



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cd,Ni,Zn ΑΠΟ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ
ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ ΣΕ ΤΕΧΝΗΤΟΥΣ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΥΣ ΜΕ ΑΛΟΦΥΤΑ.”

Κωνσταντίνος Φυντριλάκης

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής :

Καθ. Καλογεράκης Νικόλαος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Αναπλ. Καθ. Παρανυχιανάκης Νικόλαος

Δρ. Μανουσάκη Ελένη

Χανιά 2020

Στην οικογένεια μου
και σε όσους με στήριξαν
και συνεχίζουν να με στηρίζουν

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Καλογεράκη Νικόλαο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου αυτό το θέμα και την βοήθεια που μου παρείχε.

Παράλληλα, θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Δρ. Ελένη Μανουσάκη που μου αφιέρωσε τον πολύτιμο χρόνο και τις γνώσεις της για να φτάσω εδώ που είμαι σήμερα, καθώς και για την συνεχή βοήθεια και καθοδήγηση καθ' όλη την διάρκεια πραγματοποίησης και συγγραφής της εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή Παρανυχιανάκη Νικόλαο για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Αγιουτάντη Ροζαλία για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση στο ξεκίνημα αυτής της εργασίας, στην Saru Maria-Liliana για τις μετρήσεις των μετάλλων στο ICP-MS, στην Παντίδου Αριάδνη για την βοήθεια της κατά την παρουσία μου στο εργαστήριο, καθώς και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη που μου παρείχαν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όσους στάθηκαν δίπλα μου όλα τα χρόνια της φοίτησης μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης προσφέροντας μου την αμέριστη συμπαράσταση τους, καθώς και την Ηλιάνα για την ιδιαίτερη βοήθεια της και υποστήριξή της σε όλες τις δύσκολες και πιεστικές στιγμές αυτής της περιόδου.

Σας ευχαριστώ όλους θερμά.

Φυντριλάκης Κωνσταντίνος

Χανιά, Ιούλιος 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο την μελέτη για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων Cd, Ni, Zn, από αστικά λύματα δευτερογενούς επεξεργασίας με την χρήση τεχνητού υδροβιότοπου με αλόφυτα.

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι αποτελούν μία οικονομική και αποτελεσματική λύση για την τριτοβάθμια επεξεργασία, καθώς βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και διακρίνονται για την αντοχή τους στις διακυμάνσεις υδραυλικού και ρυπαντικού φορτίου.

Τα αλόφυτα έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται φυσικά σε περιβάλλον που χαρακτηρίζεται από πληθώρα τοξικών ιόντων συμπεριλαμβανομένου τα βαρέα μέταλλα καθώς προσλαμβάνουν άλατα από το περιβάλλον των ριζών τους και τα χρησιμοποιούν για την αύξηση του ωσμωτικού δυναμικού των φύλλων τους από αυτό του εδαφικού νερού. Η επιλογή της χρήσης τέτοιου είδους φυτών έγινε λόγω του ότι έχουν δείξει ελπιδοφόρα αποτελέσματα σε παρόμοιες πειραματικές μελέτες στο παρελθόν. Αυτό τα καθιστά ιδανικά για τέτοιου είδους καταπονήσεις όπως αυτή των αστικών λυμάτων.

Για την υλοποίηση αυτής της μελέτης τοποθετήθηκε τεχνητός υδροβιότοπος οριζόντιας υπόγειας συνεχούς ροής διαστάσεων 1 x 0.5 x 0.5 m και λειτουργικού όγκου 67,15 λίτρων, φυτεμένος με αλόφυτα *Juncus acutus* L. στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) Χανίων. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης Cd, Ni, Zn, από αστικά λύματα δευτερογενούς επεξεργασίας. Λαμβάνονταν δείγματα από την είσοδο και έξοδο του υδροβιότοπου, τα οποία οδηγούνταν στο χώρο του εργαστηρίου για μετρήσεις των συγκεντρώσεων των υπό εξέταση βαρέων μετάλλων, καθώς και για τα pH, DO, ORP, EC, TDS με στόχο την μελέτη αποτελεσματικότητας του τεχνητού υδροβιότοπου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα δευτερογενούς επεξεργασίας. Μετρήσεις πραγματοποιούνταν και για τα COD, BOD, TSS, ολικό άζωτο και ολικό φώσφορο με στόχο τη μελέτη απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου.

Για την διεξαγωγή συμπερασμάτων πραγματοποιήθηκαν δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος διάρκειας 65 και 30 ημερών αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μας οδήγησαν στο συμπέρασμα μιας επιτυχημένης διαδικασίας απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων μέσω τεχνητού υδροβιότοπου καθώς καταγράφηκαν ενθαρρυντικές απομακρύνσεις στα βαρέα μέταλλα όπως για τον ψευδάργυρο 51-60%, για το κάδμιο 65-88% και για το νικέλιο 27% κατά την δεύτερη φάση λειτουργίας. Θετικές απομακρύνσεις καταγράφηκαν και για τα TSS, ολικό άζωτο και ολικό φώσφορο.

ABSTRACT

The main aim of this thesis is to examine the removal of heavy metals Cd, Ni, Zn, from secondary wastewater treatment plants using constructed wetlands with halophytes.

Constructed wetlands are an economical and effective solution for tertiary treatment, as they are based on renewable energy sources and are distinguished for their resistance to hydraulic and pollutant load fluctuations.

Halophytes have the ability to grow naturally in an environment characterized by an abundance of toxic ions, including heavy metals, as they absorb salts from the environment of their roots and use them to increase the osmotic potential of their leaves from that of groundwater. The preference of using such plants was made because they showed promising results in similar experimental studies in the past. As a result, they are considered ideal for this strain as urban wastewater.

For the implementation of this study, a constructed wetland of horizontal underground continuous flow and dimensions 1 x 0.5 x 0.5 m and operating volume 67.15 liters planted with *Juncus acutus* L. was placed in the Wastewater Treatment Plant of Chania. Experiments were performed to remove Cd, Ni, Zn from urban wastewater from secondary treatment. Samples were taken from the entrance and exit of the wetland, which were taken to the laboratory for measurements of the concentration of heavy metals under examination, as well as for pH, DO, ORP, EC, TDS with the aim of studying the effectiveness of the constructed wetland for the removal of heavy metals from secondary wastewater. Measurements were also performed for COD, BOD, TSS, total nitrogen and total phosphorus with the aim of studying the removal of the organic load.

In order to carry out results, two phases of operation of the system lasting 65 and 30 days, respectively, took place. The results led us to the conclusion of a successful process of removing heavy metals through a constructed wetland as encouraging removal of heavy metals such as for zinc 51-60%, for cadmium 65-88% and for nickel 27% during the second operation. Positive removals were also recorded for TSS, total nitrogen and total phosphorus.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	1
1.1. Διάρθρωση κεφαλαίων	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	3
2.1. Βαρέα Μέταλλα	3
2.1.1. Πηγές και μορφές των υπό μελέτη μετάλλων	3
2.1.2. Οι επιπτώσεις των Cd, Ni και Zn στην υγεία	5
2.1.3. Οι επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στα φυτά	6
2.2. Βαρέα μέταλλα στα αστικά λύματα	9
2.2.1. Ορισμός υγρών αποβλήτων	9
2.2.2. Παράμετροι και χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων	9
2.2.3. Αναγκαιότητα επεξεργασίας	10
2.2.4. Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα αποδεκτά όρια ρύπανσης	11
2.2.5. Οι υποχρεώσεις των κρατών μελών	12
2.2.6. Τα βαρέα μέταλλα στα αστικά λύματα του Ελληνικού χώρου	12
2.2.7. Τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα αστικά λύματα	13
2.3. ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ	15
2.3.1. Τεχνικές και μορφές φυτοεξυγίανσης	17
2.3.2. Σχεδιασμός συστημάτων φυτοεξυγίανσης	20
2.3.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης	22
2.4. ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ	23
2.4.1. Ο υδροβιότοπος και η λειτουργία του	23
2.4.2. Τύποι τεχνητών υδροβιότοπων	24
2.4.3. Απομάκρυνση οργανικών ρύπων στους τεχνητούς υδροβιότοπους	29
2.4.4. Απομάκρυνση μετάλλων στους τεχνητούς υδροβιότοπους	30
2.5. Χαρακτηριστικά του υπό εξέταση φυτού	30
2.5.1. Αλόφυτα	30
2.5.2. <i>Juncus acutus</i> L.	31
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	33
3.1. Σχεδιασμός και περιγραφή των πειραματικών εγκαταστάσεων	33
3.1.1. Συλλογή και προετοιμασία φυτών	33

3.1.2. Τεχνητός υδροβιότοπος.....	34
3.1.3. Τροφοδοσία υδροβιότοπου με λύμα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας	36
3.1.4. Τροφοδοσία υδροβιότοπου με μείγμα βαρέων μετάλλων	36
3.1.5. Παροχές ρευμάτων λύματος και βαρέων μετάλλων	38
3.2. Προγραμματισμένες Μετρήσεις	38
3.2.1. Δειγματοληψία	38
3.2.2. Προσδιορισμός pH, DO, ORP, EC, TDS	39
3.2.3. Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων Βαρέων Μετάλλων	39
3.2.4. Προσδιορισμός COD, BOD, TSS, ολικού αζώτου και ολικού φωσφόρου	40
3.2.5. Μέτρα ατομικής προστασίας εμπλεκομένων	43
4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	45
4.1. Αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων	45
4.1.1. Απομάκρυνση Ψευδαργύρου (Zn)	45
4.1.2. Απομάκρυνση Καδμίου (Cd).....	47
4.1.3. Απομάκρυνση Νικελίου (Ni).....	49
4.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λύματος	51
4.2.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λύματος πρώτης πειραματικής φάσης	51
4.2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λύματος δεύτερης πειραματικής φάσης	53
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	55
5.1. Συμπεράσματα	55
5.2. Προτάσεις.....	55
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	57
6.1. Διεθνής Βιβλιογραφία	57
6.2. Ελληνική Βιβλιογραφία.....	62

1. Εισαγωγή

Η αυξημένη παραγωγή των βαρέων μετάλλων τις τελευταίες δεκαετίες από τη σύγχρονη κοινωνία οδήγησαν σε μια σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση. Πιο συγκεκριμένα η ρύπανση των υπογείων και επιφανειακών νερών με βαρέα μέταλλα αποτελεί απειλή της υγείας του ανθρώπινου γένους και όχι μόνο αφού δεν αποικοδομούνται, συσσωρεύονται στο έδαφος και στο νερό με αποτέλεσμα να περνούν στην τροφική αλυσίδα.

Οι κύριες αιτίες ρύπανσης των υδάτινων αποδεκτών αλλά και του εδάφους είναι η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στη γεωργία, οι βιομηχανικές δραστηριότητες, οι εξορυκτικές δραστηριότητες, η διαχείριση των αστικών υγρών και στερεών αποβλήτων και η διακίνηση και η αποθήκευση επικίνδυνων υλικών. Η ανάπτυξη τεχνολογιών εξυγίανσης για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων όπως η ανταλλαγή ιόντων, η διήθηση με την χρήση μεμβρανών κ.α παρουσιάζουν θετικά αποτελέσματα αλλά η απαίτηση αρχικού επενδυμένου κεφαλαίου καθώς και το λειτουργικό τους κόστους είναι μεγάλα και ενδέχεται να προκληθούν αρνητικές επιπτώσεις στο υδάτινο οικοσύστημα.

Οι παραπάνω λόγοι οδήγησαν στην εφαρμογή μιας καινοτόμας τεχνολογίας επεξεργασίας αστικών λυμάτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων ή και την μείωση των συγκεντρώσεων τους σε αποδεκτά επίπεδα. Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης και των τεχνητών υδροβιότοπων αποτελούν μια οικονομική και φιλική ως προς το περιβάλλον λύση. Ακόμη είναι κοινωνικά αποδεκτή, ως τεχνολογία, από το ευρύ κοινό αφού έχει μικρή συντήρηση και εποπτεία.

Ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων Καδμίου, Νικελίου και Ψευδάργυρου από αστικά λύματα δευτερογενούς επεξεργασίας με την χρήση τεχνητού υδροβιότοπου με το αλόφυτο *Juncus acutus* L. Επιπλέον μελετήθηκε η δυνατότητα της περαιτέρω επεξεργασίας των θρεπτικών στοιχείων φωσφόρου και αζώτου όπως και των αιωρούμενων στερεών που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα.

1.1. Διάρθρωση κεφαλαίων

Στο παρόν πρώτο κεφάλαιο γίνεται η εισαγωγή στο αντικείμενο της εργασίας και διαμορφώνεται ο σκοπός της. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύεται το θεωρητικό μέρος αποσαφηνίζοντας έννοιες όπως τα βαρέα μέταλλα στα λύματα, την τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης, τους τεχνητούς υδροβιότοπους και τα αλόφυτα. Στο τρίτο κεφάλαιο αναπτύσσεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την υλοποίηση της έρευνας, ο σχεδιασμός και η περιγραφή των πειραματικών εγκαταστάσεων στον Βιολογικό Καθαρισμό των Χανίων, οι δειγματοληψίες και οι μετρήσεις που πραγματοποιούνταν όλο το διάστημα που γινόταν το πείραμα. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου. Τέλος,

στο πέμπτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα βασικότερα συμπεράσματα της διπλωματικής και δίνονται κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα είναι χημικές ουσίες που άλλοτε σε μεγαλύτερο και άλλοτε σε μικρότερο βαθμό αποτελούν μέρος σχεδόν όλων όσων μας περιτριγυρίζουν από το φλοιό της γης μέχρι και το ίδιο μας το σώμα. Ωστόσο δεν υπάρχει συμφωνημένος ορισμός βάσει κριτηρίων για τα βαρέα μέταλλα, χρησιμοποιούνται όμως αλλού είδους κριτήρια όπως την πυκνότητα, το ατομικό βάρος, τον ατομικό αριθμό, ή τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα.

Αμέτρητες είναι οι χρήσεις των βαρέων μετάλλων μερικές από αυτές αναφέρονται στη συνέχεια. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία χρησιμοποιούνται ο μόλυβδος, η πλατίνα ή το ουράνιο, για να εισαγάγουν την πυκνότητα ηλεκτρονίων σε ένα βιολογικό δείγμα με χρώση, αρνητική χρώση ή σκίαση. Επιπροσθέτως στην πυρηνική επιστήμη και τη μηχανολογία χρησιμοποιούνται, ως κράματα, για τον έλεγχο ακτινοβολίας, για αντίβαρα στις ρόδες, σε στροφαλοφόρους άξονες, σε γυροσκόπια, σε προπέλες και σε περιπτώσεις που απαιτείται μέγιστο βάρος σε ελάχιστο χώρο. Στη σαπωνοποιία ακόμη, τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν αδιάλυτους σάπωνες (σε αντίθεση με τους σάπωνες που έχουν ως βάση διαλύματα νατρίου ή καλίου) που χρησιμοποιούνται σε λιπαντικά γράσα, στεγνωτήρια χρωμάτων και μυκητοκτόνα. Πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες για την ψύξη των μηχανημάτων τους αλλά και για την παραγωγή χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών. Απαραίτητη φαίνεται να είναι η χρήση των βαρέων μετάλλων και στα αγροτικά υλικά για την παραγωγή λιπασμάτων, ζιζανιοκτόνων και μυκητοκτόνων. Συγκεκριμένα το χρώμιο χρησιμοποιείται για την παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου, αντισκωριακών των μεταλλικών επιφανειών. Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται για τη παραγωγή και χρήση σμάλτων, για την παραγωγή μολυβδούχων κραμάτων για σφαίρες και σκάγια αλλά και στη βενζίνη. Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο ιδιαίτερα σημαντικό για συγκεκριμένες βιοχημικές διεργασίες. Μετέχει ως καταλύτης σε ενζυμικές αντιδράσεις καταλύοντας αντιδράσεις οξέων-βάσεων και ενυδάτωσης-αφυδάτωσης. Ακόμη, καταλύει τον πολυμερισμό του DNA και RNA καθώς και την υδρόλυση οργανικών πολυμερών κατά τη διάρκεια της πέψης. Ο αριθμός των γνωστών μεταλλοπρωτεϊνών του είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο αριθμό μεταλλοπρωτεϊνών του σιδήρου γεγονός που του προσδίδει ιδιαίτερο βιολογικό ρόλο (Δασενάκης, 2015, Υψηλάντη, 2012, Μπασιάς και Κατσαβριάς 2010)

2.1.1. Πηγές και μορφές των υπό μελέτη μετάλλων

Το **Κάδμιο (Cd)** είναι μέταλλο με ατομικό βάρος 112.4, ατομικό αριθμό 48 και με βάση την πυκνότητα (5,85 g/cm³) κατατάσσεται στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Έχει πολύ χαμηλό σημείο βρασμού (765°C) και έτσι απελευθερώνεται σε αέρια μορφή. Δεν συμμετέχει σε καμία λειτουργία των ζωντανών οργανισμών και είναι ιδιαίτερα τοξικό όταν μέσω της τροφικής αλυσίδας μεταφέρεται στον άνθρωπο (Davis, 1984). Σπανίως το συναντάμε σε

καθαρή μορφή και βρίσκεται συχνά σε ορυκτά που περικλείουν άλλα βαρέα μέταλλα όπως μόλυβδο (Pb) και ψευδάργυρο (Zn) (Baker et al., 1990). Είναι στοιχείο που συσσωρεύεται σε μεγάλο βαθμό και έχει χρόνο ζωής μεγαλύτερο από 10 χρόνια στον άνθρωπο. Χρησιμοποιείται πολύ από την βιομηχανία για επιμεταλλώσεις, παραγωγή μπαταριών, δημιουργία πλαστικών, χρωστικές ουσίες και άλλα, χρησιμοποιείται επίσης σαν προστατευτικό επίχρισμα του χάλυβα, στις βαφές και τα σιλιβωτικά, σε διάφορα κράματα μετάλλων, σε μπαταρίες, σαν σταθεροποιητικό σε πλαστικά και σε άλλες χρήσεις όπως στα φωτοβολταϊκά και στους πυρηνικούς αντιδραστήρες (Alloway, 1995). Θεωρείται σημαντικός ρυπαντής του περιβάλλοντος διότι είναι ιδιαίτερα τοξικό και ευδιάλυτο στο νερό και αποτελεί σοβαρή απειλή για τα οικοσυστήματα (Das et al., 1997; Barazani et al., 2004). Προκαλεί ανησυχία στους επιστήμονες επειδή μπορεί να απορροφηθεί από τα εδάφη μέρη αρκετών φυτών. Η ύπαρξή του δεν είναι απαραίτητη για τις βιολογικές λειτουργίες των ζώντων οργανισμών για αυτό και εμφανίζονται συμπτώματα τοξικότητας (Moustakas, 2001).

Οι πηγές του καδμίου είναι :

- Φυσικές: πετρώματα, πυρκαγιές δασών, θαλάσσια αεροζόλ
- Γεωργικές: φωσφορικά λιπάσματα, εναπόθεση ιλύος, νερό άρδευσης
- Βιομηχανικές: εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων (ιδιαίτερα ως παραπροϊόν της χύτευσης του ψευδαργύρου), επεξεργασίες πλαστικών (χρήση ως σταθεροποιητής στο PVC), κραμάτων, χαρτιού, μικροηλεκτρονικών, ελαστικών, κλωστοϋφαντουργία (χρωστική ουσία).
- Αστικές: Αποτέφρωση απορριμμάτων, στραγγίσματα από ΧΥΤΑ, καύση γαιανθράκων και πετρελαίου για θέρμανση ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, εκπομπή αεροζόλ μέσων μεταφοράς, μπαταρίες (Κουϊμτζής και λοιποί, 1998, Chen et al., 2000, Orcutt and Nilsen, 2000, Mulligan et al., 2001, Naidu et al., 2003, Qadir et al., 2004a, Zarcinas et al., 2004, Yanai et al., 2006, Kirkham, 2006).

