλων ή άλλων υδρόβιων οργανισμών. Εξαιτίας λοιπόν, των προβλημάτων που δημιουργεί η παρουσία του φωσφόρου και των νιτρικών, στα επιφανειακά νερά, όπως έχει οριστεί από την νομοθεσία (οδηγία 91/271/ΕΟΚ) δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 2,0 mg/L και το 15 mg/L, αντίστοιχα (Νταρακάς 2010).

Στην παρούσα μελέτη στην είσοδο του ΤΥ η μέση τιμή του ολικού αζώτου ανέρχεται στα 18,0 mg/L ενώ στη έξοδο του αγγίζει τα 12,0 mg/L επιτυγχάνοντας απομάκρυνση του ολικού αζώτου σε ποσοστό 33,3%. Αρκετοί συγγραφείς αναφέρουν την θετική συμβολή της βλάστησης στην απομάκρυνση του αζώτου με ποσοστό 15-80% ενώ άλλοι αναφέρουν πως η αφαίρεση που επιτυγχάνεται ανέρχεται στο 14 -52% με την χωρητικότητα της βλάστησης να διαφέρει ανάλογα με τις μεταβολές του συστήματος, το HRT, τους ρυθμούς φόρτισης, το είδος του λύματος και τις κλιματικές συνθήκες (H. Wu et al. 2015).

Εκτός από το ολικό άζωτο, προσδιορίζεται και ο ολικός φώσφορος του οποίου η απομάκρυνση στους ΤΥ γίνεται κυρίως με προσρόφηση και καθίζηση (Vymazal 2014). Οι Chung et al. (2008) στη μελέτη τους με μέση συγκέντρωση εισροής ολικού φωσφόρου 3,42 mg/L επιτυγχάνουν απομάκρυνση 10-70% με κύριο αποδέκτη το υπόστρωμα και συμμετοχή της βλάστησης μικρότερη του 1%. Παρόμοια συμμετοχή των αλόφυτων στην αφαίρεση του TP παρατήρησαν, σε αντίστοιχη έρευνα, οι Stottmeister et al. (2003) με το ποσοστό συμμετοχής να αγγίζει το 0,15-1,05%. Ωστόσο στο παρόν πείραμα δεν υπάρχει απομάκρυνση φωσφόρου από τον ΤΥ. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο υλικό διήθησης, το χαλίκι, καθώς δεν παρέχει υψηλή απορροφητική ικανότητα με αποτέλεσμα την αδυναμία του συστήματος να απομακρύνει ακόμα και την ελάχιστη ποσότητα φωσφόρου (Yang et al., 2018; H. Wu et al., 2015). Αρκετοί είναι οι μελετητές που έχουν παρατηρήσει στις έρευνες τους αύξηση της τιμής του φωσφόρου στη εκροή του ΤΥ (Christofilopoulos 2017).

➤ **Συζήτηση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης TSS**

Τα συνολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) απομακρύνονται από τους ΤΥ με ποικίλες μεθόδους όπως: διήθηση, προσρόφηση στα βιοφίλμ, μικροβιακή αφομοίωση, κροκίδωση και η καθίζηση. Η μελέτη τους είναι απαραίτητη καθώς η παρουσία τους στα υδατικά συστήματα οδηγεί στην θολότητα τους. Ως αποτέλεσμα αυτού είναι η μειωμένη είσοδος του ηλιακού φωτός περιορίζοντας τη φωτοσύνθεση και την ανάπτυξη των υδρόβιων οργανισμών. Ακόμα, επηρεάζουν την μεταφορά του οξυγόνου και συμβάλουν στην διατήρηση των παθογόνων

μικροοργανισμών έναντι των διαδικασιών απομάκρυνσης τους. Για τους παραπάνω λόγους ο προσδιορισμός των TSS αποτελεί σημαντική παράμετρο προσδιορισμού στη διαχείριση των υγρών αποβλήτων (Christofilopoulos 2017).