Το **Νικέλιο (Ni)** είναι μέταλλο με ατομικό βάρος 58.69, ατομικό αριθμό 28 και με βάση την πυκνότητά του (8,9 g/cm³) κατατάσσεται στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Αποτελεί ένα από τα πιο ευέλικτα και σημαντικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Είναι ευρέως διαδεδομένο και απαντάται σε αέρα, νερό και έδαφος. Μια σημαντική βιομηχανική χρήση του νικελίου είναι αυτή σε κράματα σιδήρου, χάλυβα για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς τους. Άλλη σημαντική χρήση είναι η επινικέλωση διαφόρων υλικών για προστασία από τη διάβρωση αλλά και η ανθεκτικότητα στη θερμότητα που προσδίδει με την επικάλυψη, καθώς και η σκόνη νικελίου στη μεταλλουργία. Άλλες χρήσεις του είναι στην κατασκευή διάφορων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων εξαρτημάτων ραδιοφώνων και ηλεκτρικών συσκευών αλλά και στην παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου, στα ηλεκτρόδια μπαταριών και στα νομίσματα. Ακόμη γίνεται χρήση του για την παραγωγή λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και μυκητοκτόνων. Η πληθώρα των βιομηχανικών και εμπορικών χρήσεων του νικελίου αλλά και των ενώσεών αυτού, έχει οδηγήσει σε αύξηση των εκπομπών των ρυπογόνων ουσιών

στα οικοσυστήματα. Παρότι, λοιπόν, το νικέλιο είναι ζωτικής σημασίας για τη λειτουργία πολλών οργανισμών, τα επίπεδα συγκέντρωσης σε ορισμένες περιοχές από ανθρωπογενείς απελευθερώσεις μπορεί να αποβούν ιδιαίτερας τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς (Diagomanolin et al., 2004; Cempel & Nikel, 2006).

Οι πηγές του νικελίου είναι :

- Φυσικές: Ηφαιστειακή δραστηριότητα, πετρώματα, πυρκαγιές δασών, θαλάσσια αεροζόλ.
- Γεωργικές: Χρήση λιπασμάτων
- Βιομηχανικές: Εξορύξεις νικελίου, κατασκευή μπαταριών, επιμεταλλώσεις, παραγωγές κραμάτων νικελίου
- Αστικές: Καύση υδρογονανθράκων, χρήση μπαταριών και στα υγρά απόβλητα (Harasim et al. 2015; Iyaka, 2011; Φραγκούλης, 2015; Chauhan et al, 2008)

Ο **Ψευδάργυρος (Zn)** είναι ένα λευκό σχετικά μαλακό μέταλλο με ατομικό βάρος 65.38, ατομικό αριθμό 30 και με βάση την πυκνότητά του ($7,13 \text{ g/cm}^3$) κατατάσσεται στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Έχει σημείο τήξης στους (420°C) και είναι δισθενής σε όλες τις ενώσεις του. Ο ψευδάργυρος είναι κατανεμημένος αρκετά ομοιόμορφα σε μαγματικά πετρώματα, ενώ συχνά είναι συγκεντρωμένος σε αργιλικά ιζήματα (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Αποτελεί συστατικό πολλών ειδών οικιακής χρήσης καθώς και άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν γεωργικά λιπάσματα, εντομοκτόνα καθώς συναντάται και στην εκτύπωση και το στέγνωμα των υφασμάτων. Χρησιμοποιείται ως μία προστατευτική κάλυψη για τον σίδηρο και τον χάλυβα, ως προστατευτικό επίχρισμα σε μία σειρά μετάλλων για την πρόληψη της διάβρωσης και στα κράματα όπως του ορείχαλκου και του χαλκού. Τα γαλβανισμένα μέταλλα έχουν εφαρμογή στην οικοδομή, στις μεταφορές και στις βιομηχανικές κατασκευές (Adriano, 2001).

Οι πηγές του ψευδαργύρου είναι :

- Φυσικές: Ηφαιστειακή δραστηριότητα, πετρώματα, πυρκαγιές δασών, θαλάσσια αεροζόλ.
- Γεωργικές: Λιπάσματα, φυσικό στοιχείο χώματος.
- Βιομηχανικές: εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων (προστατευτικό επίχρισμα μετάλλων για πρόληψη διάβρωσης).
- Αστικές: Αστικά απόβλητα, αντηλιακά, κρέμες, καλλυντικά και αλοιφές (Adriano, 2001, Καλλιάνου, 2007, International Zinc Association, 2014, Lindsay, 1972, Kropschof et al., 2011, Ναύτιλοι της HELMEPA, 2018).

2.1.2. Οι επιπτώσεις των Cd, Ni και Zn στην υγεία

Λόγω της εγγενούς ή επιλεκτικής τοξικότητάς τους ορισμένα βαρέα μέταλλα, συγκεκριμένα το κάδμιο, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος αποτελούν κίνδυνο ιδιαίτερα όσο αφορά το περιβάλλον και κατ' επέκταση την υγεία μας. Δεδομένου ότι τα βαρέα μέταλλα δεν αποικοδομούνται, συσσωρεύονται στο έδαφος και στο νερό με αποτέλεσμα να περνούν

στην τροφική αλυσίδα. Από αρχαιοτάτων χρόνων, οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι γιατροί είχαν καταγράψει τα συμπτώματα των ανθρώπων που είχαν εκτεθεί σε αυτά μιας και αποθηκεύονται στο λιπώδη ιστό. Μερικές από αυτές τις παθήσεις για τις οποίες ενοχοποιούνται είναι οι διάφορες μορφές καρκίνου καθώς και για συστηματικές βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο καρδιαγγειακό και γαστρεντερικό σύστημα, στους πνεύμονες, στα νεφρά, στο συκώτι, στους ενδοκρινείς αδένες καθώς και στο πάγκρεας (Tchounwou et al., 2014, Jaishankar et al., 2014).

Νικέλιο

Η βραχυπρόθεσμη έκθεση του νικελίου (Ni) προκαλεί αλλεργικές αντιδράσεις σε μερικά άτομα, τόσο με άγγιγμα όσο και από κατάποση. Η εισχώρηση του νικελίου κατά την εισπνοή είναι πολύ πιθανό να προκαλέσει ασμία ιγμορίτιδα και ρινίτιδα. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, δεν υπάρχουν σήμερα ανώτατα όρια για το νικέλιο στα τρόφιμα. Το νικέλιο στο πόσιμο νερό δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20 μικρογραμμάρια ανά λίτρο ενώ ύστερα από έκθεση του ευρωπαϊκού οργανισμού τροφίμων (EFSA) καθόρισε ένα ασφαλές επίπεδο, γνωστό ως ανεκτή ημερήσια πρόσληψη (TDI), 2,8 μικρογραμμάτων ανά κιλό σωματικού βάρους (ATSDR, 2012, ICdA, 2018).

Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι βασικό συστατικό σε πρωτεΐνες και σε περισσότερα από 300 ένζυμα ο οποίος απαντάται στα οστρακοειδή, στα όσπρια, στα φασόλια, στους ξηρούς καρπούς, στα δημητριακά ολικής αλέσεως και στο σουσάμι. Έχει κύριο ρόλο στην ανθρώπινη υγεία όμως η υπερβολική απορρόφηση του έχει αρνητικά αποτελέσματα. Η τοξική του δράση στην καρδιά και στο αίμα μπορεί να οδηγήσει σε αιμολυτική αναιμία (Plum et al., 2010).

Κάδμιο

Απειλή για το ανθρώπινο είδος αποτελεί και το κάδμιο (Cd) μιας και σε τοξικές συγκεντρώσεις είναι πολύ πιθανό να προκαλέσει νεφρικές παθήσεις, ηπατικές βλάβες, υπογονιμότητα στους άνδρες ή ακόμη και καρκινογένεση. Η πρόσληψη του για μεγάλο χρονικό διάστημα διάμεσου του αναπνευστικού συστήματος μπορεί να φθείρει ή ακόμα και να καταστρέψει τους πνεύμονες και στη χειρότερη περίπτωση να προκαλέσει μέχρι και θάνατο. Μεγαλύτερο κίνδυνο αντιμετωπίζουν όσοι εργάζονται ή ζουν κοντά σε βιομηχανικές περιοχές οι οποίες ελευθερώνουν κάδμιο στον αέρα. Το κάδμιο και οι ενώσεις του έχουν γνωστοποιηθεί ακόμα, ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο από πολλές έρευνες (ATSDR, 2012).

2.1.3. Οι επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στα φυτά

Κατά τη διάρκεια του βιολογικού τους κύκλου τα φυτά εκτίθενται πολλές φορές σε αντίξοες συνθήκες οι οποίες επηρεάζουν δυσμενώς τόσο την ανάπτυξη, όσο και την ίδια τους την επιβίωση. Κάθε φυτικός οργανισμός έχει προσαρμοστεί μέσω της εξέλιξης να αναπτύσσεται χωρίς προβλήματα μέσα σε καθορισμένα όρια συνθηκών του

περιβάλλοντος, επομένως, εάν παραβιαστούν τα βέλτιστα αυτά όρια, ο φυτικός οργανισμός θα επιβαρυνθεί και θα εμφανίσει τα πρώτα συμπτώματα καταπόνησης. Όπως είναι γνωστό τα φυτά χρειάζονται για την ομαλή αύξηση και ανάπτυξη τους ένα αριθμό θρεπτικών συστατικών ανάμεσα στα οποία και ορισμένα βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός, το κοβάλτιο και ο ψευδάργυρος, σε ελάχιστες ποσότητες (ίχνη), ως δομικά συστατικά πρωτεϊνών και ενζύμων και ως συνένζυμα. Παρόλα αυτά, σε περίσσεια τα ιχνοστοιχεία αυτά αλλά και άλλα βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος και το αρσενικό, τα οποία δεν είναι απαραίτητα για τα φυτά, είναι εξαιρετικά τοξικά. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων σε τοξικά επίπεδα στο έδαφος, έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την επιβράδυνση της ανάπτυξης των ευαίσθητων φυτικών ειδών, η οποία αποτελεί το πλέον ορατό αποτέλεσμα μιας σειράς επιπτώσεων στις μεταβολικές λειτουργίες όπως (Μανουσάκη, 2008, Γαλάτης και λοιποί, 2003, Καραμπουρνιώτης, 2003, Τσέκος, 2004):

- Δυσλειτουργίες στην είσοδο και έξοδο ιόντων όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- και K^+ μέσω των μεμβρανών.
- Παρεμπόδιση της λειτουργίας της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων τόσο στην αναπνοή, όσο και στη φωτοσύνθεση.
- Μη αντιστρεπτή παρεμπόδιση της δραστηριότητας ενζύμων κλειδιών. Η αποδραστηριοποίηση των ενζυμικών μορίων οφείλεται στη δέσμευση των ιόντων των βαρέων μετάλλων κυρίως σε θέσεις οι οποίες διαθέτουν σουλφυδρυλομάδες.
- Σημαντική πτώση της παραγωγής ενέργειας.

2.1.3.1. Επίδραση του καδμίου (Cd) στο μεταβολισμό των φυτών

Σε περιοχές ρυπασμένες, τα φυτά εφοδιάζονται κάδμιο από το έδαφος και από τον αέρα, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις από το ύδωρ που χρησιμοποιείται για την άρδευση των καλλιεργειών (McRaughlin et al 1990). Οι Cunningham et al. (1975) , συμπεραίνουν ότι το σημαντικότερο τοξικό σύμπτωμα το οποίο μπορεί να εμφανιστεί στα φυτά είναι η αναστολή της σύνθεσης της ανθοκυανίνης και της χλωροφύλλης. Η ποσότητα της χλωροφύλλης που σχηματίζεται βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του καδμίου που βρίσκεται στους φυτικούς ιστούς και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την υψηλότερη κριτική συγκέντρωση του καδμίου στα φυτά (Burton et al. 1986). Τα συμπτώματα που εμφανίζονται στα φυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, είναι καθυστέρηση της ανάπτυξης, καταστροφή των ριζών, χλώρωση των φύλλων και δημιουργία κόκκινων - καφέ χρωματισμών στα άκρα των φύλλων. Η τοξική δράση του καδμίου στα φυτά οδηγεί σε παρεμπόδιση του μεταβολισμού των θρεπτικών στοιχείων, παρεμποδίζει τη φωτοσύνθεση την αναπνοή και μειώνεται η διαπερατότητα της κυτταροπλασματικής μεμβράνης (Καλλιγέρη, 2006).

2.1.3.2. Επίδραση του νικελίου (Ni) στο μεταβολισμό των φυτών

Το νικέλιο βρίσκεται στα περισσότερα φυτά σε ένα φυσιολογικό εύρος 0,01-5 mg/kg ξηρού βάρους. Η περιεκτικότητα του νικελίου στα φυτά εξαρτάται από α) τη διαθεσιμότητά του

στο έδαφος, β) το είδος του φυτού, γ) το μέρος του φυτού και δ) την εποχή. Σε εδάφη όπου η συγκέντρωση του νικελίου είναι υψηλή, ορισμένα φυτά λειτουργούν ως υπερσυσσωρευτές, με αποτέλεσμα να συσσωρεύουν νικέλιο σε ποσοστό μέχρι 1-5% του ξηρού τους βάρους. Επιπλέον, διαφορετικά είδη φυτών που καλλιεργούνται σε εδάφη διαφορετικής συγκέντρωσης νικελίου, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητά τους σε νικέλιο. Κατά την περίοδο της βλαστικής ανάπτυξης, τα φύλλα του βλαστού παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νικέλιο, ενώ κατά την περίοδο της συγκομιδής, οι σπόροι είναι αυτοί που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Στα φύλλα των δέντρων παρατηρείται επίσης και εποχιακή διακύμανση του περιεχόμενου νικελίου, το οποίο αρχικά αυξάνεται κατά τη διάρκεια της σεζόν, ακολουθεί μια μείωση, ενώ κατά τη διάρκεια της γήρανσης μειώνεται σημαντικά (Καραμπουρνιώτης, 2003, Φλεμοτόμου Ε., 2011).

Σε υψηλές συγκεντρώσεις, το νικέλιο προκαλεί χλώρωση στα φύλλα πολλών ειδών, καθώς επίσης χρωμοσωμικές ανωμαλίες και τοξικές επιδράσεις στους πυρηνίσκους. Επίσης, μπορεί να αυξήσει τη δράση της υπεροξειδάσης και να ενισχύσει τη συγκέντρωση οργανικών οξέων στους ιστούς. Το νικέλιο συνήθως απορροφάται στην ιονική του μορφή, αλλά μετατρέπεται σε χηλική από οργανικούς μεταφορείς. Ρυθμίζει το μεταβολισμό των μετάλλων, την ενζυμική δραστηριότητα και διάφορες άλλες μεταβολικές διεργασίες στα φυτά. Επίσης, προκαλεί μιτωτικές διαταραχές στις άκρες των ριζών ορισμένων φυτών. Από την άλλη πλευρά, το νικέλιο αυξάνει την απόδοση ορισμένων καλλιεργειών, με την προϋπόθεση βέβαια ότι τα επίπεδά του δεν είναι τοξικά. Υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου μπορεί να προκαλέσουν χλώρωση και νέκρωση στα φυτά και πολλές άλλες ανωμαλίες στην ανάπτυξη και την ανατομία (Φλεμοτόμου Ε., 2011).

2.1.3.3. Επίδραση του ψευδαργύρου (Zn) στο μεταβολισμό των φυτών

Ο ψευδάργυρος απορροφάται από τα φυτά σε μικρές ποσότητες, υπό τη μορφή του δισθενούς ιόντος Zn. Επίσης είναι δυνατόν να προσληφθεί και από το φύλλωμα, υπό μορφή ορισμένων οργανικών συμπλοκών. Ο ρόλος του σχετίζεται με το σχηματισμό ορισμένων ορμονών για την αύξηση των φυτών και τις αναπαραγωγικές τους λειτουργίες, καθώς επίσης και με τα συστήματα των ενζύμων των φυτών. Ο ψευδάργυρος συγκεντρώνεται στις ζώνες αύξησης και έντονης ενζυματικής δραστηριότητας. Είναι συστατικό ορισμένων ενζύμων και διαδραματίζει ρόλο στη σύνθεση της χλωροφύλλης. Ευνοεί την αύξηση της περιεκτικότητας σε τρυπτοφάνη, πρόδρομο αμινοξυ της αυξίνης, συνεπώς επηρεάζει θετικά την παρουσία της αυξίνης στο φυτό. Η κινητικότητα του Zn στο φυτό είναι καλύτερη των άλλων ιχνοστοιχείων. Ο ψευδάργυρος παίζει σπουδαίο ρόλο στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Βασικές λειτουργίες του Zn σχετίζονται με το μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών, των αυξινών και του RNA (Καλλιγέρη, 2006).

Τα κυριότερα συμπτώματα τοξικότητας των φυτών από τον ψευδάργυρο είναι τα χλωρωτικά, κυρίως στα νεαρά φύλλα και προβλήματα στην ανάπτυξη των φυτών. Ο ψευδάργυρος θεωρείται ένα από τα λιγότερο φυτοτοξικά βαρέα μέταλλα. Το όριο

φυτοτοξικότητας καθορίζεται από το είδος του φυτού και το γενότυπο του. (Macnicol και Beckett, 1985)

2.2. Βαρέα μέταλλα στα αστικά λύματα

2.2.1. Ορισμός υγρών αποβλήτων

Ως υγρό απόβλητο χαρακτηρίζεται το νερό, το οποίο λόγω της χρήσης του μέσω του ανθρώπου και των δραστηριοτήτων του υπέστη μια αλλαγή των φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων. Έτσι είναι αδύνατο πλέον να χρησιμοποιηθεί όπως είναι για τον ίδιο σκοπό γιατί η χρήση του εμπεριέχει κινδύνους. Επομένως, το νερό των υγρών αποβλήτων έχει χάσει την ικανότητα της προηγούμενης αξιοποίησης του και είναι πλέον ένα υποβαθμισμένο υλικό (Τσουνίδης 2005).

Η παραγωγή των υγρών λυμάτων μπορεί να γίνει μέσω δύο δραστηριοτήτων, των λειτουργικών και των παραγωγικών όπου προκύπτουν τα αστικά λύματα και τα βιομηχανικά (Ροδιτάκης, 2018).

1. Τα **αστικά λύματα** παράγονται από τις λειτουργικές δραστηριότητες είναι για την ανάγκη εξυπηρέτησης οικιστικών περιοχών, προσωπικού ιδρυμάτων και άλλων επιχειρήσεων (μαγειρεία, πλυντήρια, λουτρά, αποχωρητήρια, κ.λ.π.)
2. Ενώ τα **βιομηχανικά λύματα** παράγονται από τις παραγωγικές δραστηριότητες από βιομηχανικές εγκαταστάσεις εκτός των υγρών αποβλήτων των χώρων εξυπηρέτησης του προσωπικού που συνιστούν αστικά λύματα.

Σε αυτά μπορούν να συμπεριληφθούν και τα όμβρια ύδατα που αναμιγνύονται με υγρές απορροές ή ρύπους που μεταφέρονται σε υγρή φάση.

Επίσης, τα αστικά λύματα συνιστούν ένα θολό υγρό με ποσοστό 99,9% κυρίως νερό, καθώς και σύμπλοκα προϊόντα (αιωρούμενα οργανικά και ανόργανα), στερεά σωματίδια, μικροοργανισμούς και διαλυμένα συστατικά. Ωστόσο, τόσο το χρώμα τους όσο η δυσάρεστη οσμή τους, σε μεγάλο ποσοστό, προκαλείται εξαιτίας της αναερόβιας διάσπασης που υφίσταται το οργανικό υλικό από τα βακτήρια. Στα οργανικά υλικά των λυμάτων περιλαμβάνονται τα κόπρανα, τα υπολείμματα χαρτιού, των τροφών, τα ούρα, τα σαπούνια, τα απορρυπαντικά, τα λίπη, τα έλαια, κ.α. Στην κατηγορία των ανόργανων συστατικών ανήκουν η άμμος, η άργιλος, η αμμωνία, όπως επίσης τα νιτρικά, τα φωσφορικά και πάσης φύσεως άλατα (Βλυσίδης, 2006).

2.2.2. Παράμετροι και χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Τα υγρά αστικά απόβλητα χαρακτηρίζονται από τους όρους της φυσικής, της βιολογικής και της χημικής τους σύστασης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η θερμοκρασία των λυμάτων, που αποτελεί φυσική ιδιότητα και επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα αλλά και την απελευθέρωση αερίων στο απόβλητο (Βαγενάς, 2003).

Πίνακας 2.1. : Παράμετροι υγρών αποβλήτων

Κατηγορία	Παράμετρος
Φυσικά	Πυκνότητα
	Οσμή
	Χρώμα
	Ολική περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά
	Θερμοκρασία
Χημικά	Υδατάνθρακες
	Πρωτεΐνες
	Ιχνοστοιχεία
	Βαρέα μέταλλα
	Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών (BOD ₅)
	Λίπη και έλαια
	Οργανικά συστατικά (N και P)
	Ολικός Οργανικός άνθρακας
	Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)
Βιολογικά	Βακτήρια
	Πρωτόζωα
	Ιοί
	Μύκητες
	Κολοβακτηρίδια

2.2.3. Αναγκαιότητα επεξεργασίας

Από την στιγμή που σχηματίστηκαν οι πρώτοι οικισμοί στην αρχαιότητα έγινε αντιληπτή η αναγκαιότητα επεξεργασίας των αστικών λυμάτων λόγω των ασθενειών που προκαλούνται από τα κόπρανα. Στην συνέχεια, με την μεγέθυνση των πόλεων, κατασκευάστηκαν τα πρώτα δίκτυα υπονόμων με σκοπό να μεταφέρουν τα λύματα μακριά από το περιβάλλον των πόλεων, με αποδέκτες ποτάμια, λίμνες και τη θάλασσα. Προκειμένου λοιπόν να προστατευθεί η δημόσια υγεία, το πολύτιμο πόσιμο νερό και το περιβάλλον, άρχισε η διαδικασία επεξεργασίας των λυμάτων πριν την τελική τους διάθεση, η οποία σήμερα αποτελεί ένα από τα κρίσιμότερα πεδία άσκησης περιβαλλοντικής πολιτικής (Μαστρανδρέου, 2018).

Η εκτενής χρήση των βαρέων μετάλλων σε διαφορετικές δραστηριότητες συνεπάγεται την παρουσία των μετάλλων σε σημαντικές συγκεντρώσεις στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων ή στο υδάτινο περιβάλλον με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα (Κάτσου, 2011).

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προέλθουν από τα αστικά, βιομηχανικά ή τα αγροτικά λύματα (Σωτηρόπουλος, 2011; Μωραΐτη, 2011):

- **Αστικής προέλευσης**

Οικιακά λύματα και απόβλητα, διαβρώσεις των υδροσωλήνων και καταναλωτικά προϊόντα, φαρμακευτικές ουσίες, αστικά νοσοκομειακά απόβλητα, αγωγοί νερού, απορρίμματα οδοντιατρικών και διάφορες διαδικασίες καύσης και απορροές των δρόμων

- **Βιομηχανικής προέλευσης**

Σταθεροποιητές, κατεργασία μετάλλων, βιομηχανία χρωμάτων, τυπογραφικές δραστηριότητες

- **Αγροτικής προέλευσης**

Φωσφορικά λιπάσματα

Ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το χρώμιο και το κάδμιο αποτελούν συνήθη βαρέα μέταλλα που συναντώνται στις εκροές διαφόρων βιομηχανικών αλλά και αστικών δραστηριοτήτων. Δύο από τα πιο τοξικά μέταλλα αποτελούν το κάδμιο και ο χαλκός αφού αντιδρούν με τα μικροβιακά ένζυμα, αναστέλλοντας ή επιβραδύνοντας το μεταβολισμό τους, γι' αυτό και σε υψηλές συγκεντρώσεις πρέπει να απομακρύνονται από τα απόβλητα.

2.2.4. Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα αποδεκτά όρια ρύπανσης

Η Διαχείριση των αστικών λυμάτων καθορίζεται από την οδηγία 91/271/ΕΟΚ « για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων ». Ο κύριος στόχος της Οδηγίας είναι η προστασία της δημόσιας υγείας και του υδάτινου περιβάλλοντος από τις αρνητικές επιπτώσεις που προκαλεί η απόρριψη ανεπεξέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων και των παραπροϊόντων τους (λάσπη), καθώς και υγρών αποβλήτων από ορισμένες βιομηχανίες τροφίμων. Η εν λόγω οδηγία καθορίζει (ΥΠΕΚΑ 2012, Μαστρανδρεου 2018) :

- Τις ελάχιστες υποδομές δικτύων αποχέτευσης και Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων που πρέπει να διαθέτουν οι πόλεις και οι οικισμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης, σύμφωνα με τον ισοδύναμο πληθυσμό και σε σχέση με τον αποδέκτη των επεξεργασμένων λυμάτων.
- Τους υδάτινους αποδέκτες σε τρεις κατηγορίες, κανονικούς, ευαίσθητους και λιγότερο ευαίσθητους
- Συγκεκριμένες τιμές/όρια για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά (BOD₅, COD, TSS, P, N) των επεξεργασμένων λυμάτων που πρέπει να τηρούνται στην εκροή των ΕΕΛ ανάλογα με τον αποδέκτη, καθώς και συχνότητα δειγματοληψίας.

Η σύγκριση της πιο πάνω Οδηγίας με την παλαιότερη Κοινοτική Οδηγία (80/778/ΕΟΚ) είναι ενδεικτική των αυξανόμενων περιβαλλοντικών απαιτήσεων σε συνάρτηση και με την πληρέστερη κατανόηση των πιθανών επιπτώσεων των χημικών ουσιών στην ανθρώπινη υγεία. Για παράδειγμα οι μέγιστες τιμές για το μόλυβδο και το αρσενικό μειώθηκαν από 50

μg/l σε 10 μg/l. Επί πλέον στην Οδηγία του 1998 περιλαμβάνονται για πρώτη φορά βιομηχανικοί ρύποι όπως π.χ. οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (Daniel, 1993, US EPA, 2002, ΥΠΕΧΩΔΕ, 1995)

2.2.5. Οι υποχρεώσεις των κρατών μελών

Η κυριότερη είναι η εγκατάσταση δικτύων συλλογής και σταθμών επεξεργασίας λυμάτων σε οικισμούς με λιγότερο από 2.000 ι.π. Ακόμη, τα κράτη μέλη υποχρεώνονται να εκτελούν την βιολογική δευτεροβάθμια επεξεργασία τους σε κανονικές περιοχές ενώ θα έχουν ήδη προσδιορίσει από πριν ποιες είναι οι ευαίσθητες και κανονικές περιοχές. Τέλος, απαραίτητη είναι η παρακολούθηση της ποιότητας του επεξεργασμένου νερού και η έκδοση αδειών και κανονισμών για την απόρριψη του επεξεργασμένου νερού και λάσπης (Στυλιανού, 2008).

2.2.6. Τα βαρέα μέταλλα στα αστικά λύματα του Ελληνικού χώρου

Πολλές είναι οι περιοχές στην Ελλάδα οι οποίες είναι επιβαρυνμένες με βαρέα μέταλλα. Για παράδειγμα το Λαύριο, ο Ωρωπός, τα Οινόφυτα, η Πτολεμαΐδα, το Αλιβέρι, η Μεγαλόπολη, ο ποταμός Ασωπός και η λίμνη Κορώνεια αποτελούν επιβαρυνμένες με κάδμιο περιοχές. Από τα βαρέα μέταλλα δεν είναι μόνο το κάδμιο που έχει καταγραφεί στον Ελλαδικό χώρο σε περιπτώσεις ρύπανσης. Συγκέντρωση νικελίου έχει εντοπιστεί σε εδάφη και υπόγειους υδροφορείς, όπως στις περιοχές της Καλαμάτας, της Πάτρας, στα πόσιμα ύδατα Ορεστιάδας, Νοτίου Βύσσας και Άρδα, του Λαυρίου, του Ωρωπού, των Οινοφύτων, ο ποταμός Πηνειός και σε όλα τα λιμναία συστήματα της Βόρειας Ελλάδας. Ακόμη, οι συγκεντρώσεις ψευδάργυρου υπερβαίνουν κατά πολύ τα όρια σε στον Ωρωπό, Οινόφυτα και στον κόλπο της Ελευσίνας κοντά στα δύο ναυπηγεία.

Πίνακας 2.2. Όρια συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε υδάτινο περιβάλλον (EPA, 2017)

Στοιχεία	Όριο ΚΠΚ (μg/l)	Τιμή αναφοράς (μg/l)
Κάδμιο	1	0,1
Μόλυβδος	10	0,5
Ψευδάργυρος	100	1
Χαλκός	10	0,5

Πίνακας 2.3. Ανώτατες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (Δασενάκης, 2015, Ayers and Westcot, 1985, NAS, 1972)

Στοιχεία	Προτεινόμενες μέγιστες συγκεντρώσεις (mg/l)
----------	---

Κάδμιο	0,010
Μόλυβδος	5,00
Νικέλιο	0,20
Ψευδάργυρος	2,0
Χαλκός	0,20

Πίνακας 2.4. Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις μετάλλων (Νταράκας, 2010)

Στοιχεία	Όρια πόσιμου νερού (mg/l)
Κάδμιο	0,003
Μόλυβδος	0,01
Νικέλιο	0,02
Ψευδάργυρος	3,0
Χαλκός	2,0

2.2.7. Τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα αστικά λύματα

Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Για να πραγματοποιηθεί η πρωτοβάθμια επεξεργασία χρησιμοποιούνται μηχανικές και υδραυλικές μέθοδοι έτσι ώστε να αφαιρεθούν τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια από τα εισερχόμενα απόβλητα. Η συγκεκριμένη μέθοδος επεξεργασίας περιλαμβάνει μια διαδικασία εσχάρωσης για την απομάκρυνση των ογκωδών αντικειμένων. Χρησιμοποιούνται επίσης διαδικασίες για την απομάκρυνση της άμμου και μερικών από τα μεγαλύτερα κομμάτια οργανικής ύλης όπου με τη βοήθεια των εξαμμητών κατακάθεται η άμμος, ενώ η οργανική ύλη μένει αιωρούμενη. Με τη βοήθεια κροκιδωμάτων μπορούν να συσσωματωθούν τα μικρά σωματίδια ύλης σε μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία στη συνέχεια θα αφαιρεθούν με καθίζηση στη δεξαμενή. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία μπορεί να απομακρύνει το 30-40% του εισερχόμενου BOD και το 60-75% των εισερχόμενων αιωρούμενων στερεών, όταν δουλεύει αποδοτικά (Wilson, 1981).

Διεργασίες πρωτογενούς επεξεργασίας (Βλυσίδης, 2006) :

1. Εξουδετέρωση αποβλήτων, περιλαμβάνει τεχνικές ταχείας ανάμιξης με οξύ ή βάση
2. Κροκίδωση κολλοειδών, περιλαμβάνει τεχνικές ταχείας ανάμιξης με κροκιδωτικά και εξουδετερώνονται τα ηλεκτροστατικά φορτία των κολλοειδών σωματιδίων.
3. Συσσωμάτωση κροκιδωμένων κολλοειδών, περιλαμβάνει τεχνικές ιξώδους ανάμιξης με πολυηλεκτρολύτες όπως διατάξεις μηχανικής ανάδευσης, διατάξεις εξαναγκασμένης ροής και διατάξεις αγωγών ροής.
4. Απομάκρυνση κροκιδωμάτων με τεχνικές επίπλευσης με DAF δηλαδή επίπλευση με διαλυμένο αέρα και παρεμποδισμένη καθίζηση

Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Έχει ως στόχο την απομάκρυνση BOD σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι επιτυγχάνεται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Βασίζεται στην ικανότητα των μικροοργανισμών να μετατρέπουν τις οργανικές ενώσεις των υγρών αποβλήτων σε ανόργανες και σταθερότερες, απλούστερες ενώσεις (Υψηλάντη, 2012).

Διεργασίες δευτερογενούς επεξεργασίας (Νικολάου, 2005) :

1. Βιολογικά φίλτρα τα οποία μαζί με την ενεργός ιλύς αποτελούν το επόμενο στάδιο μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ενώ οι λίμνες επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς πρωτοβάθμια επεξεργασία, δίνοντας εκροή ισοδύναμης ποιότητας. Τα βιολογικά φίλτρα είναι διατάξεις που αποτελούνται από χοντρό χαλίκι ή άλλο υλικό στην επιφάνεια του οποίου αναπτύσσονται μικροοργανισμοί. Τα διάκενα μεταξύ των χαλίκιων επιτρέπουν τη δίοδο αέρα, για τη διατήρηση αερόβιων συνθηκών. Τα χαλίκια καλύπτονται από βιολογικό «φιλμ», που προσροφά και καταναλώνει τις οργανικές ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα.
2. Η ενεργός ιλύς αποτελείται από μία δεξαμενή αερισμού, η οποία τροφοδοτείται με την εκροή της πρωτοβάθμιας δεξαμενής καθίζησης, με αέρα και με ανακυκλοφορία βιομάζας από τη δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης. Η δεξαμενή αερισμού τροφοδοτείται με αέρα για τη διατήρηση αερόβιων συνθηκών κατά τη βιοαποδόμηση και πραγματοποιείται ανάδευση του «μικτού υγρού» για 6-8 ώρες πριν οδηγηθεί στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης.
3. Λίμνες επεξεργασίας είναι δεξαμενές μεγάλης επιφάνειας, βάθους 1-2 μέτρων, όπου τα υγρά απόβλητα αποδομούνται από μικροοργανισμούς. Οι συνθήκες είναι παρόμοιες με εκείνες στις ευτροφικές λίμνες. Οι λίμνες επεξεργασίας περιλαμβάνουν τις λίμνες αερισμού: αερόβιες ή αερόβιες/αναερόβιες και τις λίμνες σταθεροποίησης: αερόβιες, αερόβιες/αναερόβιες, αναερόβιες.

Τριτοβάθμια επεξεργασία

Το τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι ο χημικός καθαρισμός, που μπορεί να περιλαμβάνει πολλά επιμέρους στάδια με κύριο στάδιο την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την απομάκρυνση των μετάλλων από ένα υδάτινο περιβάλλον είναι οι εξής (Μαλλιάρος, 2000) :

- Προσρόφηση
- Ιοντοεναλλαγή
- Διαχωρισμός μεμβρανών
- Χημική κατακρήμνιση

Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία κατά την οποία μία ουσία αυξάνει τη συγκέντρωσή της σε μία διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι συνδυασμοί αυτών των φάσεων μπορεί να είναι

υγρού με υγρού, υγρού και στερεού, αερίου και υγρού ή αερίου και στερεού. Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρυπαντές τόσο από την αέρια, όσο και από την υγρή φάση. Ο πιο διαδεδομένος προσροφητής είναι ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση της οσμής, της γεύσης και του χρώματος τα οποία προκαλούνται από ίχνη ρυπαντών (Noll, 1992).

Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή είναι μια φυσικοχημική διεργασία που βασίζεται στην μεταθετική χημική αντίδραση μεταξύ ενός ιόντος μετάλλου προς απομάκρυνση και ενός κατιόντος σε στερεή φάση με το οποίο διάλυμα έρχεται σε επαφή. Η ιοντοεναλλαγή στην πράξη τελείται πάντοτε σε κλίνες με την ρητίνη ως πληρωτικό υλικό, ώστε να έχουμε συνεχώς επαφή της ρητίνης με πυκνό διάλυμα του προς απομάκρυνση μετάλλου (Κούτσικου, 2010).

Διαχωρισμός μεμβρανών

Ο διαχωρισμός μεμβρανών βασίζεται σε μια διεργασία φυσικού διαχωρισμού λόγω διαφοράς μεγέθους των ιόντων ή των μορίων μέσω μιας εκλεκτικής πορώδους ημιπερατής μεμβράνης. Ακόμη, στηρίζεται στην αλλαγή κατάστασης οξείδωσης των μετάλλων, με παράλληλη αλλαγή των ιδιοτήτων τους μεταξύ των οποίων είναι και η τοξικότητα (Γρηγοροπούλου, 2005).

Χημική κατακρήμνιση

Πρόκειται για διεργασία αδιαλυτοποίησης ορισμένων ανεπιθύμητων συστατικών του νερού με σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων, λόγω αλλαγής της διαλυτότητάς τους. Επιτυγχάνεται με τη μεταβολή του pH (αύξηση ή μείωση), την αλλαγή του αριθμού οξείδωσης των στοιχείων που θα μετατραπούν σε ίζημα και την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων (Νταρακάς, 2010).

2.3.ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ

Αν και ο όρος φυτοεξυγίανση είναι σχετικά πρόσφατος μια πρόδρομη εφαρμογή της μεθόδου φαίνεται να είχε γίνει πριν από αρκετούς αιώνες στην Γερμανία στις αρχές του 17ου αιώνα στο πρώτο σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων βασισμένο στη χρήση φυτών. Θεωρείται μια από τις καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας (Innovative treatment technologies) από την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (E.P.A.). (Hartman, 1975, Μανουσάκη, 2008).

Ο όρος Φυτοεξυγίανση αποδίδεται σε μία ομάδα τεχνολογιών οι οποίες χρησιμοποιούν τα φυτά (φυσικά ή και γενετικά τροποποιημένα) και τους σχετιζόμενους με αυτά μικροοργανισμούς, για να απομακρύνουν, μειώσουν, διασπάσουν ή ακινητοποιήσουν τις τοξικές ουσίες με στόχο την αποκατάσταση του εδάφους του νερού ή του αέρα μίας περιοχής σε επίπεδο ώστε να μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί (Salt et al. 1998, Henry 2000, Prasad & Freitas 2003, Gosh & Singh 2005, Peer et al. 2005, Khan 2006, Kirkham 2006, Mench et al. 2010).

Τοξικά βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή όπως τα Cd, Hg, As, Se, απελευθερώνονται συνεχώς στο περιβάλλον με τη μεταλλουργία, τη βιομηχανία και τη γεωργία, θέτοντας σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Αυτό καθιστά αναγκαίο την ανάπτυξη ενός αειφόρου προγράμματος απομάκρυνσης ή/και αποτοξικοποίησής τους. Τα τελευταία χρόνια η έννοια των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας έχει επεκταθεί πέρα από την χρησιμοποίηση τους στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, όπως η χρήση τους στην εξυγίανση αβαθών υδροφορέων με στόχο την ρύπανση που προκαλείται από τα εντομοκτόνα και ανόργανα στοιχεία. Εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση μεγάλης ποικιλίας ρυπαντών, τόσο οργανικών (π.χ. υδρογονάνθρακες πετρελαίου, χλωριωμένοι διαλύτες, μικροβιοκτόνα, PAH's), όσο και ανόργανων (βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή, ραδιενεργά) μετατρέποντάς τους σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις. Παρά το γεγονός ότι στην παρούσα φάση η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης δεν εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα, οι ερευνητές θεωρούν ότι πρόκειται για μια τεχνολογία εξυγίανσης με μεγάλο εύρος εφαρμογής και εξέλιξης (LeDuc and Terry, 2005, Μπλάνας 2013, Γαλανάκη, 2011).

Μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα παρουσιάζει και η δυνατότητα εξυγίανσης της ατμόσφαιρας με τη χρήση φυτών. Τα φύλλα των φυτών καλύπτονται με κηρώδεις ουσίες, στόχος των οποίων είναι η υδατική οικονομία εντός του φυτικού σώματος. Οι ουσίες αυτές ευνοούν την προσρόφηση λιποφιλικών πτητικών οργανικών ουσιών, όπως για παράδειγμα οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Με την διαδικασία αυτή τα φυτά συμβάλουν στον περιορισμό της συγκέντρωσης επικίνδυνων ρυπαντών στην ατμόσφαιρα (Ζαμπετάκης και λοιποί, 2005).

Από τον 17^ο αιώνα μέχρι σήμερα έχει επιτευχθεί αξιόλογη ανάπτυξη στην εφαρμογή διάφορων τεχνικών ακόμα και σε επίπεδο εμπορικής κλίμακας για την δευτερογενή και τριτογενή επεξεργασία αστικών υδατικών αποβλήτων με την χρήση φυτών. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν την χρήση υδρόβιων και υδροχαρών φυτών για την δημιουργία φυσικών συστημάτων επεξεργασίας, όπως και τεχνητών υδροβιότοπων (constructed wetlands) και δεξαμενών σταθεροποίησης. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην αρχή ότι οι ρίζες των φυτών διεισδύουν στον τρισδιάστατο όγκο του μολυσμένου εδάφους και μέσω του αγγειακού συστήματος των φυτών, το υδατικό διάλυμα μεταφέρεται από το έδαφος στην ατμόσφαιρα. Εάν το υδατικό διάλυμα του εδάφους περιέχει και μέταλλα (ή κάποιο άλλο ρύπο) τότε εγγυημένα αυτά θα μεταφερθούν στο φυτό. Η σχετική ροή μάζας στην πρόληψη θρεπτικών συστατικών διαφέρει από φυτό σε φυτό (Ζαμπετάκης και λοιποί, 2005, Μπλάνας, 2013).

Στις μέρες μας η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών με τη χρήση φυτών δεν έχει μελετηθεί επαρκώς τόσο σε εργαστηριακά πειράματα όσο και σε πειράματα πεδίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως σε δύο λόγους (Salt et al., 1998) :

1. Δεν έχουν θεσπιστεί κρίσιμες συγκεντρώσεις τοξικότητας των διαφόρων ρυπαντών για το έδαφος από τους περιβαλλοντικούς οργανισμούς, σε αντίθεση με το νερό.
2. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας που παρουσιάζει το εδαφικό σύστημα και των εξαιρετικά δύσκολων αναλυτικών τεχνικών που απαιτούνται.