Η συγκέντρωση των TSS στην εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων του δήμου Χανίων παρουσιάζει διακύμανση με ελάχιστη τιμή το 1mg/L και μέγιστη τα 10mg/L (<http://www.deyax.org.gr/>). Ωστόσο στην είσοδο του ΤΥ η μέση τιμή των TSS είναι 3 mg/L και το ποσοστό απομάκρυνσης στην έξοδο 30%. Ο Vymazal (2014), στην έρευνα του για την απόδοση των ΤΥ στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, αναφέρει την αποδοτική χρήση των HSSF συστημάτων στην απομάκρυνση των ολικών στερεών. Συγκεκριμένα παρατήρησε, σε απόβλητα βυρσοδεψείων, ποσοστό απομάκρυνσης των TSS κατά 72% με *P. australis* και για μέση συγκέντρωση εισόδου στα 77mg/L (όμοια αποτελέσματα με *T. Latifolia*). Ομοίως παρατήρησε σε οικιακά λύματα και απόβλητα που παράγονται από την εποχική επεξεργασία τροφίμων, αφαίρεση των TSS κατά 80% με *P. australis* για είσοδο 145 mg TSS/L. Επιπλέον, ο Christofilopoulos (2017) αναφέρει πως για συγκέντρωση 56,5 mg TSS / L στην είσοδο του ΤΥ παρατήρησε απομάκρυνση 91% με *J.acutus*.

➤ **Συζήτηση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης *E.coli***

Οι επιστήμονες αναφέρουν πως σε ΤΥ υπόγειας ροής η αφαίρεση των παθογόνων οργανισμών οφείλεται κυρίως στον αερισμό, την υδραυλική ροή, τον μικροβιακό ανταγωνισμό και την αδρανοποίηση. Ακόμα, η διήθηση, η δέσμευση και η καθίζηση συμβάλουν σημαντικά στους μηχανισμούς αφαίρεσης των παθογόνων, αναφέρουν πως τα συστήματα οριζόντιας υποεπιφανειακής (subsurface) SSF ροής μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά το 52% με 99,9% του *E. coli* και την βλάστηση να συμβάλει στην αφαίρεση των παθογόνων κατά 65% (Odinga et al. 2013). Στην παρούσα μελέτη το ποσοστό απομάκρυνση του *E.coli* είναι 82% και ανήκει στα πλαίσια των τιμών που αναφέρεται στις εν λόγω έρευνες.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι στόχοι της διπλωματικής εργασίας ήταν η πειραματική διερεύνηση της απομάκρυνσης των ΒΜ από τα λύματα με την χρήση των Τεχνητών Υγροτόπων και δευτερευόντως ο έλεγχος περαιτέρω καθαρισμού των λυμάτων με μείωση TN, TP, TSS, COD, BOD και μικροβιακών. Η εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου έδειξε ικανοποιητικά και ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθιστώντας τους ΤΥ ως ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο που εφαρμόζεται ευρέως στην αποκατάσταση λυμάτων ρυπασμένων με ΒΜ. Τα τέσσερα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν ήταν το Χρώμιο (Cr), το Νικέλιο (Ni), ο Ψευδάργυρος (Zn) και το Κάδμιο (Cd), κάθε μέταλλο παρουσίασε διαφορετικές τιμές βέλτιστης απομάκρυνσης σε σχέση με το άλλο.

Η μελέτη που διεξήχθη βασίστηκε στο να παρουσιάσει την αποτελεσματικότητα των ΤΥ, οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής, στην απομάκρυνση ΒΜ από τα αστικά λύματα με την χρήση του *J. acutus*. Έτσι, παρατηρώντας και αξιολογώντας τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα, γίνεται φανερό η σημαντική συμβολή της βλάστησης και της μικροβιακής συμβιωτικής του κοινότητας στην αφαίρεση των ρύπων. Η επιλογή του συγκεκριμένου είδους έγινε λόγω της αποτελεσματικής του χρήσης σε ΤΥ και λόγω της ανοχής του στα βαρέα μέταλλα (όπως φάνηκε και από την συνεχόμενη ανάπτυξη τους). Επιπλέον, αποτέλεσε την οικονομικότερη επιλογή φυτού καθότι ανήκει στα αυτόχθονα τοπικά είδη.