2.3.1. Τεχνικές και μορφές φυτοεξυγίανσης

Οι διάφορες τεχνικές της φυτοεξυγίανσης στοχεύουν στην αποδόμηση, την ακινητοποίηση ή την απομάκρυνση (μέσω συσσώρευσης ή διασκόρπισης) του ρύπου. Σκοπός της αποδόμησης και της απομάκρυνσης είναι η συγκέντρωση του ρύπου στο έδαφος ή στο νερό να μειωθεί στα επιτρεπόμενα από το νόμο επίπεδα. Ενώ στόχος της ακινητοποίησης είναι η αδρανοποίηση και η απομόνωση του ρύπου ώστε να αποφευχθεί η μετανάστευσή του από το έδαφος στα υπόγεια ή τα επιφανειακά νερά και στην ατμόσφαιρα (Παπαδημητρίου, 2012, US EPA, 2001, Schwitzguébel, 2001, Pulford and Watson, 2003, Morikawa and Erkin, 2003, Ghosh and Singh, 2005, Khan, 2005, Gardea-Torresdey et al., 2005, Flatham and Lanza, 1998) :

1. Αποδόμηση (για καταστροφή ή μετατροπή οργανικών ρύπων)

- Ριζοαποδόμηση ή Ενισχυμένη βιοαποδόμηση στην ριζόσφαιρα (Rhizodegradation or Enhanced rhizosphere biodegradation)

Η ριζοαποδόμηση αναφέρεται στην διάσπαση οργανικών ρυπαντών στο έδαφος, μέσω μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται στην περιοχή του ριζικού συστήματος, την ριζόσφαιρα. Οι μικροοργανισμοί (μύκητες, βακτήρια) διασπών ή μετασχηματίζουν τις οργανικές ουσίες και τις χρησιμοποιούν ως θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη τους. Τα φυτά συμβάλλουν στην διαδικασία της εξυγίανσης καθώς μέσω των ριζών εκκρίνονται ουσίες και μεταφέρεται οξυγόνο και νερό, που είναι απαραίτητα στοιχεία για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

- Φυτοαποδόμηση (Phytodegradation)

Η φυτοαποδόμηση περιλαμβάνει διεργασίες που οδηγούν στην διάσπαση/αποδόμηση του ρυπαντή. Η διαδικασία της διάσπασης του ρυπαντή δύναται να πραγματοποιηθεί είτε εντός του φυτού, μέσω μεταβολικών διεργασιών, είτε εξωτερικά στην περιοχή της ρίζας μέσω της παραγωγής ενζύμων. Μετά την διάσπαση του ρυπαντή ακολουθεί η ενσωμάτωση του στους φυτικούς ιστούς. Σε κάποιες περιπτώσεις τα τελικά προϊόντα της διάσπασης απελευθερώνονται στο περιβάλλον, γεγονός που εξαρτάται από το είδος του φυτού και του ρυπαντή. Ο μηχανισμός της φυτοαποδόμησης εφαρμόζεται σε ρυπασμένα εδάφη και υπόγεια ή και επιφανειακά ύδατα.

2. Συσσώρευση (για συγκράτηση ή απομάκρυνση κυρίως μεταλλικών αλλά και οργανικών ρύπων)

- Φυτοσυσσώρευση (Phytoextraction or Phytoaccumulation)

Η τεχνική αυτή βρίσκει εφαρμογή σε εδάφη ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα. Τα φυτά προσλαμβάνουν το ρύπο, τον αποθηκεύουν στα υπέργεια τμήματά τους και τα οποία κόβουμε και απομακρύνουμε το ρύπο.

- Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration)

Η ριζοδιήθηση περιλαμβάνει τη ρόφηση στις φυτικές ρίζες ρυπαντών οι οποίοι βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα. Τα φυτά αναπτύσσονται σε θερμοκήπια με τη μέθοδο της υδροπονίας, δηλαδή οι ρίζες τους βρίσκονται εντός υδατικού διαλύματος αντί του εδάφους.

3. Διασκόρπιση (για απομάκρυνση οργανικών και/ή ανόργανων ρύπων στην ατμόσφαιρα)

➤ Φυτοεξάτμιση (Phytovolatilization)

Κατά την διαδικασία της φυτοεξάτμισης, μέταλλα και οργανικές ουσίες προσλαμβάνονται από τα φυτά, μετατρέποντας τα σε πτητικές ουσίες και απελευθερώνοντας τα στην ατμόσφαιρα. Μέσω αυτού του μηχανισμού πραγματοποιείται η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων, χωρίς να απαιτείται η συγκομιδή του φυτικού υλικού.

4. Ακίνητοποίηση (για συγκράτηση οργανικών και/ή ανόργανων ρύπων)

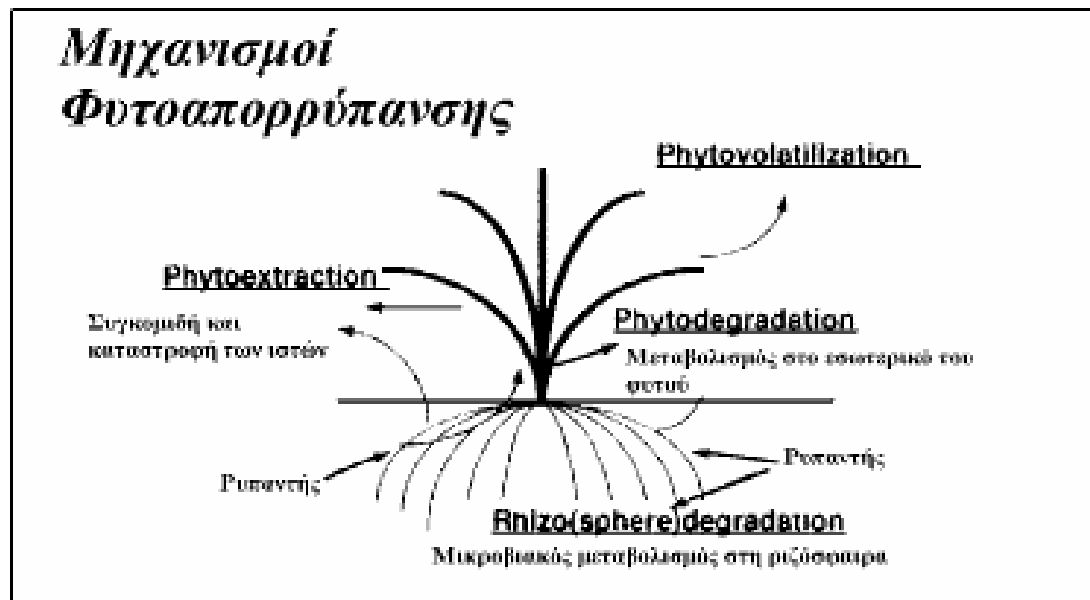
➤ Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilization)

Η φυτοσταθεροποίηση περιλαμβάνει μηχανισμούς συσσώρευσης και κατακρήμνισης των ρυπαντών ώστε να μειωθεί η κινητικότητα τους στο έδαφος. Έτσι δύναται να αποφευχθεί η μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα, η είσοδος τους στην τροφική αλυσίδα ή ακόμη και η διασπορά τους με τον άνεμο. Βασίζεται στην ικανότητα των φυτών να εκκρίνουν ουσίες, μέσω των ριζών τους, οι οποίες ευνοούν μηχανισμούς όπως η *χουμοποίηση* (*humification*), δηλαδή η δέσμευση του ρυπαντή στα χουμικά συστατικά του εδάφους, η *λιγνιτοποίηση* (*lignification*) δηλαδή η δέσμευση στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών και η δέσμευση στα εδαφικά σωματίδια (*soil sequestration*).

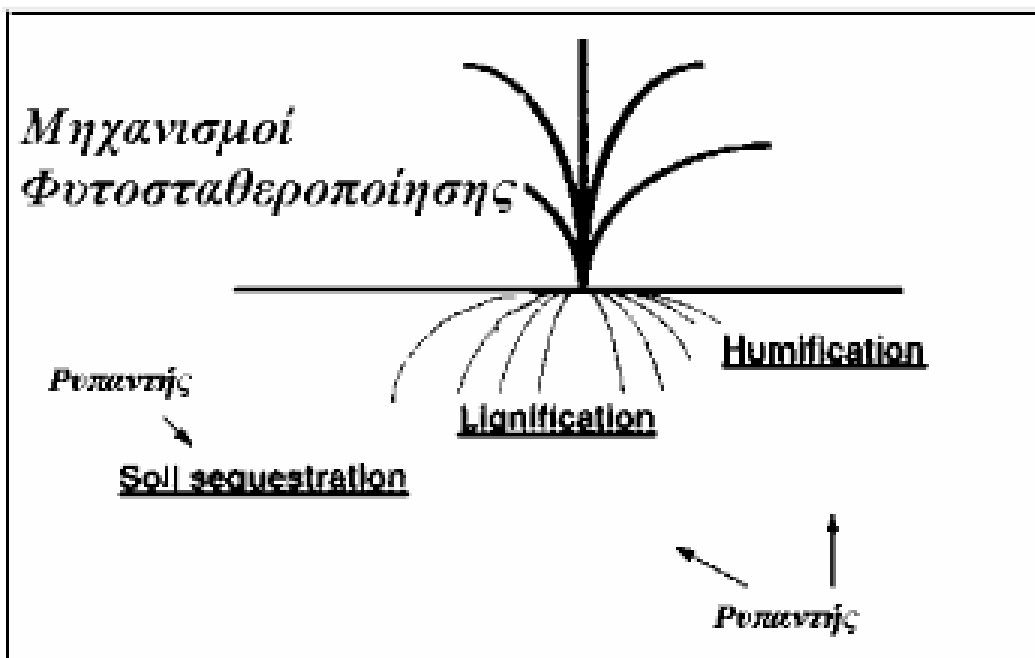
➤ Υδραυλικός έλεγχος (Hydraulic Control)

Απομάκρυνση μεγάλων όγκων νερού από δέντρα και αποτροπή μεταφοράς των ρυπασμένων υδάτων όπως ανόργανα, θρεπτικά, χλωριωμένοι διαλύτες. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας υπόγεια και επιφανειακά νερά.

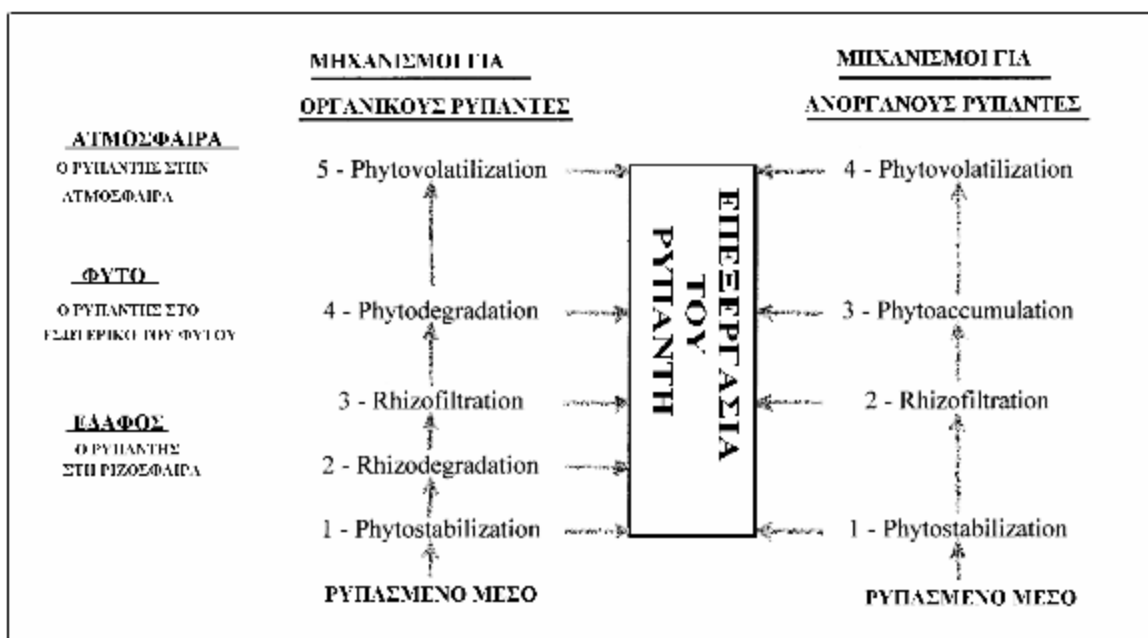
Επιπρόσθετα, αξίζει αναφοράς μια νέα εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης η οποία έχει δει το φως της δημοσιότητας για αποκατάσταση και βελτίωση εδαφών επιβαρυμένων με υψηλές συγκεντρώσεις αλατότητας. Ως γνωστόν, η αλατότητα παρουσιάζεται σε εκτεταμένες περιοχές του πλανήτη η έκταση των οποίων φθάνει το 20% του συνόλου των καλλιεργούμενων εδαφών, ενώ μόνο στην περιοχή της Μεσογείου 80 εκατομμύρια εκτάρια εδάφους είναι επιβαρυμένα με υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων (Μανουσάκη, 2008). Οι περιοχές αυτές εμφανίζουν υψηλή αλατότητα είτε γιατί διαβρέχονται από θαλασσινό νερό, είτε πρόκειται για περιοχές ερημικές στις οποίες συσσωρεύονται άλατα επειδή ο ρυθμός εξάτμισης του νερού είναι κατά πολύ υψηλότερος από το ρυθμό βροχόπτωσης, είτε πρόκειται για γεωργικές εκτάσεις υπερβολικά αρδευόμενες στις οποίες παρατηρείται συσσώρευση ιόντων στο έδαφος λόγω έντονης εξατμισοδιαπνοής (Choukr-Allah, 1997, Qadir et al., 2003, Καραμπουρνιώτης, 2003).



Εικόνα 2.1: Μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διαδικασία της φυτο-απορρύπανσης (Raskin et al., 1998).



Εικόνα 2.2.: Μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διαδικασία της φυτοσταθεροποίησης (Raskin et al., 1998).



Εικόνα 2.3: Μηχανισμοί εξυγίανσης στο σύστημα έδαφος- φυτό-ατμόσφαιρα (Raskin et al., 1998).

Πέραν των παραπάνω τεχνικών η φυτοεξυγίανση βρίσκει εφαρμογή και σε άλλες περιπτώσεις, όπως (US EPA, 2000, Pletsch, 2004, Nagendran et al., 2006). :

1. Τη φυτοκάλυψη (vegetation caps) δηλαδή χρήση φυτών για επικάλυψη του εδάφους σε χώρους ταφής απορριμμάτων
2. Τους τεχνητούς υδροβιότοπους (constructed wetlands), δηλαδή την χρήση φυτών ως μέρος ενός τεχνητού οικοσυστήματος για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικές εκροές απόβλητων
3. Τις παρόχθιες ζώνες (riparian corridors), όπου εφαρμόζεται σε υπόγεια και επιφανειακά νερά για την καταστροφή υδατοδιαλυτών οργανικών και ανόργανων ουσιών
4. Για υδραυλικό έλεγχο (hydraulic control) όπου γίνεται έλεγχος της ροής των υπόγειων υδάτων μέσω της πρόσληψης νερού από τα φυτά

2.3.2. Σχεδιασμός συστημάτων φυτοεξυγίανσης

Βασική προϋπόθεση αποτελεί ο σωστός σχεδιασμός για την αποδοτική απομάκρυνση των ρύπων. Ο σχεδιασμός ποικίλει ανάλογα με το είδος του ρυπαντή, το επιθυμητό επίπεδο μείωσης της συγκέντρωσης του, τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες και το είδος του υπό μελέτη φυτού. Προϋπόθεση για την εφαρμογή της τεχνολογίας φυτοεξυγίανσης είναι η πραγματοποίηση εργαστηριακών ερευνών που έχουν ως στόχο την βεβαίωση της καταλληλότητας των βιολογικών διαδικασιών της φυτοεξυγίανσης στηριζόμενοι (Γκαύρου, 2016) :

1. Στη βιοαποικοδόμηση των ρυπαντών

2. Στο ποσοστό το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας τους στο έδαφος και στο υπόγειο νερό
3. Στον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών για την ανάπτυξη των φυτών

Η τεχνική που χρησιμοποιείται είναι αυτή που διαφέρει τις παραμέτρους παρόλα αυτά είναι πιθανό ορισμένες παράμετροι σχεδιασμού να είναι κοινοί σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης. Οι παράμετροι είναι οι εξής (Guittouney-Philippe et al. 2014, Γκαύρου, 2016, Truu et al. 2015):

- **Προσδιορισμός του επιπέδου της ρύπανσης**
Πρέπει να προσδιοριστεί το επίπεδο της ρύπανσης αυτό σημαίνει πως πρέπει να προσδιοριστεί το είδος και η συγκέντρωση των ρυπαντών, καθώς και το βάθος στο οποίο εκτείνεται η ρύπανση.
- **Επιλογή του φυτικού υλικού**
Καθοριστικό παράγοντα αποτελούν τα φυτά τα οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν έτσι επιλέγονται με βάση τον επιθυμητό μηχανισμό φυτοεξυγίανσης και το είδος του ρυπαντή. Οι επιστήμονες προτείνουν την χρήση μακρόφυτων από τα τοπικά είδη στα μεσογειακά κλίματα, αποφεύγοντας την εισαγωγή νέων γονιδίων και εξωτικών ειδών. Ιδανικότερη επιλογή στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων αποτελούν τα φυτά τα οποία έχουν φυσική ικανότητα πρόσληψης μετάλλων, που παράγουν μεγάλη ποσότητα βιομάζας και περιορίζουν την μεταφορά του μετάλλου στο υπερκείμενο τμήμα του φυτού, διατηρώντας τα σε αυξημένα επίπεδα στις ρίζες.
- **Έλεγχος της δυνατότητας χρησιμοποίησης των επιλεγμένων φυτών (Treatability tests)**
Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται έλεγχος της τοξικότητας των ρυπαντών καθώς και προϊόντων που προκύπτουν από την εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης. 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.
- **Συντήρηση του συστήματος της φυτοεξυγίανσης**
Αποτελεί βασική παράμετρο της αποτελεσματικής λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος. Περιλαμβάνει την άρδευση των φυτών, την προσθήκη κατάλληλων λιπασμάτων για τη γρήγορη ανάπτυξη και την αντιμετώπιση βιολογικών εχθρών των φυτών στις περιπτώσεις όπου απαιτείται.
- **Συγκομιδή του φυτικού υλικού**
Στις βασικές πρακτικές συγκαταλέγεται και ο τρόπος διαχείρισης των φυτών (κοπής / εξαγωγής ή όχι), καθώς μπορεί να επηρεάσουν την ικανότητα συγκράτησης μετάλλων του συστήματος. Όταν τα φυτά συσσωρεύσουν τον ρυπαντή πρέπει να πραγματοποιηθεί η συγκομιδή και η απομάκρυνση τους από την περιοχή. Η περαιτέρω επεξεργασία του φυτικού υλικού εξαρτάται από τη φύση των παραγόμενων παραπροϊόντων καθώς και από τη συγκέντρωσή τους στα φυτικά

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

2.3.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης

Τα συστήματα φυτοεξυγίανσης όπως όλα τα συστήματα παρουσιάζουν διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κατά την εφαρμογή τους (Syranidou et al., 2017, Μανουσάκη, 2008, Σοφιανός, 2016, Christofilopoulos, 2017, Truu et al., 2015, Γκαύρου, 2016).