Η χρήση του *J. acutus* στον ΤΥ ευνόησε την απομάκρυνση των μετάλλων επιτυγχάνοντας ολική απομάκρυνση Cd, 97,2% αφαίρεση ολικού Cr, 82% μείωση Cr(VI) μείωση Ni και Zn κατά 71% και 53%, αντίστοιχα. Εκτός της βλάστησης και των συμβιωτικών της μ/ο σημαντική φαίνεται πως είναι η συμβολή του υποστρώματος, στην επιτυχή απαλλαγή των λυμάτων από τα ΒΜ, συμβάλλοντας στην απομάκρυνση τους σε ποσοστό μεγαλύτερο του 40%. Σε γενικές γραμμές, η μέθοδος των ΤΥ, παρουσίασε ικανοποιητικά πειραματικά αποτελέσματα, επιτυγχάνοντας ταυτόχρονη απομάκρυνση και των τεσσάρων μετάλλων σε ικανοποιητικό βαθμό από τα λύματα.

Ελέγχοντας την απόδοση των ΤΥ στον περαιτέρω καθαρισμό των λυμάτων, με την μείωση TN, TP, TSS, COD, BOD και των μικροβιακών, παρατηρούμε πως από τα αποτελέσματα των μετρήσεων εμφανίζονται ικανοποιητικά με την μείωση των *E.coli* να ανέρχεται στο 82% και τις τιμές του TN και να διατηρούνται μικρότερες από το ανώτατο όριο των 15 mg/L που ορίζεται από την νομοθεσία. Όσο για το TP, το COD και το BOD δεν μπορεί να εξαχθεί σαφές συμπέρασμα για το μέγεθος συνεισφοράς του ΤΥ, πράγμα που οφείλεται στα χαμηλά επίπεδα τους από την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, ωστόσο φαίνεται πως συνεισφέρουν. Η μείωση των TSS αγγίζει το 33% διατηρώντας το σε αρκετά χαμηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες επιτρεπόμενες.

Δεν πρέπει να παραλείψουμε πως, στην παρούσα έρευνα και υπό τις συνθήκες τις οποίες διεξήχθη το πείραμα, η μέθοδος των ΤΥ είναι εύκολα εφαρμόσιμη και αποτελεσματική, έχοντας όμως ως βασικό πλεονέκτημα την ικανότητα της για περαιτέρω καθαρισμό των λυμάτων χωρίς να χρειάζεται πληθώρα τροποποιήσεων για την εφαρμογή της.

Εν κατακλείδι, οι ΤΥ συμβάλλουν στην απομάκρυνση διαφόρων ρυπαντών από τα λύματα ωστόσο η απόδοση τους εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του

λύματος, το είδος του ΤΥ, το είδος των ρυπαντών και την αρχική τους συγκέντρωση, το επιθυμητό ποσοστό απομάκρυνσης, το είδος της βλάβησης, το είδος του υποστρώματος και το βάθος του, τα επιτρεπτά όρια διάθεσης όπως ορίζονται από το νομοθετικό πλαίσιο και πολλές άλλες παραμέτρους.

Έτσι προτείνεται η εκτεταμένη διερεύνηση της μεθόδου σε μελλοντικές μελέτες, για διάφορες ποσότητες ρυπαντών, με συστηματική παρακολούθηση και περισσότερες δειγματοληψίες.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahmad, M.S.A., Ashraf, M. & Hussain, M., 2011. Phytotoxic effects of nickel on yield and concentration of macro- and micro-nutrients in sunflower (*Helianthus annuus* L.) achenes. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), pp.1295–1303. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.045>.
- Anderson, R.A., 1989. Essentiality of chromium in humans. *Science of the Total Environment*, 86(1–2), pp.75–81.
- Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), pp.361–377. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>.
- Boscaiu, M. et al., 2011. Responses to salt stress in *Juncus acutus* and *J. maritimus* during seed germination and vegetative plant growth. *Plant Biosystems*, 145(4), pp.770–777.
- Christofilopoulos, S., 2017. “Removal of bisphenol A from wastewater and groundwater with helophytes.” *Ph.D. Thesis*, (July).
- Chung, A.K.C. et al., 2008. Nitrogen and phosphate mass balance in a sub-surface flow constructed wetland for treating municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 32(1), pp.81–89.
- Dimitroula, H. et al., 2015. Mitigation measures for chromium-VI contaminated groundwater - The role of endophytic bacteria in rhizofiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 281, pp.114–120. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.005>.
- Economou-Eliopoulos, M. et al., 2012. Evaluation of the Cr(VI) and other toxic element contamination and their potential sources: The case of the Thiva basin (Greece). *Geoscience Frontiers*, 3(4), pp.523–539. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2011.11.010>.
- Fu, F. & Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), pp.407–418. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- Galletti, A., Verlicchi, P. & Ranieri, E., 2010. Removal and accumulation of Cu, Ni and Zn in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Contribution of vegetation and filling medium. *Science of the Total Environment*, 408(21), pp.5097–5105. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.045>.
- Guitonny-Philippe, A. et al., 2014. Constructed wetlands to reduce metal pollution from industrial catchments in aquatic Mediterranean ecosystems: A review to overcome obstacles and suggest potential solutions. *Environment International*, 64, pp.1–16. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.11.016>.
- Hutton, M. et al., 1987. Group Report : Cadmium. *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*, pp.35–42.
- Järup, L., 2018. Hazards of heavy metal contamination. , 68(January), pp.167–182.
- Kobielska, P.A. et al., 2018. Metal – organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 358, pp.92–107. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.010>.
- Lesage, E. et al., 2007. Accumulation of metals in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in Flanders, Belgium. *Science of the Total Environment*, 380(1–3), pp.102–115.
- Liu, H. et al., 2016. Optimizations on supply and distribution of dissolved oxygen in constructed wetlands: A review. *Bioresource Technology*, 214, pp.797–805. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.003>.

- Liu, J. et al., 2007. Accumulation of Cd, Pb and Zn by 19 wetland plant species in constructed wetland. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), pp.947–953.
- Manousaki, E., 2008. Χαρακτηρισμός της ικανότητας Μεσογειακών φυτών για την απομάκρυνση Pb και Cd απο ρυπασμένα εδάφη. , p.PhD Thesis, Technical University of Crete.
- Marchand, L. et al., 2010. Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environmental Pollution*, 158(12), pp.3447–3461. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.018>.
- Nazrul, M., Jung, H. & Park, J., 2015. Subcritical water treatment of explosive and heavy metals co- contaminated soil : Removal of the explosive , and immobilization and risk assessment of heavy metals. *Journal of Environmental Management*, 163, pp.262–269. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.007>.
- Nivala, J. et al., 2012. Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: Measurement, modeling and management. *Water Research*, 46(6), pp.1625–1640.
- Odinga, C.A. et al., 2013. Investigating the efficiency of constructed wetlands in the removal of heavy metals and enteric pathogens from wastewater. *Environmental Technology Reviews*, 2(1), pp.1–16. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/21622515.2013.865086>.
- Van Oosten, M.J. & Maggio, A., 2015. Functional biology of halophytes in the phytoremediation of heavy metal contaminated soils. *Environmental and Experimental Botany*, 111, pp.135–146. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envexpbot.2014.11.010>.
- Peralta-Videa, J.R. et al., 2009. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41(8–9), pp.1665–1677. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1357272509001009>.
- Puigagut, J. et al., 2007. Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: A comparative study. *Ecological Engineering*, 30(4), pp.312–319.
- Rajasulochana, P., 2016. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.refit.2016.09.004>.
- Roy, M. et al., 2015. Integrated phytobial remediation for sustainable management of arsenic in soil and water. *Environment International*, 75, pp.180–198. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.11.010>.
- Shanker, A.K. et al., 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5), pp.739–753.
- Stefanakis, A.I. & Tsihrintzis, V.A., 2012. Effects of loading, resting period, temperature, porous media, vegetation and aeration on performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, pp.416–430. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.108>.
- Stottmeister, U. et al., 2003. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, 22(1–2), pp.93–117.
- Sultana, M. et al., 2014. Chromium removal in constructed wetlands: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 96, pp.181–190. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.08.009>.
- Sultana, M.Y. et al., 2015. Integrated Cr(VI) removal using constructed wetlands and composting. *Journal of Hazardous Materials*, 281, pp.106–113. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.046>.
- Syranidou, E. et al., 2016. Bisphenol-A removal by the halophyte *Juncus acutus* in a