Πλεονεκτήματα :

- Μικρή παραγωγή δευτερογενών απόβλητων σε αντίθεση με άλλες τεχνολογίες
- Αποτελεί έναν χαμηλού κόστους τρόπο εξυγίανσης
- Είναι φιλική ως προς το περιβάλλον καθώς χρησιμοποιεί τα φυτά και τους σχετικούς μικροοργανισμούς για την αποκατάστασης διαφόρων ρύπων (οργανικών και ανόργανων)
- Εφαρμόζεται επί τόπου (in situ) και δεν είναι αναγκαία μία εκσκαφή ή άντληση. Έτσι δεν διαταράσσεται το φυσικό τοπίο της ρυπασμένης περιοχής
- Επιτυγχάνεται η επιθυμητή συγκέντρωση τοξικών ουσιών σε πολύ μικρούς όγκους
- Έχει μακροχρόνια εφαρμογή
- Διατηρεί και αυξάνει την τοπική βιοποικιλότητα

Μειονεκτήματα :

- Επηρεάζεται από τις κλιματικές και υδρολογικές συνθήκες της περιοχής
- Αργοί ρυθμοί φυτοεξυγίανσης, που απαιτούν συνεχόμενες περιόδους καλλιέργειας των φυτών μέχρι να εξυγιανθεί τελείως το περιβάλλον από τους ρύπους
- Δυνατότητα μετάδοσης τοξικών ουσιών στην τροφική αλυσίδα μετά από πιθανή κατανάλωση των φυτών από τα ζώα
- Είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταφορά ρύπων από το ένα περιβαλλοντικό μέσο στο άλλο (π.χ. από το έδαφος στον αέρα)
- Αυξημένη εναπόθεση μολυσματικών ουσιών στους ιστούς των φυτών, ικανών να μειώσουν την καταλληλότητα των φυτών
- Απαιτεί μεγάλες εκτάσεις γης για την εξυγίανση
- Είναι αποτελεσματική μόνο όταν το βάθος της μόλυνσης δεν ξεπερνά το 1m στο έδαφος και τα 3m στον υδροφόρο ορίζοντα

2.4. ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ

2.4.1. Ο υδροβιότοπος και η λειτουργία του

Υδροβιότοπος ή αλλιώς υγρότοπος είναι κάθε τόπος που καλύπτεται μόνιμα ή εποχικά από ρηχά νερά ή που δεν καλύπτεται ποτέ από νερά αλλά έχει υγρό υπόστρωμα για μεγάλο διάστημα του έτους. Υγρότοποι είναι φυσικές ή τεχνητές περιοχές αποτελούμενες από έλη με ποώδη βλάστηση, από μη αποκλειστικώς ομβροδίαιτα έλη με τυρφώδες υπόστρωμα, από τυρφώδεις γαίες ή από νερό (Αγιουτάντη, 2018).

Μια νέα τεχνολογία επεξεργασίας αστικών λυμάτων, βιομηχανικών υγρών, αποβλήτων ορυχείων, επιφανειακής απορροής και στραγγισμάτων ΧΥΤΑ αποτελούν οι τεχνητοί υδροβιότοποι. Είναι ένα σύστημα που βασίζεται στη χρησιμοποίηση του περιβάλλοντος των φυτών, ζώων αλλά και διάφορων μικροοργανισμών. Η δημιουργία υδροβιότοπου αναφέρεται στην κατασκευή του σε μια περιοχή όπου δεν υπήρχε υδροβιότοπος προηγουμένως. Μπορεί να εντοπιστούν σε περιοχές που βρίσκονται στο επίπεδο της θάλασσας έως περιοχές υψομέτρου 1500 μέτρων και από τροπικές έως αρκτικές περιοχές.

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι, όπως όλα τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας, βασίζονται (σε μικρό ή μεγάλο βαθμό) στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, περιλαμβάνοντας την ηλιακή ακτινοβολία, την κινητική ενέργεια του ανέμου, την ενέργεια του νερού της βροχής, το επιφανειακό νερό, το έδαφος και την αποθήκευση ενδεχόμενης ενέργειας σε βιομάζα στα εδάφη. Τόσο η κατασκευή όσο και η απόδοση των υδροβιότοπων πρέπει να πραγματοποιείται μέσω οικολογικά υγιών τρόπων (Mitsch, 1992, Σοφιανός, 2016, Αγιουτάντη, 2018).

Φυσικοί ή τεχνητοί υδροβιότοποι γλυκού ή αλμυρού νερού έχουν όλοι ένα κοινό χαρακτηριστικό, την συνεχόμενη ή περιοδική παρουσία επιφανειακού ή κοντά στην επιφάνεια νερού. Οι τεχνητοί υδροβιότοποι έχουν όλες τις δυνατότητες των φυσικών υδροβιότοπων, αλλά χωρίς τους περιορισμούς, που αφορούν τη διάθεση εκροών σε φυσικά οικοσυστήματα (Γκαύρου, 2016).

Παρέχουν πολλές σημαντικές λειτουργίες στο περιβάλλον. Οι υδροβιότοποι, κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, μπορούν να βελτιώσουν σε ένα πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα του νερού αλλά και να το αποθηκεύσουν μετά από πλημμύρες, να ανακυκλώσουν διάφορα στοιχεία και ύλη. Ακόμη, το ειδικά διαμορφωμένο σύστημα τους, τους επιτρέπει να επηρεάσουν την συχνότητα τις βροχόπτωσης της περιοχής. Αποτελούν χώρο αναψυχής και ομορφιάς αλλά και μέρος διαβίωσης άγριων ζώων και ψαριών (Bassi et al., 2014, EPA, 2018).

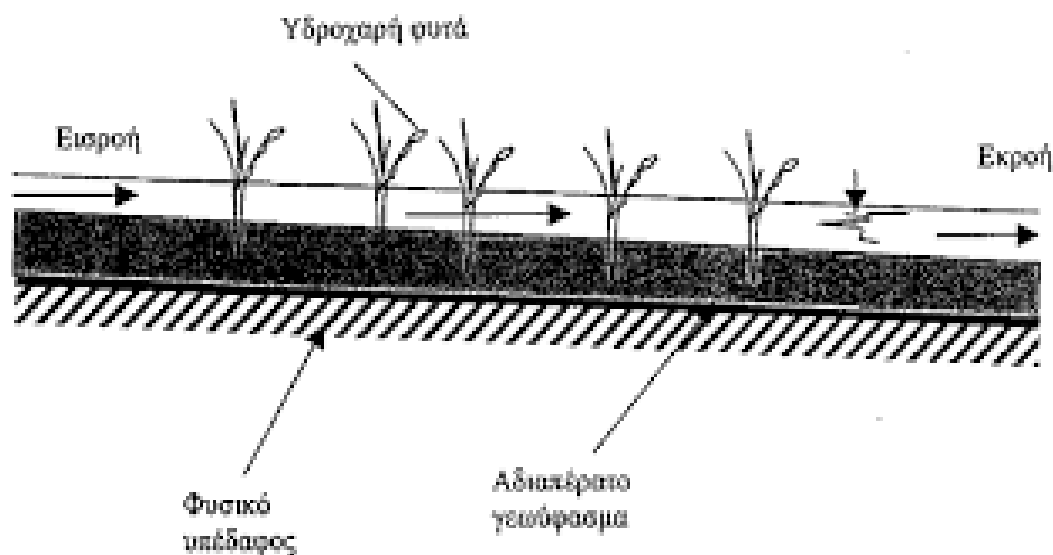
Ένα από τα πολλά πλεονεκτήματα των υδροβιότοπων είναι το χαμηλό τους κόστος κατασκευής αλλά και λειτουργίας. Η αντοχή τους στις διακυμάνσεις υδραυλικού και ρυπαντικού φορτίου και η τριτοβάθμια επεξεργασία είναι αυτά που τους κάνει να προτιμώνται.

2.4.2. Τύποι τεχνητών υδροβιότοπων

Για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί δύο τύποι τεχνητών υδροβιότοπων σύμφωνα με τα υδραυλικά χαρακτηριστικά ροής του νερού στο σύστημα:

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

Αυτός ο τύπος τεχνητού υδροβιότοπου έχει ως χαρακτηριστικό την κυρίως κίνηση του νερού πάνω από την επιφάνεια του εδάφους. Αποτελείται, συνήθως, από παράλληλες λεκάνες, κανάλια ή τάφρους με αδιαπέραστους πυθμένες, με αναφυόμενη φυτική βλάστηση με αποτέλεσμα το φως του ήλιου να διαπερνά το στρώμα του νερού μέχρι το κατώτατο σημείο. Περιορισμένη είναι η ποσότητα του νερού που διέρχεται μέσα από το υπόστρωμα καθώς και το ποσοστό του συνολικού καθαρισμού του νερού και για αυτό τέτοια συστήματα επεξεργάζονται ήδη προ επεξεργασμένα απόβλητα. Η κύρια πηγή οξυγόνου είναι η ελεύθερη επιφάνειά του. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται συχνά στη Βόρεια Αμερική. (Γκαύρου, 2016, Vymazal, 2008, Μάρκου, 2000)



Εικόνα 2.4: Τεχνητός υδροβιότοπος ελεύθερης επιφάνειας ή επιφανειακής ροής (Μάρκου, 2000)

Τα πλεονεκτήματα μιας τέτοιας εγκατάστασης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής [EPA, 2002]:

- Εξασφάλιση πολύτιμης προσθήκης στο «πράσινο» σε μια κοινωνία
- Συγχώνευση περιβάλλοντος και επαρκή ψυχαγωγία του κοινού
- Ελαχιστοποίηση του μηχανικού εξοπλισμού, της ενέργειας και του εξειδικευμένου εξοπλισμού για τον χειριστή

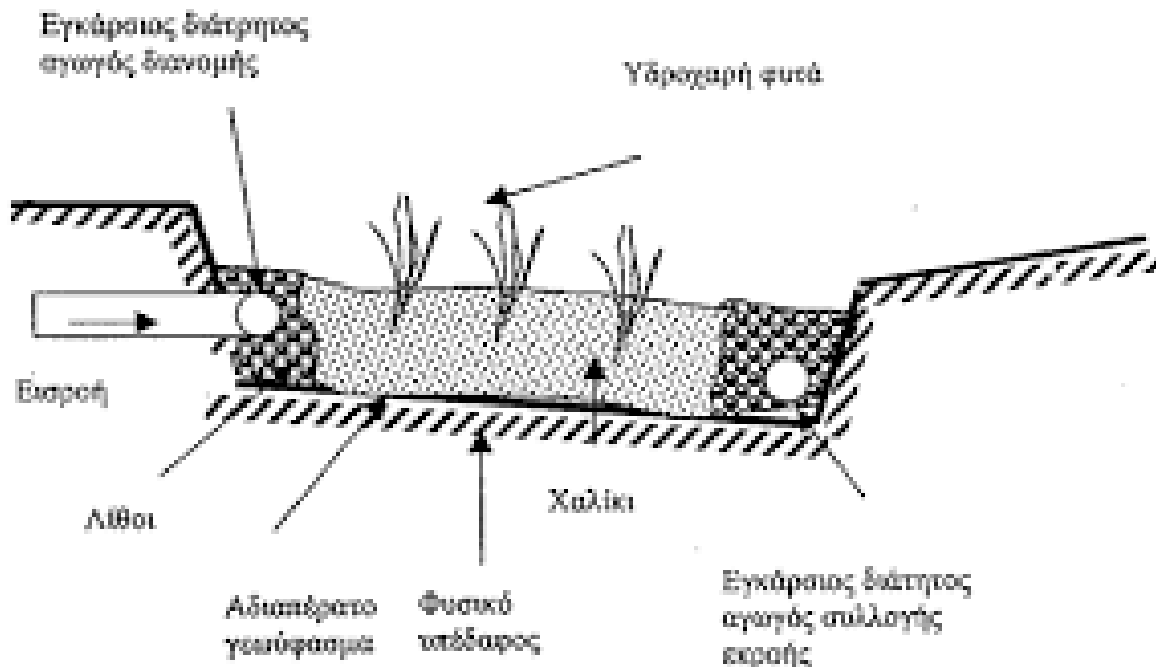
- Απουσία υπολειμμάτων βιοστερεών ή ιλύος που απαιτούν επιπρόσθετη επεξεργασία ή απόθεση
- Αξιόπιστη λύση για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε οικισμούς κάτω των 5.000 ι.κ. και επιτυχημένη για τις περιπτώσεις που έχει εφαρμοστεί και σε τοπικό επίπεδο
- Χαμηλό κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης

Ωστόσο, παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα (US.EPA, 2000):

- Απαιτήση μεγάλης έκτασης γης
- Συσσώρευση φωσφόρου μετάλλων και ορισμένων επίμονων οργανικών με το πέρασμα του χρόνου
- Περιορισμός στο ρυθμό απομάκρυνσης του BOD και στις βιολογικές αντιδράσεις σε ψυχρό κλίμα
- Κουνούπια και άλλα έντομα που είναι φορείς ασθενειών μπορούν να αποτελέσουν πρόβλημα
- Περιορισμός της τάσης ταχείας βιολογικής νιτροποίησης της αμμωνίας λόγω του ανοξικού νερού

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

Ο σκοπός αυτών των συστημάτων 'ρίζοσφαιρας' ή 'φίλτρων εδάφους-καλαμιών' είναι η δευτεροβάθμια ή προωθημένη επεξεργασία. Τα επίπεδα απομάκρυνσης των ρυπαντών είναι ισοδύναμα των συστημάτων FWS. Η επιφάνεια του νερού διατηρείται ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του εδάφους ή του χρησιμοποιούμενου μέσου. Ακόμη παρουσιάζουν μειωμένα προβλήματα, σχετικά με την ανάπτυξη κουνουπιών και δυσάρεστων οσμών. Το υπόστρωμα αποτελείται κυρίως από χαλίκια, θραυστό υλικό ή διαφορετικά έδαφος, ή σε διάφορους συνδυασμούς τα παραπάνω. Στην πλευρά της εισόδου των λυμάτων υπάρχει διάτρητος πλαστικός σωλήνας με οπές 5 με 20mm ανά 2 με 3 μέτρα. Για να επιτυγχάνεται η σχεδόν άμεση ομοιόμορφη εισαγωγή των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων στην κυρίως κλίνη στα πρώτα 1-2 μέτρα της πλευράς της εισόδου πληρούνται με κροκαλοπαγή πετρώματα διαμέτρου 50-200mm. Το σύστημα αυτό χαρακτηρίζεται για τη δυνατότητά του να απομακρύνει διάφορους ρύπους όπως το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), τα μέταλλα, τα αιωρούμενα στερεά, το άζωτο, τον φώσφορο καθώς επίσης και παθογόνα. Η απομάκρυνση BOD και στερεών συστατικών σε αιώρηση διενεργείται με διήθηση, καθίζηση και αποδόμηση από αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς. Η απομάκρυνση του αζώτου διενεργείται με τους μηχανισμούς νιτροποίησης και απονιτροποίησης (Μάρκου, 2000, Vymazal, 2008).



Εικόνα 2.5: Τεχνητός υδροβιότοπος υποεπιφανειακής ή υπόγειας ροής (Μάρκου, 2000)

Η απομάκρυνση του φωσφόρου εξαρτάται, κυρίως, από το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα. Η απομάκρυνση μετάλλων ποικίλλει και επιτυγχάνεται κυρίως, με κατακρήμνιση και προσρόφησή τους. Τέλος η απομάκρυνση των παθογόνων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή του υποστρώματος και την ταχύτητα ροής (Σωτηροπούλου, 2010, Σοφιανός, 2016, Γκαύρου, 2016).

Κάποια από τα πλεονεκτήματα αυτών των συστημάτων είναι (EPA, 2002):

- Απλότητα στην λειτουργία
- Μεγάλη διάρκεια ζωής (30 έως 50 χρόνια)
- Χαμηλό κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης (δευτεροβάθμια & τριτοβάθμια επεξεργασία)
- Έλλειψη απαίτησης ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού
- Δυνατότητα επέκτασης οποιαδήποτε χρονική στιγμή (ευελιξία στη διαστασιολόγηση)
- Ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας
- Σημαντική μείωση της ποσότητας της παραγόμενης ιλύος
- Προσαρμόζεται αρμονικά στο φυσικό τοπίο
- Απουσία δυσάρεστων οσμών και προβλημάτων με κουνούπια λόγω της υπόγειας διάθεσης και επεξεργασίας

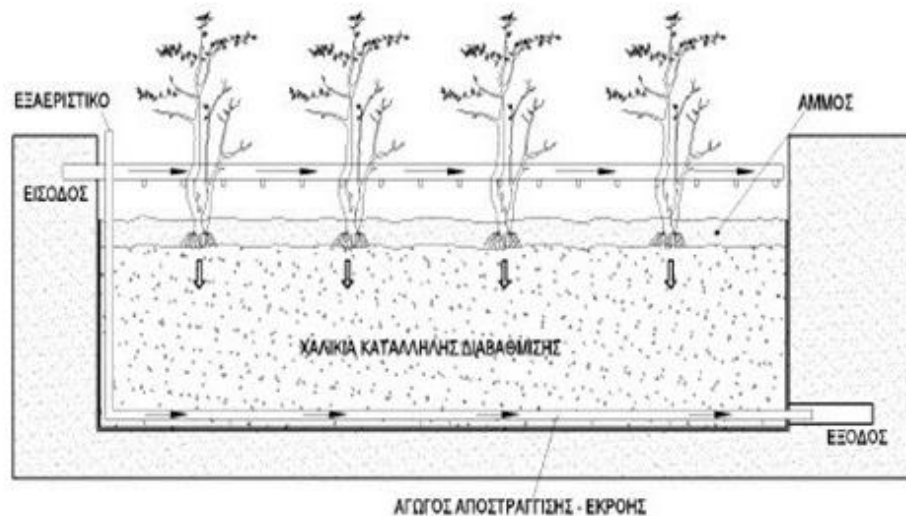
Σταθερή διαδικασία καθαρισμού ακόμα και σε ακραίες καιρικές συνθήκες Τα μοναδικά μειονεκτήματα που φαίνεται να παρουσιάζει αυτή η μέθοδος είναι (EPA, 2002):

- Έλλειψη εμπειρίας στη χώρα μας για την κατασκευή τέτοιων εγκαταστάσεων και
- Μεγάλη απαιτούμενη επιφάνεια

1. Τεχνητοί υδροβιότοποι κατακόρυφης υπόγειας ροής (Vertical flow subsurface constructed wetlands-VF)

Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από την κατακόρυφη ροή των προς επεξεργασία λυμάτων μέσα από τις εδαφικές στρώσεις των λεκανών τους. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο συνδυασμό της δράσης του εδάφους, των ριζών και των μικροοργανισμών. Έχουν λεκάνες κατασκευασμένες με ένα βάθος περίπου 0,90 έως 1,20 μέτρα, με μια μέση κλίση πυθμένα περίπου 1%. Ο πυθμένας και τα πρανή τους καλύπτονται από γεωμεμβράνη ή κατασκευάζονται από σκυρόδεμα. Στη συνέχεια, γίνεται πλήρωση των λεκανών με αδρανή υλικά συνολικού βάθους μέχρι ενός μέτρου, μειούμενης κοκκομετρίας από τον πυθμένα προς την επιφάνεια (Καραμούζης, 2003).

Τα υγρά απόβλητα διέρχονται κατακόρυφα του υδροβιότοπου και συλλέγονται σε ένα δίκτυο αποστράγγισης, που είναι τοποθετημένο στη βάση του. Οι στρώσεις διαβαθμισμένων υλικών αποστραγγίζουν πλήρως και έτσι επιτρέπεται η εισόδος νέου αέρα ανάμεσα στους πόρους των υλικών. Σε συνδυασμό με τον αερισμό που δημιουργείται από την απότομη εφαρμογή της δόσης δημιουργούνται άριστες συνθήκες οξυγόνωσης, διάσπασης του οργανικού φορτίου και νιτροποίησης και η επόμενη δόση υγρών αποβλήτων που θα διέλθει του υδροβιότοπου παγιδεύει τον αέρα στους πόρους.



Εικόνα 2.6: Τεχνητός υδροβιότοπος κατακόρυφης υποεπιφανειακής ροής (Ειδική Γραμματεία Υδάτων, 2012)

Τέτοια συστήματα χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση COD, TSS και κολοβακτηριδίων εντούτοις υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον στην χρήση τους. Τα

υποστρώματα για τέτοιες διαδικασίες θεωρούνται επίσης πολύ σημαντικά. Οι ερευνητές υδροβιότοπων έχουν ξεκινήσει να χρησιμοποιούν βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως μικρού βάρους τσιμεντολάσπη (LWA, LECA κτλ.) και απορρίμματα από βιομηχανίες, όπως και φυσικά υλικά με υψηλή ικανότητα προσρόφησης με σκοπό τη βελτίωση κατακράτησης φωσφόρου (Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, 2018).

Η απομάκρυνση μετάλλων ποικίλλει και επιτυγχάνεται κυρίως με κατακρήμνιση και προσρόφηση. Η απομάκρυνση των παθογόνων οργανισμών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή του υποστρώματος και την ταχύτητα ροής. Τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται κυρίως με φιλτράρισμά τους στο έδαφος ή το υπέδαφος (Ειδική Γραμματεία Υδάτων, 2012).