- phytoremediation pilot: Characterization and potential role of the endophytic community. *Journal of Hazardous Materials*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.034>.
- Syranidou, E., Christofilopoulos, S. & Kalogerakis, N., 2017. *Juncus* spp. — The helophyte for all (phyto) remediation purposes ? , 38, pp.43–55.
- Tóth, G. et al., 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, pp.299–309. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>.
- Truu, J. et al., 2015. Phytoremediation And Plant-Assisted Bioremediation In Soil And Treatment Wetlands: A Review. *The Open Biotechnology Journal*, 9(1), pp.85–92. Available at: <http://benthamopen.com/ABSTRACT/TOBIOTJ-9-E009>.
- Vymazal, J., 2014. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecological Engineering*, 73, pp.724–751. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.034>.
- Vymazal, J. et al., 2009. Trace elements in *Phragmites australis* growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 35(2), pp.303–309.
- Vymazal, J. & Kröpfelová, L., 2009. Removal of organics in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: A review of the field experience. *Science of the Total Environment*, 407(13), pp.3911–3922. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.032>.
- Wang, M. et al., 2017. Constructed wetlands for wastewater treatment in cold climate — A review. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 57, pp.293–311. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.019>.
- Wu, H. et al., 2015. A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. *Bioresource Technology*, 175, pp.594–601. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.068>.
- Wu, S. et al., 2015. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. *Environmental Pollution*, 201, pp.107–120. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.006>.
- Yang, Y. et al., 2018. Global development of various emerged substrates utilized in constructed wetlands. *Bioresource Technology journal*, 92(1), pp.269–272. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.085>.
- Γ.Γκαύρου, 2016. Ικανότητα απομάκρυνσης Cd, Ni και Zn τεχνητών υγροβιότοπων με δύο είδη αλοφύτων για επεξεργασία ρυπασμένου νερού.
- Νταρακάς, Ε., 2010. *Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων*,
- Νταρακάς, Ε., 2013. *Εργαστηριακές μέθοδοι αποτίμησης ποιότητας νερού & λυμάτων*,
- Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014. “Έλεγχος ρύπανσης νερών” ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΣΚΗΣΕΩΝ.
- Σοφιανός, Σ., 2016. Επεξεργασία λυμάτων υψηλής αλατότητας με υγροβιότοπους. *MSc Thesis*, pp.1–81.
- Στυλιανού, Μ., 2012. *Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από τα Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Ορυκτών*,
- Metcalf & Eddy, Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, Τόμος Α & Β, Εκδόσεις Τζιόλα, 2003

Πηγές από το διαδίκτυο

Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Χανίων (Δ.Ε.Υ.Α.Χ) Διαθέσιμο στο δικτυακό
τόπο: <http://www.deyax.org.gr/>

Υπουργείο Περιβάλλοντος & Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ) Διαθέσιμο στον δικτυακό τόπο:
<http://astikalimata.ypeka.gr/Services/Pages/View.aspx?xiwcode=GR434001014>