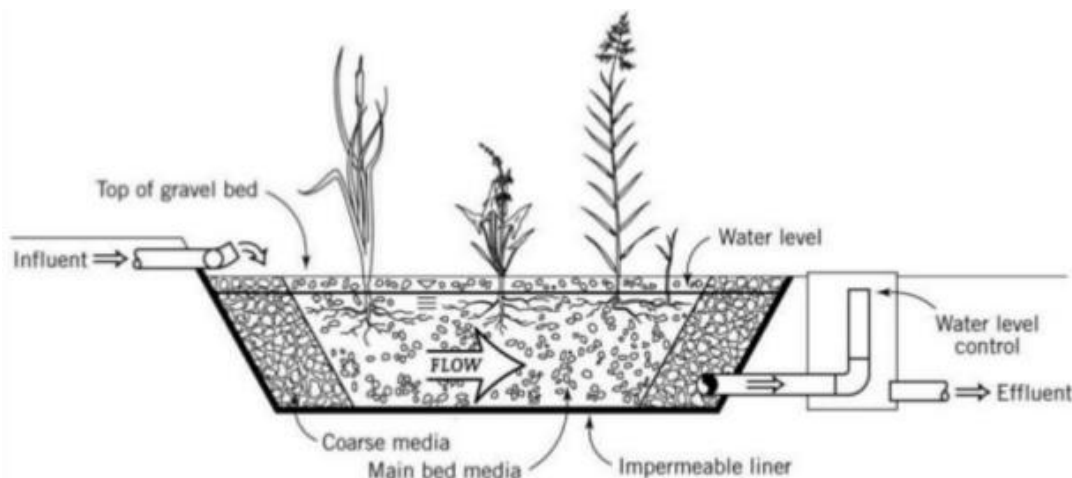
Οι υδροβιότοποι κατακόρυφης υπόγειας ροής πλεονεκτούν ως προς (Καραμούζης, 2003) :

- Μεταφορά οξυγόνου
- Απαιτήση μικρότερης έκτασης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων
- Διατήρηση αερόβιων συνθηκών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, εξαιτίας της περιοδικής ανάπαυσης και ως εκ τούτου και περιοδικής ξήρανσης κάθε λεκάνης
- Δεν παρατηρούνται έντομα λόγω του σχεδιασμού

2. Τεχνητοί υδροβιότοποι οριζόντιας υπόγειας ροής (Horizontal flow subsurface constructed wetlands – HF)

Στους τεχνητούς υδροβιότοπους οριζόντιας υπόγειας ροής ισχύει ότι και σε αυτούς της κατακόρυφης ροής, με την διαφορά ότι στους πρώτους, τα λύματα εισέρχονται στον υδροβιότοπο με κατεύθυνση οριζόντια σε σχέση με το έδαφος. Αυτή η μήτρα φιλοξενεί και στρώματα προσκολλημένων μικροοργανισμών. Η απομάκρυνση των ρυπαντών γίνεται μέσω προσρόφησης στο υλικό πλήρωσης (π.χ. χαλίκι, άμμος), διήθησης, καθίζησης και αποικοδόμησης. (Γκαύρου, 2016, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology et al., 2018).

Τα υγρά απόβλητα τροφοδοτούνται από τη μία άκρη του υδροβιότοπου και οδηγούνται στην έξοδο (αντιδιαμετρικά της εισόδου), καλύπτοντας μία οριζόντια πορεία. Κατά τη διάρκεια αυτής της πορείας έρχονται σε επαφή με ένα σύστημα αερόβιων, ανοξικών και αναερόβιων ζωνών. Οι αερόβιες ζώνες βρίσκονται γύρω από τις ρίζες των αναπτυσσόμενων φυτών του υδροβιότοπου. Τα συστήματα αυτά κατασκευάζονται με λεκάνες μέσου βάθους 80 έως 100 cm, στις οποίες έχει γίνει στεγανοποίηση με πεπιεσμένη αργιλική στρώση με γεωμεμβράνη ή με άοπλο σκυρόδεμα. Στις λεκάνες αυτές τοποθετείται το κατάλληλο αδρανές πορώδες υλικό, βάθους 60 έως 80 cm και διαμέτρου κόκκων 2,5 έως 5 mm, στο οποίο θα φυτευτεί και θα αναπτυχθεί η κατάλληλη υδροχαρής βλάστηση (Ειδική Γραμματεία Υδάτων, 2012, Λαπαβίτσας 2015).



Εικόνα 2.7: Τεχνητός υδροβιότοπος οριζόντιας υπόγειας ροής (Μάρκου, 2000).

2.4.3. Απομάκρυνση οργανικών ρύπων στους τεχνητούς υδροβιότοπους

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία του αποβλήτου στους τεχνητούς υδροβιότοπους είναι όμοιες με αυτές που συμβαίνουν στα φυσικά οικοσυστήματα. Η αποδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί να προκύψει είτε μέσω αερόβιων είτε μέσω αναερόβιων διεργασιών. Η ισορροπία μεταξύ των διεργασιών αυτών εξαρτάται από το οργανικό φορτίο καθώς και από την παροχή οξυγόνου. Το οργανικό φορτίο προέρχεται κυρίως από την εισροή του αποβλήτου. Η παροχή του οξυγόνου γίνεται μέσω της ελεύθερης επιφάνειας του νερού και των αλγών που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια των αναδυόμενων φυτών. Σαν συνέπεια των παραπάνω, οι διεργασίες στη στήλη του νερού είναι αερόβιες κατά τη διάρκεια της μέρας, ενώ γίνονται αναερόβιες τη νύχτα. Η παροχή οξυγόνου στα ιζήματα του υδροβιότοπου είναι αρκετά χαμηλή και έτσι οι διεργασίες εκεί είναι κυρίως αναερόβιες. Παρόλα αυτά από τις ρίζες των φυτών διαρρέεται κάποια ποσότητα οξυγόνου. Όπου η πυκνότητα των ριζών είναι υψηλή η διαρροή αυτή συνεισφέρει στην παροχή οξυγόνου και στα επιφανειακά στρώματα εδάφους. Σε σύγκριση όμως με το BOD του αποβλήτου η ροή οξυγόνου από τις ρίζες είναι μικρή και δεν είναι ο κύριος μηχανισμός αποδόμησης των φορτίων του άνθρακα. Η παραγωγή οξυγόνου από τη φυτική ριζόσφαιρα μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντική σε άλλες διεργασίες όπως αυτή της νιτροποίησης. Πολλοί από τους μηχανισμούς επεξεργασίας είναι τουλάχιστον μερικώς διαδοχικοί. Για παράδειγμα σε απλές μικροβιακές καλλιέργειες, το μεγαλύτερο μέρος του BOD αποδομείται πριν ξεκινήσει η νιτροποίηση. Ένα από τα πλεονεκτήματα ενός πιο περίπλοκου συστήματος επεξεργασίας, όπως το σύστημα ενός τεχνητού υδροβιότοπου, είναι, ως ένα σημείο, ότι αυτοί οι διαδοχικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης μπορούν να συμπιεστούν στο χώρο και στο χρόνο (Σωτηροπούλου, 2010).

2.4.4. Απομάκρυνση μετάλλων στους τεχνητούς υδροβιότοπους

Παρόλο που ίχνη μερικών μετάλλων είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη φυτών και ζώων αυτά τα ίδια μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Άλλα 42 μέταλλα δεν έχουν καμία βιολογική σημασία και μπορούν να είναι τοξικά ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα μέταλλα που εισέρχονται σε έναν τεχνητό υδροβιότοπο σαν αδιάλυτα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται από τη στήλη νερού από τους ίδιους μηχανισμούς που απομακρύνονται τα TSS. Ανάλογα με το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τα αδιάλυτα σωματίδια μπορεί να διαλυθούν ξανά και να επιστρέψουν στην υδατική φάση. Σημαντικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης μετάλλων είναι η ανταλλαγή κατιόντων με τα ιζήματα του υδροβιότοπου, η δέσμευση από οργανική ύλη, η χημική κατακρήμνιση σε αδιάλυτα άλατα, σουλφίδια, ανθρακικά και η πρόσληψη από φυτά, άλγη και βακτήρια. Τα δεσμευμένα μέταλλα παραμένουν στα ανοξικά ιζήματα όπου προκύπτουν. Αυτά τα δεσμευμένα μέταλλα δεν είναι συνήθως βιοδιαθέσιμα και παραμένουν απομακρυσμένα από το σύστημα. Αν τα ιζήματα διαταραχθούν ή προκληθεί επαναιώρηση τους, τα απομονωμένα μέταλλα θα επιστρέψουν στην υδατική φάση (Karvelas et al, 2003). Τα μέταλλα ενσωματώνονται στη βιομάζα των υδροβιότοπων. Απορροφώνται από τη φυτική βλάστηση μέσω του ριζικού συστήματος και έπειτα κατανέμονται σε όλο το φυτό. Ο βαθμός της απορρόφησης αυτής εξαρτάται από το είδος του μετάλλου και το είδος του φυτού. Μέταλλα μπορούν να βρεθούν στις ρίζες των φυτών εξαιτίας της χημικής κατακρήμνισης και της προσρόφησης. Κάποιες μελέτες, έχουν δείξει ότι μέταλλα όπως το κάδμιο, το χρώμιο, ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος μπορούν να απομονωθούν στο χώμα και στη χλωρίδα και πανίδα του συστήματος. Σε συστήματα υποεπιφανειακής ροής και σε συστήματα επιφανειακής ροής πλήρως καλυμμένα με βλάστηση, οι αναερόβιες συνθήκες συντελούν στην κατακράτηση των περισσότερων μετάλλων με την κατακράτηση των ολικών αιωρούμενων στερεών και την μείωση της επαναιώρησης. (Mungur et al, 1995; Reed et al., 1995)

2.5. Χαρακτηριστικά του υπό εξέταση φυτού

2.5.1. Αλόφυτα

Ως αλόφυτα, χαρακτηρίζονται τα φυτά, τα οποία φύονται και ευδοκιμούν σε αλμυρά - αλατούχα εδάφη. Τα αλατούχα εδάφη είναι εχθρικοί βιότοποι για τα υπόλοιπα φυτά, γιατί, αν και είναι υγρά, πολλές φορές συμπεριφέρονται σαν ξηρά από φυσιολογική άποψη. Αυτό συμβαίνει α) γιατί το νερό, που βρίσκεται μέσα σ' αυτά, συγκρατείται από πολλά ιόντα με φυσικοχημικές δυνάμεις (άλατα) και δεν είναι διαθέσιμο στα φυτά και β) γιατί τα άλατα σε μεγάλη συγκέντρωση είναι τοξικά για τα περισσότερα φυτά (Μαρκάκης, 2014).

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

τρόπο αυτόν τα αλόφυτα μπορούν να προσλαμβάνουν νερό από το περιβάλλον των ριζών απρόσκοπτα, παρά το υψηλό ωσμωτικό δυναμικό του εδαφικού νερού (Σοφιανός, 2016; Manousaki and Kalogerakis, 2011).

Είναι φυτά που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς αναπτύσσονται φυσικά σε περιβάλλον που χαρακτηρίζεται από πληθώρα τοξικών ιόντων, κυρίως νάτριο και χλώριο. Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι αυτά τα φυτά μπορούν επίσης να αντέξουν την ύπαρξη βαρέων μετάλλων. Οι έρευνες αυτές έχουν βασιστεί στο εύρημα ότι η ανοχή τους στο αλάτι και στα βαρέα μέταλλα, οφείλεται μερικώς σε κοινούς φυσιολογικούς μηχανισμούς έναντι των αβιοτικών καταπονήσεων. Ακόμα έχει φανεί ότι τα φυτά που έχουν αντοχή στο αλάτι είναι ικανά να συσσωρεύσουν και βαρέα μέταλλα. Συνεπώς, έχει δηλωθεί ότι για τα αλόφυτα είναι φυσικά πιο εύκολο να ανταπεξέλθουν σε περιβαλλοντικό στρες, συμπεριλαμβανομένου τα βαρέα μέταλλα, σε σχέση με φυτά που είναι ευαίσθητα στο αλάτι και επιλέγονται συνήθως σε διαδικασίες φυτοσυσσώρευσης. Έτσι τα δυνητικά αλόφυτα είναι ιδανικοί υποψήφιοι για φυτοσυσσώρευση ή φυτοσταθεροποίηση εδαφών που είναι ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα και επιπλέον για εδάφη ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα που έχουν επηρεαστεί από αλατότητα (Manousaki and Kalogerakis, 2011).

Τα γνήσια αλόφυτα, δηλαδή τα φυτά που αναπτύσσονται μόνο σε αλατούχα εδάφη ανήκουν κυρίως στις οικογένειες Aizoaceae, Caryophyllaceae, Frankeniaceae, Gramineae, Juncaceae, Plumbaginaceae, Portulacaceae, Rhizophoraceae, Tamaricaceae και Zygophyllaceae. Ορισμένα αλόφυτα προτιμούν ξηρά αλατούχα εδάφη και ονομάζονται ξηροαλόφυτα (π.χ. *Atriplex confertifolia*), ενώ άλλα προτιμούν υγρά εδάφη με υφάλμυρο νερό (π.χ. *Suaeda* sp.). Αλόφυτα θεωρούνται η αμιλιά (*Atriplex halimus*), το αλμυρίκι (*Tamarix* sp.), το Βούρλο (*Juncus acutus*), ο ελαίαγνος (*Elaeagnus angustifolia*), η στατική (*Statice* sp.), το λιμόνιο (*Limonium* sp.) κ. α. (Σοφιανός, 2016; Oosten & Maggio, 2015).

2.5.2. Juncus acutus L.

Η επιλογή του κατάλληλου είδους φυτών είναι μια σημαντική παράμετρος για την αποτελεσματικότητα και τον επιχειρησιακό σχεδιασμό των υδροβιότοπων. Τα αλόφυτα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την έρευνα της αφαίρεσης βαρέων μετάλλων, καθώς έχουν προταθεί να είναι ιδανικοί υποψήφιοι για την αποκατάσταση βαρέων μετάλλων με βάση την ικανότητά τους να ανέχονται ένα ευρύτερο φάσμα καταπόνησης. Σε αυτή τη μελέτη, το αλόφυτο *Juncus acutus* L. (Juncaceae) επιλέχθηκε για εφαρμογή σε τεχνητό υδροβιότοπο για απομάκρυνση Cr, Ni και Zn. Το *J. acutus* είναι ένα πολυετές φυτό αλμυρού βάλτου εξαιρετικά ανταγωνιστικό σε αμμώδη εδάφη. Άλλα είδη της οικογένειας *Juncus* έχουν χρησιμοποιηθεί σε έργα υδροβιότοπων σε όλο τον κόσμο, ενώ η καταλληλότητα του *J. acutus* έχει εξεταστεί ξανά στο παρελθόν για την επεξεργασία λυμάτων και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε τεχνητούς υδροβιότοπους (Dimitroula et al., 2015, Γκαύρου, 2016, Λουφοπούλου, 2018, Αγιουτάντη, 2018, Zaimoglu, 2006, Vymazal et al., 2016). Το γένος *Juncus* (ή rushes όπως αναφέρεται στην μελέτη των

Stottmeister et al., (2003)) αποτελείται από φυτά που ευδοκιμούν σε αλατούχα εδάφη γνωστά ως αλόφυτα, βαλτώδη είδη χωρίς φύλα ή πολυετή φυτά και σπανιότερα ετήσια χόρτα. Η οικογένεια Juncaceae αριθμεί περίπου 400 είδη τα οποία ταξινομούνται σε 8 γένη (Andesia, Distichia, Juncus, Lisula, Marsippospermum, Oxychloe, Pronium, Rostkonia) με το *Juncus acutus* L. να αποτελεί το γνωστότερο και μεγαλύτερο από τα γένη της οικογένειας (Σοφιανός, 2016; Syranidou et al., 2017; Brown and Brooks, 2002; Λουφοπούλου, 2018).



Εικόνα 2.8: Βούρλο (*Juncus Acutus* L.)

Τα βούρλα συγκαταλέγονται στο γένος *Juncus* αυτής της οικογένειας, η πλειονότητα των οποίων απαρτίζεται από μια πυκνή ομάδα ανθοφόρων στελεχών, χωρίς γόνατα και φύλλα, τα οποία μερικές φορές ξεπερνούν και το ύψος του ενός μέτρου. Το βούρλο ευδοκίμει σε αλμυρά έλη και συμβάλλει στη μείωση της διάβρωσης του εδάφους. Ακόμα, διακρίνεται για την ανθεκτικότητά του στις περιβαλλοντικές πιέσεις, όπως αλατότητα, ξηρασία, υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες και μπορεί να αναπτυχθεί σε ρυπασμένες περιοχές (Σοφιανός, 2016; Brown and Brooks, 2002; Αγιουτάντη, 2018).

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. Σχεδιασμός και περιγραφή των πειραματικών εγκαταστάσεων

Στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής διαδικασίας κατασκευάστηκε στον χώρο της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων ($35^{\circ}32'19.7''\text{N}$ $24^{\circ}03'07.3''\text{E}$) τεχνητός υδροβιότοπος οριζόντιας υπόγειας ροής με το φυτό βούρλο (*Juncus acutus* L.), ο οποίος τροφοδοτείται με συνδυασμό λύματος της εκροής της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και βαρέων μετάλλων μέσω εξωτερικής δεξαμενής. Η λειτουργία του υδροβιότοπου ξεκίνησε περίπου 10 μήνες πριν την περίοδο των μετρήσεων και αναλύσεων της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Αναλυτικά τα υλικά και η πειραματική διάταξη του υδροβιότοπου είναι η παρακάτω.



Εικόνα 3.1 : Τοποθεσία στην οποία κατασκευάστηκε ο Τεχνητός Υδροβιότοπος στον χώρο της ΕΕΛ Χανίων.

3.1.1. Συλλογή και προετοιμασία φυτών

Στον συγκεκριμένο υδροβιότοπο, πραγματοποιήθηκε συλλογή τριών φυτών *Juncus acutus* L. από τις όχθες του ποταμού Μορώνη που βρίσκεται σε κοντινή απόσταση από την παραλία της Σούδας στα Χανιά Κρήτης, όπου και εκβάλλει. Τα φυτά συλλέχθηκαν με προσοχή ολόκληρα με το ριζικό τους σύστημα, πλύθηκαν για απομάκρυνση χώματος και μεταφέρθηκαν στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων, όπου τοποθετήθηκαν στον τεχνητό υδροβιότοπο. Ο τεχνητός υδροβιότοπος πληρώθηκε με χαλίκι μεσαίου μεγέθους (16-32mm) μέχρι συγκεκριμένο ύψος. Συμπληρώθηκε ακόμα κάποια ποσότητα χαλικιού μετά την φύτευση τους μέχρι να καλυφθούν καλά οι ρίζες τους. Ως περίοδος

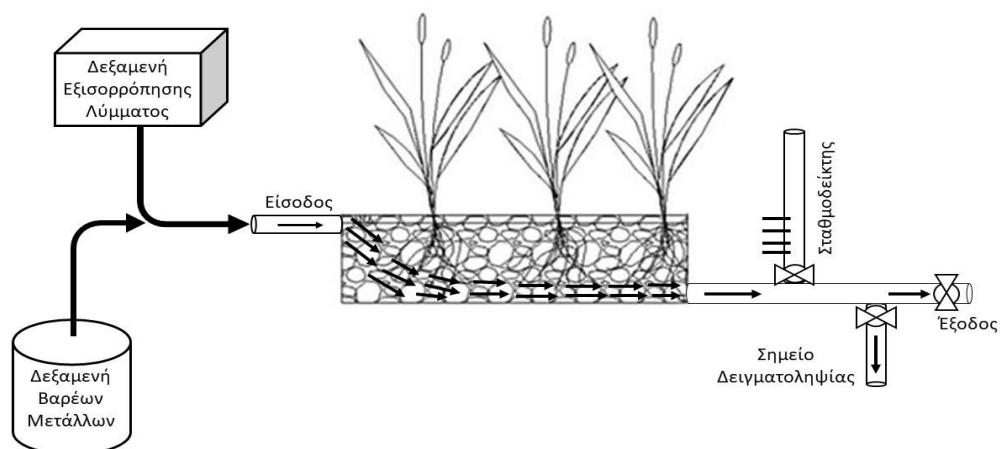
προσαρμογής των φυτών ορίστηκαν οι τρεις εβδομάδες κατά τις οποίες ο τεχνητός υδροβιότοπος τροφοδοτούνταν μόνο με λύμα.



Εικόνα 3.2 : Τεχνητός υδροβιότοπος στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων.

3.1.2. Τεχνητός υδροβιότοπος

Ο τεχνητός υδροβιότοπος που κατασκευάστηκε είχε διαστάσεις 1 x 0.5 x 0.5 m και λειτουργικό όγκο 67,15 λίτρα.



Εικόνα 3.3 : Σχηματική απεικόνιση τεχνητού υδροβιότοπου.

Πέραν του τεχνητού υδροβιότοπου για την ορθή λειτουργία του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον αντλίες, δεξαμενές, σωλήνες, βάνες και άλλοι ηλεκτρικοί μηχανισμοί που παρουσιάζονται αναλυτικότερα στην παρακάτω φωτογραφία.



Εικόνα 3.4 : Πειραματική εγκατάσταση στον χώρο του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων.

Αναλυτικά όπως φαίνεται και στην παραπάνω φωτογραφία στην εγκατάσταση εκτός από τον τεχνητό υδροβιότοπο χρησιμοποιήθηκαν ακόμη μια δεξαμενή βαρέων μετάλλων (1), μια δεξαμενή εξισορρόπησης λύματος δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (2), ένα ασφαλειοκιβώτιο για την ελεγχόμενη λειτουργία των αντλιών (3), μία υποβρύχια αντλία τροφοδοσίας, μέσω σωλήνας, λύματος δευτεροβάθμιας επεξεργασίας από το κανάλι προς την δεξαμενή εξισορρόπησης (4), κιβώτια προστασίας από εξωτερικούς παράγοντες εντός των οποίων βρίσκονται οι αντλίες (5), σωληνάκια μεταφοράς του μίγματος βαρέων μετάλλων και λύματος από τις δεξαμενές στην είσοδο του τεχνητού υδροβιότοπου (6), σωλήνας εξόδου του τεχνητού υδροβιότοπου στο κανάλι εκροής δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (7).

3.1.3. Τροφοδοσία υδροβιότοπου με λύμα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Ξεκινώντας με την ροή του λύματος από το κανάλι εξόδου της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αξίζει να γίνει μια αναφορά στην πορεία που έχει ακολουθήσει το λύμα στην ΕΕΛ έως ότου φτάσει στο κανάλι. Οι διεργασίες κατά τις οποίες υπόκεινται σε επεξεργασία το λύμα στην ΕΕΛ αναφορικά είναι, εσχάρωση, εξάμμωση, πρωτοβάθμια καθίζηση, αερισμός και δευτεροβάθμια καθίζηση.

Μετά το πέρας όλων των παραπάνω διεργασιών το λύμα που εκρέει στο κανάλι εξόδου της δευτεροβάθμιας καθίζησης συγκεντρώνεται σε μία δεξαμενή εξισορρόπησης 200 λίτρων μέσω μιας ηλεκτρικής υποβρύχιας αντλίας η οποία αντλούσε λύμα από το κανάλι και με την βοήθεια ηλεκτρικού φλοτέρ η στάθμη μέσα στην δεξαμενή παρέμενε πάντα σταθερή. Ο σκοπός ύπαρξης της δεξαμενής εξισορρόπησης ήταν για την σταθερή ροή του λύματος προς τον υδροβιότοπο ανεξαρτήτου των διακυμάνσεων στην παροχή λύματος στο κανάλι. Στην συνέχεια, το λύμα μέσω αντλίας περισταλτικού τύπου μεταβαλλόμενης παροχής μεταφερόταν με σταθερή ροή στην είσοδο του υδροβιότοπου.

3.1.4. Τροφοδοσία υδροβιότοπου με μείγμα βαρέων μετάλλων

Όσον αφορά την ροή του μείγματος βαρέων μετάλλων προς τον υδροβιότοπο, το μείγμα ακολουθεί την εξής πορεία. Η παραμονή του μείγματος γινόταν σε δεξαμενή πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 100 λίτρων στην οποία εμπεριέχονταν η απαιτούμενη ποσότητα βαρέων μετάλλων σε μορφή υδατικού διαλύματος κατάλληλης συγκέντρωσης με χρήση απιονισμένου νερού. Με την βοήθεια αντλίας περισταλτικού τύπου μεταβαλλόμενης παροχής της οποίας το ένα άκρο βρισκόταν στον πυθμένα της δεξαμενής με τα βαρέα μέταλλα και το άλλο στην είσοδο του υδροβιότοπου, μεταφερόταν το μείγμα βαρέων μετάλλων με σταθερή ροή από την δεξαμενή στον υδροβιότοπο. Το μείγμα βαρέων μετάλλων που τοποθετούνταν μια φορά την εβδομάδα μέσα στην δεξαμενή επιμόλυνσης αποτελούνταν από υδατικό διάλυμα στο οποίο εμπεριέχονταν άλας $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, άλας $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και άλας $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην είσοδο του τεχνητού υδροβιότοπου επιλέχθηκε να είναι διπλάσιες των ορίων για την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων σύμφωνα με το ΦΕΚ 354Β/8.3.11, συνεπώς, για το Κάδμιο (Cd) 20μg/L, για τον Ψευδάργυρο (Zn) 4000μg/L και για το Νικέλιο (Ni) 400μg/L όπως φαίνονται και στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην είσοδο του τεχνητού υδροβιότοπου

0	Συγκέντρωση στην είσοδο του τεχνητού υδροβιότοπου (μg/L)
Κάδμιο (Cd)	20
Ψευδάργυρος (Zn)	4000
Νικέλιο (Ni)	400

Για την κατασκευή του μείγματος βαρέων μετάλλων το οποίο συμπληρωνόταν στην δεξαμενή βαρέων μετάλλων και αραιωνόταν με απιονισμένο νερό έπρεπε να ληφθεί υπόψιν και η αραιώση του μείγματος στην είσοδο του υδροβιότοπου από την τροφοδοσία του λύματος. Για τον λόγο αυτό λάβαμε υπόψιν τις παροχές όπως περιγράφονται στην συνέχεια με αποτέλεσμα να καταλήξουμε στις παρακάτω τελικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονταν στην δεξαμενή βαρέων μετάλλων. Για το Κάδμιο (Cd) η επιθυμητή συγκέντρωση ήταν 150μg/L , για τον Ψευδάργυρο (Zn) 30mg/L και για το Νικέλιο (Ni) 3000μg/L όπως φαίνονται και στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην δεξαμενή επιμόλυνσης

Βαρέα μέταλλα	Τελική συγκέντρωση στη δεξαμενή βαρέων μετάλλων (μg/L)
Κάδμιο (Cd)	150
Ψευδάργυρος (Zn)	30000
Νικέλιο (Ni)	3000

Η διαδικασία της επιμόλυνσης της δεξαμενής βαρέων μετάλλων με μείγμα βαρέων μετάλλων γινόταν κάθε έξι μέρες με προσθήκη συνολικά 60 λίτρων διαλύματος βαρέων μετάλλων με απιονισμένο νερό στις επιθυμητές συγκεντρώσεις. Η πλήρωση της δεξαμενής γινόταν κάθε έξι ημέρες καθώς η ρύθμιση της παροχής κατανάλωσης μείγματος ήταν περίπου 10 λίτρα ανά ημέρα. Πάντα μετά από τις προγραμματισμένες μετρήσεις γινόταν έλεγχος η στάθμη της δεξαμενής να μην είναι χαμηλότερη των 20 λίτρων λόγω του ότι αν η δεξαμενή παρέμενε άδεια υπήρχε μεγάλη πιθανότητα βλάβης της αντλίας. Αναλυτικά στα 60 λίτρα διαλύματος εμπεριέχονταν 59,9 λίτρα απιονισμένου νερού και 100 ml πυκνού διαλύματος βαρέων μετάλλων με τις ανάλογες συγκεντρώσεις, του οποίου η μεταφορά γινόταν με μεγάλη προσοχή και με τα κατάλληλα μέτρα ασφάλειας όπως η μεταφορά του σε γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 100ml τοποθετημένο σε ισοθερμικό φελιζόλ και όλα αυτά σε σακούλα με αεροστεγές κλείσιμο. Επίσης, να σημειωθεί ότι η χρήση απιονισμένου νερού όπως επίσης και η ύπαρξη εσωτερικής συσκευής ανάμιξης μέσα στην δεξαμενή των μετάλλων ήταν για την αποφυγή ιζηματοποίησης στην δεξαμενή βαρέων μετάλλων, αποτέλεσμα έρευνας προηγούμενης διπλωματικής εργασίας στα πλαίσια του υπό εξέταση υδροβιότοπου.

3.1.5. Παροχές ρευμάτων λύματος και βαρέων μετάλλων

Για τις ανάγκες του πειράματος και για τον συνεχή έλεγχο της ορθής λειτουργίας του τεχνητού υδροβιότοπου πραγματοποιούνταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετρήσεις των παροχών του λύματος και των βαρέων μετάλλων. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων παρατηρήθηκε ότι οι παροχές και για τα δύο ρεύματα δεν παρέμεναν σταθερές παρόλο που και στα δύο ρεύματα οι αντλίες είχαν ρυθμιστεί σε χαμηλό και σταθερό αριθμό στροφών. Λόγω αυτού για τις ανάγκες του πειράματος λαμβάνονταν υπόψιν η μέση συνολική παροχή και για τα δύο ρεύματα. Για το ρεύμα του λύματος υπολογίσθηκε μέση παροχή 2,317 L/h με τυπική απόκλιση 0,404 και για το ρεύμα των βαρέων μετάλλων 0,396 L/h με τυπική απόκλιση 0,022. Ο χρόνος παραμονής (τ) για τον υδροβιότοπο εκτιμήθηκε στην μία μέρα, $\tau = 1 \text{ day}$. Οι αυξομειώσεις στις μετρήσεις των παροχών θεωρείται ότι οφείλονται στην λειτουργία των αντλιών στα κατώτερα λειτουργικά όρια στροφών με αποτέλεσμα την αναμενόμενη όχι απόλυτα σταθερή παροχή.

3.2. Προγραμματισμένες Μετρήσεις

3.2.1. Δειγματοληψία

Για την πραγματοποίηση του παρόντος πειράματος γινόταν δειγματοληψία ανά δύο μέρες σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο (8:00-10:00 π.μ.) , παίρνοντας δείγμα από τρία διαφορετικά σημεία της εγκατάστασης. Το πρώτο σημείο ήταν η δεξαμενή επιμόλυνσης όπου υπήρχε το μείγμα βαρέων μετάλλων, το δεύτερο σημείο ήταν η είσοδος του υδροβιότοπου και το τρίτο σημείο η έξοδος αυτού. Μέσω αυτών των δειγμάτων γίνονταν την ίδια μέρα οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών pH, EC, ORP, DO και TDS, και οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων Ni, Zn, Cd.

Σε κάθε δειγματοληψία, αφού είχε φορεθεί ο κατάλληλος εξοπλισμός, αναγραφόταν πάνω σε πλαστικά φιαλίδια τύπου falcon η ημερομηνία και το σημείο από το οποίο λαμβανόταν το δείγμα (δεξαμενή βαρέων μετάλλων, είσοδος υδροβιότοπου, έξοδος υδροβιότοπου). Αρχικά, με την βοήθεια πουάρ και σιφωνίου λαμβάνονταν 30ml δείγματος από την δεξαμενή βαρέων μετάλλων και στην συνέχεια, γινόταν λήψη δείγματος 30ml από την εισροή του υδροβιότοπου. Τέλος, όσον αφορά την λήψη δείγματος από την έξοδο του υδροβιότοπου, κλείνοντας την βάνα εξόδου και την βάνα του σταθμήμετρου, σταματούσε η παροχή στην έξοδο που κατέληγε στην δεξαμενή της δευτεροβάθμιας, έτσι ώστε να υπάρχει εκροή μόνο από την έξοδο δειγματοληψίας. Με σκοπό την απόρριψη δείγματος από λιμνάζοντα νερά που παρέμεναν στις σωληνώσεις γινόταν τρεις φορές η διαδικασία πλήρωσης και απόρριψης του δείγματος. Κατόπιν για την ομαλή λειτουργία του υδροβιότοπου ανοίγονταν πάλι οι βάνες εξόδου και σταθμήμετρου.

Επιπλέον, μια φορά εβδομαδιαίως γινόταν λήψη δείγματος 1L σε γυάλινα μπουκάλια δειγματοληψίας από την είσοδο και την έξοδο του υδροβιότοπου με σκοπό τις μετρήσεις στο εργαστήριο των χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), ολικού αζώτου και ολικού φωσφόρου.

3.2.2. Προσδιορισμός pH, DO, ORP, EC, TDS

Οι καθημερινές μετρήσεις χωρίζονταν σε δύο σκέλη.

Το πρώτο μέρος ήταν οι μετρήσεις που γίνονταν με την βοήθεια του φορητού πολυμέτρου δύο καναλιών Hach HQ40D field case, στις οποίες και πραγματοποιούνταν οι μετρήσεις των pH, διαλυμένου οξυγόνου (DO), δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP), ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και με το ίδιο ηλεκτρόδιο διαλυμένων στερεών (TDS), τοποθετώντας το κατάλληλο ηλεκτρόδιο κάθε φορά μέσα στο πλαστικό φιαλίδιο. Όλες οι μετρήσεις γίνονταν αφού πρώτα τα δείγματα είχαν φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 3.5 : Φορητό πολύμετρο δύο καναλιών Hach HQ40D field case.

3.2.3. Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων Βαρέων Μετάλλων

Το δεύτερο μέρος των καθημερινών μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων Cd, Ni, Zn. Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνταν για την μέτρηση αυτή ήταν τρεις σύριγγες των 20ml (μία για κάθε δείγμα), φίλτρα διαμέτρου 0,45μm και το ανάλογο φιλτράκι διήθησης και τρία πλαστικά φιαλίδια των 15ml. Η διαδικασία που ακολουθούσε είναι η παρακάτω. Μετά το τέλος των προηγούμενων μετρήσεων, γινόταν λήψη 20ml δείγματος με την βοήθεια της σύριγγας και στην συνέχεια αφού εφαρμοζόταν στο μπροστινό μέρος της σύριγγας το πλαστικό φιλτράκι διήθησης με το αντίστοιχο φίλτρο των 0,45μm πραγματοποιούνταν διήθηση 10ml δείγματος μέσα σε ένα πλαστικό φιαλίδιο των 15ml. Στο τέλος της κάθε διαδικασίας τα δείγματα αποθηκεύονταν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C έως ότου γινόταν η ανάλυση για την αποφυγή καθίζησης των μετάλλων. Η ανάλυση του διηθημένου δείγματος γινόταν με την χρήση φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS, Agilent Technologies, 7500 series CX coupled by Autosampler ASX-500 series, Japan) σύμφωνα με την μέθοδο 6020A EPA (EPA, 1998), εκ της οποίας γινόταν και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων, καδμίου (Cd), νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn).

3.2.4. Προσδιορισμός COD, BOD, TSS, ολικού αζώτου και ολικού φωσφόρου

Μια φορά εβδομαδιαίως γινόταν λήψη δείγματος 1L σε γυάλινα μπουκάλια δειγματοληψίας από την είσοδο και την έξοδο του υδροβιότοπου με σκοπό τις μετρήσεις στο εργαστήριο των COD, BOD, TSS, ολικού αζώτου και ολικού φωσφόρου.

Προσδιορισμός Αιωρούμενων Στερεών (Total Suspended Solids, TSS)

Για τον προσδιορισμό αιωρούμενων στερεών έγινε χρήση της μεθόδου διήθησης με αντλία κενού σε φίλτρα διαμέτρου πόρων 0,45μm και στην συνέχεια ξήρανσης των φίλτρων με την βοήθεια του φούρνου στους 103-105°C. Η αναλυτική διαδικασία έχει ως εξής:

- i. Αναγραφή του είδους του δείγματος (εισόδου, εξόδου) σε κάθε πιατάκι με το φίλτρο που προορίζεται για διήθηση
- ii. Ζύγιση του πιατακιού με το φίλτρο στην αναλυτική ζυγαριά
- iii. Τοποθέτηση του φίλτρου στην συσκευή διήθησης, σύνδεση της αντλίας κενού και εφαρμογή κενού
- iv. Δυνατή ανάδευση του δείγματος που θα χρησιμοποιήσουμε και λήψη 500ml αυτού με την βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου
- v. Με προσοχή αδειάζεται το δείγμα στο χωνί της συσκευής διήθησης
- vi. Όταν ολοκληρωθεί η διήθηση, αφαιρείται το φίλτρο με μία λαβίδα, τοποθετείται στο αλουμινένιο πιατάκι και κατόπιν στον φούρνο για μια τουλάχιστον ώρα στους 103-105°C και στην συνέχεια αφαιρείτε το πιατάκι από το φούρνο και παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου ωσότου κρυώσει
- vii. Ζύγιση και καταγραφή του τελικού βάρους του φίλτρου

Όσον αφορά τον υπολογισμό των συνολικών αιωρούμενων στερεών χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$TSS = \frac{(A - B)}{C} * 10^6 \text{ mg/L}$$

Όπου:

A = το βάρος του φίλτρου με τα στερεά (g)

B = το βάρος του φίλτρου (g)

C = ο όγκος του διηθούμενου δείγματος (mL)

Προσδιορισμός Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD)

Για την εκτίμηση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων και των ρυπασμένων νερών χρησιμοποιήθηκε η παράμετρος του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου.

Δεδομένου ότι οι αναμενόμενες τιμές BOD που θα μετρηθούν θα είναι μεταξύ 0-40mg O₂/L, θα μετρηθούν 432ml δείγματος.

Τα υλικά, σκεύη και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Σύστημα μέτρησης Oxi Top (μανόμετρο)
- Θάλαμος επώασης (20°C)
- Μπουκάλια μέτρησης καφέ χρώματος
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Λαιμός από καουτσούκ
- Καυστικό νάτριο (NaOH)



Εικόνα 3.6 : Φιάλες BOD με τα ειδικά πώματα OxiTop ,τοποθετημένες πάνω στο σύστημα μαγνητικού αναδευτήρα.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του BOD είναι η εξής:

- i. Αναγραφή ημερομηνίας και είδους δείγματος (εισόδου, εξόδου) πάνω στα μπουκάλια μέτρησης καφέ χρώματος
- ii. Προσθήκη μαγνητικού αναδευτήρα στο μπουκάλι μέτρησης
- iii. Μέτρηση με ακρίβεια 432ml δείγματος και τοποθέτηση αυτού στα μπουκάλια μέτρησης
- iv. Εισαγωγή της θήκης από καουτσούκ στο λαιμό του μπουκαλιού
- v. Προσθήκη 2 ταμπλετών καυστικού νατρίου στην θήκη από καουτσούκ με την βοήθεια λαβίδας
- vi. Βίδωμα του Oxi Top πάνω στο μπουκάλι με το δείγμα και μηδενισμός προηγούμενων μετρήσεων
- vii. Τοποθέτηση των μπουκαλιών μέτρησης στο θάλαμο επώασης για 5 ημέρες

- viii. Μετά το πέρας των 5 ημερών λαμβάνεται η τιμή της πέμπτης ημέρας σε $\text{mg O}_2/\text{L}$, όπου αντιστοιχεί και στο BOD_5 καθώς για τον όγκο δείγματος που μετρήσαμε ο συντελεστής πολλαπλασιασμού είναι 1

Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, δηλαδή της ποσότητας οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO_2 και H_2O , χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη διαδικασία.

Τα υλικά, σκεύη και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Φιαλίδια kit με όλα τα απαραίτητα αντιδραστήρια (εύρους μέτρησης 0-150 $\text{mg O}_2/\text{L}$)
- Φορητό φασματοφωτόμετρο HACH
- Θερμοαντιδραστήρας
- Πιπέττα Eppendorf και tips του 1ml



Εικόνα 3.7 : Κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση του COD.
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του COD είναι η εξής:

- Ανακίνηση των φιαλιδίων με τα αντιδραστήρια για να διαλυθεί το ίζημα στον πυθμένα
- Χρησιμοποιώντας αυτόματη πιπέτα Eppendorf, προσθήκη 2ml δείγματος στο ειδικό φιαλίδιο που περιέχει το οξειδωτικό μέσο (Διχρωμικό κάλιο) και τον καταλύτη
- Κατασκευή τυφλού διαλύματος με προσθήκη 2ml απιονισμένου νερού στο ειδικό φιαλίδιο
- Ανακίνηση του φιαλιδίου και τοποθέτηση του στον θερμοαντιδραστήρα για οξείδωση στους 150°C για 120min

- v. Μετά το πέρας των 2 ωρών αφήνεται το δείγμα να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου για 30min
- vi. Σκούπισμα με χαρτί του εξωτερικού του φιαλιδίου και μέτρηση του COD στο φορητό φασματοφωτόμετρο HACH χρησιμοποιώντας την μέθοδο 430 COD LR, αφού πρώτα έχει χρησιμοποιηθεί ως τυφλό το φιαλίδιο με τα 2ml απιονισμένου νερού

Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου (Total P) και ολικού αζώτου (Total N)

Για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό kit LCK-349 ($\text{PO}_4\text{-P}/\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$) της εταιρίας Hach. Όσον αφορά τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό kit LCK-238 (5-40 LATON) της εταιρίας Hach.



Εικόνα 3.8 : Κυψελίδες της HACH που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις (Total N) και (Total P) αντιστοίχως.

3.2.5. Μέτρα ατομικής προστασίας εμπλεκομένων

Καθώς το πείραμα σχετίζεται με βαρέα μέταλλα, οι εμπλεκόμενοι έπρεπε να ακολουθούν αυστηρά και με μεγάλη προσοχή συγκεκριμένους κανόνες υγιεινής και ενδυμασίας, έτσι ώστε σε καμία περίπτωση να μην έρθουν σε επαφή με αυτά. Όσον αφορά την ενδυμασία οι εμπλεκόμενοι έπρεπε να έχουν την κατάλληλη ένδυση και υπόδηση, η οποία περιελάμβανε:

- Κλειστά παπούτσια
- Μακρύ παντελόνι
- Γάντια μιας χρήσεως τύπου latex
- Πλαστικά επιμανίκια μιας χρήσεως τα οποία είχαν ως σκοπό την κάλυψη τυχών κενών ανάμεσα στα γάντια και την ρόμπα
- Ολόσωμη φόρμα ή ρόμπα χημικής προστασίας τύπου 3M (κατά την εργασία στον υδροβιότοπο), η οποία έμπαινε πάνω από τα ρούχα που ήδη φορούσε κατά την άφιξή του στον τόπο του πειράματος και έβγαине μόνο κατά την λήξη του πειράματος και την αποχώρηση του από τον χώρο
- Γάντια πολλαπλών χρήσεων με παχύ στρώμα latex, τα οποία τοποθετούνταν πάνω από τα γάντια μιας χρήσεως για μεγαλύτερες αντοχές (κατά την εργασία στον υδροβιότοπο).

4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

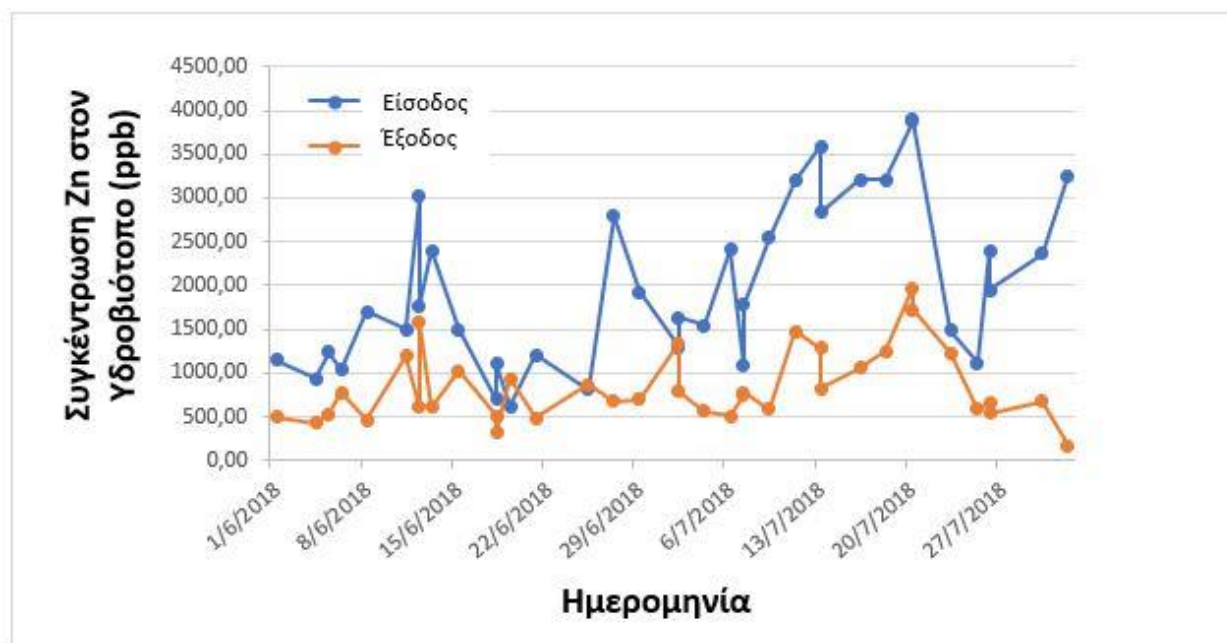
Για την παρούσα εργασία η διάρκεια της λειτουργίας του πειράματος ήταν 4 μήνες και κύριος σκοπός της ήταν η μελέτη της δυνατότητας απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων μέσω τεχνητού υδροβιότοπου από λύμα δευτερογενούς επεξεργασίας, καθώς και της δυνατότητας περαιτέρω απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου (BOD & COD), των ολικών αιωρούμενων στερεών, του ολικού φωσφόρου και ολικού αζώτου. Για τις ανάγκες του πειράματος έγιναν δύο φάσεις λειτουργίας οι οποίες διήρκησαν 65 και 30 μέρες αντίστοιχα. Η πρώτη φάση λειτουργίας πραγματοποιήθηκε με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Ni, Zn, Cd) και συγκεκριμένα διπλάσιες των ορίων που έχουν θεσπιστεί με το ΦΕΚ 354B/8.3.11 για την επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων, δηλαδή σε επίπεδα περίπου 20μg/L Cd, 4000μg/L Zn και 400μg/L Ni. Για την δεύτερη φάση λειτουργίας, η τροφοδότηση του υδροβιότοπου με λύμα επιβαρυνόμενο με βαρέα μέταλλα σταμάτησε για 20 ημέρες, τροφοδοτώντας τον μονάχα με λύμα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας χωρίς την παρουσία μετάλλων και στην συνέχεια ξεκίνησε ξανά για περίοδο 30 ημερών η συνεχής λειτουργία με λύμα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας με βαρέα μέταλλα στις ίδιες συγκεντρώσεις. Η δεύτερη φάση πραγματοποιήθηκε με σκοπό την διερεύνηση της επίδρασης αυτής της περιοδικής παύσης τροφοδοσίας βαρέων μετάλλων στο σύστημα στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των μετάλλων μετά την επαναλειτουργία του ρεύματος με λύμα βαρέων μετάλλων, ειδικά για το νικέλιο, του οποίου τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις της πρώτης φάσης έδειξαν μια πτωτική πορεία με την πάροδο του χρόνου κατά την πρώτη φάση λειτουργίας.

4.1. Αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

4.1.1. Απομάκρυνση Ψευδαργύρου (Zn)

Πρώτη φάση λειτουργίας πειράματος

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την βοήθεια τεχνητού υδροβιότοπου και με το αλόφυτο *J. acutus* για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων στα λύματα και συγκεκριμένα σε αυτή τη περίπτωση του ψευδαργύρου εμφανίζουν απομάκρυνση 51% και παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



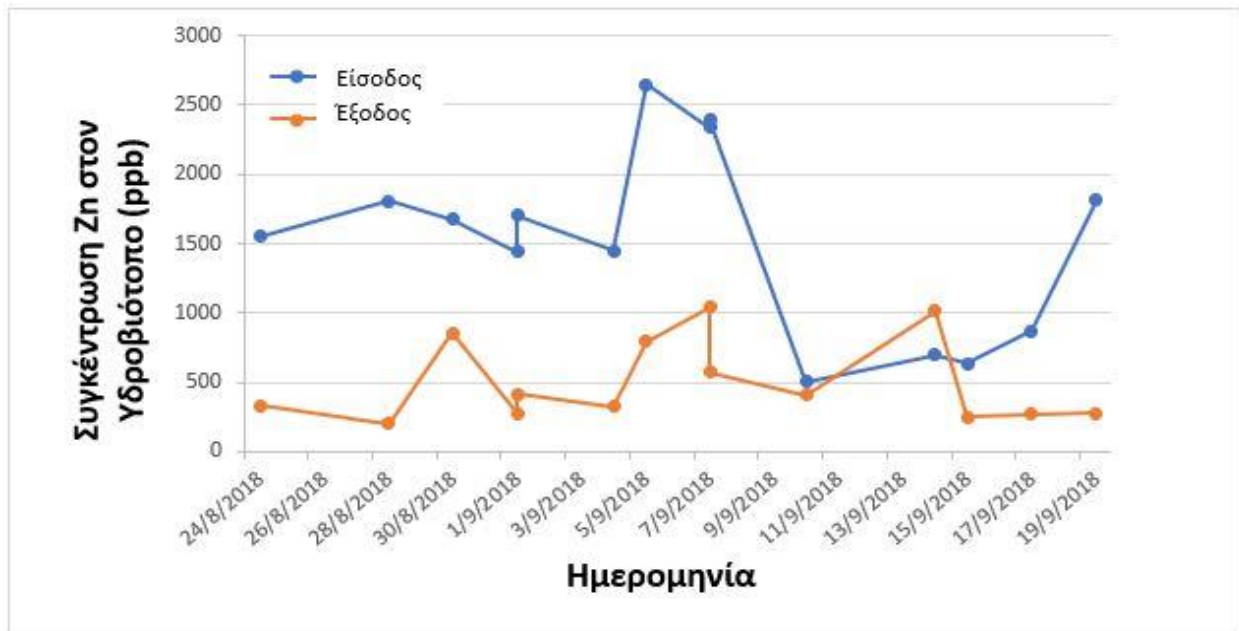
Εικόνα 4.1 : Συγκέντρωση Zn στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ με το φυτό *J. acutus* κατά την πρώτη πειραματική φάση.

Από το πιο πάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η μέση συγκέντρωση εισόδου για Zn είναι 2000 $\mu\text{g/L}$ και το ποσοστό απομάκρυνσης είναι αρκετά ικανοποιητικό. Με βάση αυτά τα δεδομένα είχε ως επακόλουθο η συγκέντρωση εξόδου του ΤΥ για τον Zn να είναι εντός ασφαλών ορίων σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που παρουσίασαν και άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την απομάκρυνση του Zn, Ni και Cu από τους Galletti et al. (2010) και χρησιμοποίησαν *P. australis* διαπιστώθηκε ότι οι ΤΥ οριζόντιας ροής είναι μια αποτελεσματική διαδικασία για απομάκρυνση μετάλλων αφού σημειώθηκε απομάκρυνση 26% έως 87% για τον ψευδάργυρο. 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. Σε μια άλλη υδροπονική μελέτη του Christofilopoulos (2017) με τη χρήση του ίδιου φυτού με την παρούσα πειραματική εργασία *J. acutus* και συγκέντρωση του Zn στην είσοδο περίπου 4000 $\mu\text{g/L}$ επιτεύχθηκε απομάκρυνση ψευδαργύρου κατά 98%.

Δεύτερη φάση λειτουργίας πειράματος

Ο ψευδάργυρος, κατά την δεύτερη φάση λειτουργίας του πειράματος εμφανίζει μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης σε σχέση με την πρώτη φάση και συγκεκριμένα 60%, αυξημένη δηλαδή κατά 10% σε σχέση με την απομάκρυνση που σημειώθηκε στην πρώτη πειραματική φάση και παρουσιάζεται στο πιο κάτω διάγραμμα.

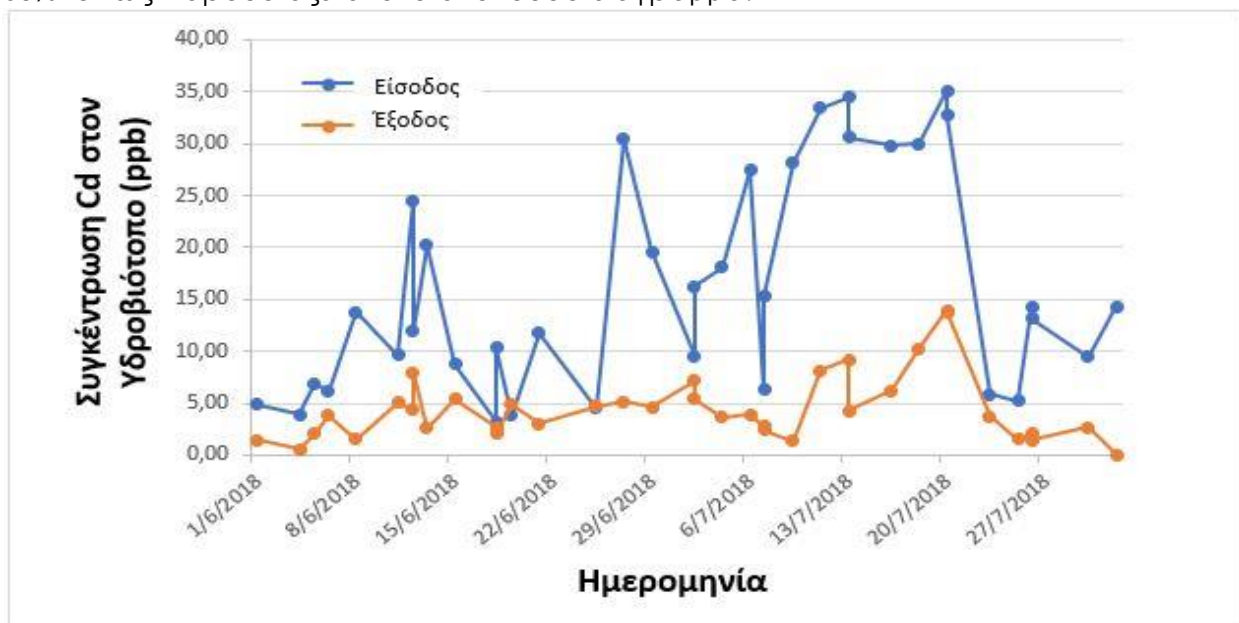


Εικόνα 4.2 : Συγκέντρωση Zn στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ με το φυτό *J. acutus* κατά την δεύτερη πειραματική φάση.

4.1.2. Απομάκρυνση Καδμίου (Cd)

Πρώτη φάση λειτουργίας πειράματος

Κατά την εξέταση της απομάκρυνση του καδμίου από τα λύματα με την ίδια τεχνική όπως και στον ψευδάργυρο παρουσιάστηκε μεγαλύτερη απομάκρυνση η οποία ανέρχεται στο 65% όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



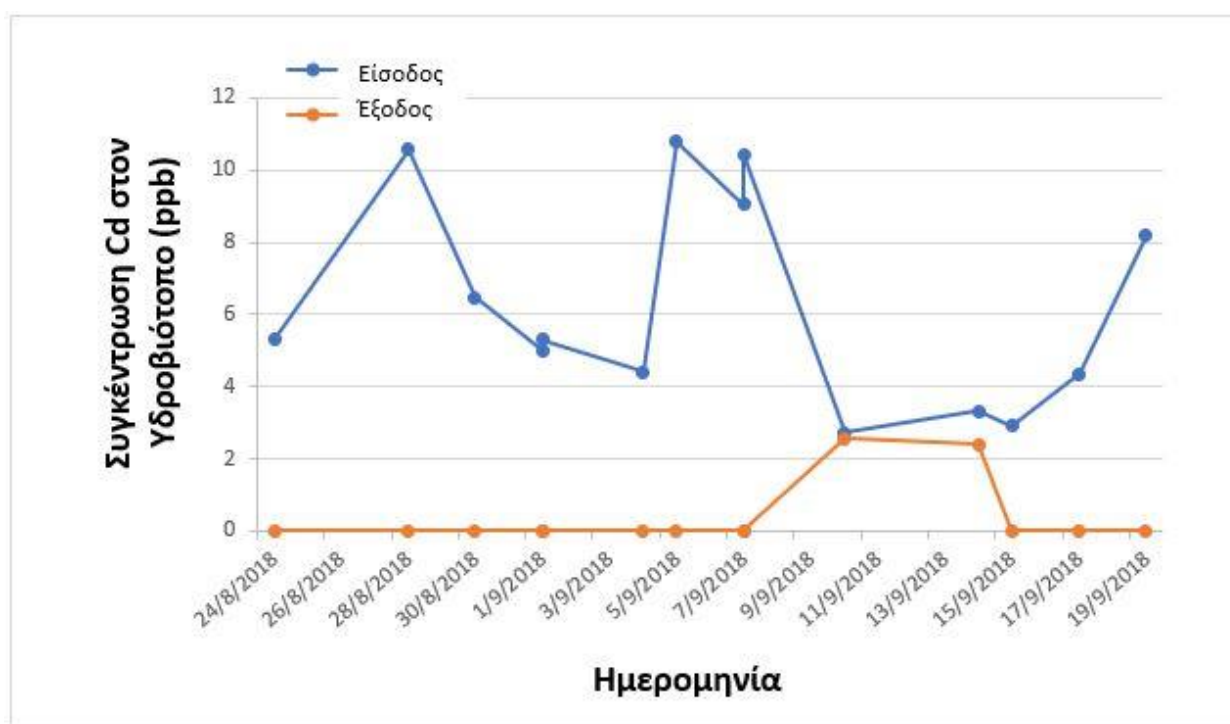
Εικόνα 4.3 : Συγκέντρωση Cd στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ με το φυτό *J. acutus* κατά την πρώτη πειραματική φάση.

Το σχεδιάγραμμα ομολογεί πως η μέση συγκέντρωση εισόδου για το Cd είναι 17μg/L. Με εξαίρεση μόνο ελάχιστες ημέρες δειγματοληψίας η συγκέντρωση Cd που επιτεύχθηκε στην έξοδο του υδροβιότοπου ήταν εντός ορίων ασφαλείας καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής φάσης.

Στην έρευνά τους οι Liu et al. (2007) για 19 φυτά υδροτόπων φυτεμένα σε ΤΥ, μελέτησαν την απομάκρυνση του Cd συγκέντρωσης 500 μg/L η οποία ανέρχεται στο 90% της οποίας η βλάστηση να απομακρύνει περίπου το 18%. Συγκεκριμένα για το *J. acutus* όπως διερευνήθηκε από τον Christofiloroulos (2017) σε υδροπονικό πείραμα, υπήρξε ολική απομάκρυνση Cd με το *J. acutus* να μην εμφανίζει ίχνη του στοιχείου στους ιστούς του. Βάση των παραπάνω, κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης Cd αποτελεί 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).

Δεύτερη φάση λειτουργίας πειράματος

Στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας, το κάδμιο φαίνεται να επιτυγχάνει απομάκρυνση 88%, παρουσιάζει δηλαδή αύξηση κατά 25% από αυτή της πρώτης φάσης λειτουργίας του πειράματος.



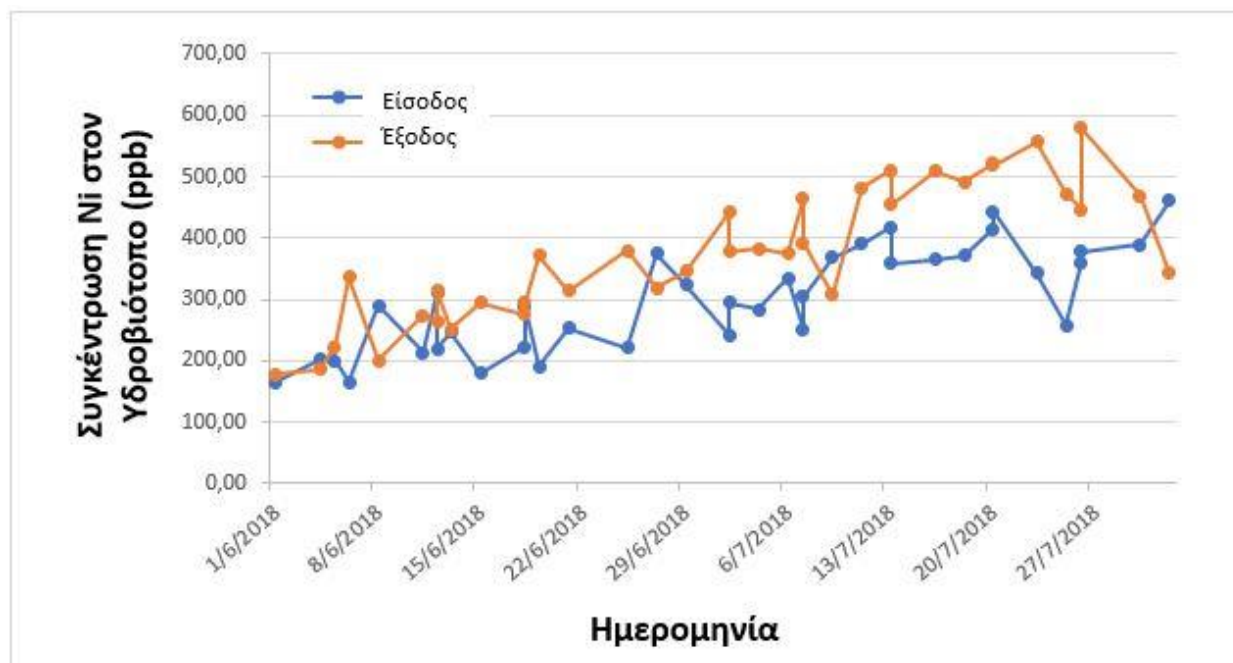
Εικόνα 4.4 : Συγκέντρωση Cd στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ με το φυτό *J. acutus* κατά την δεύτερη πειραματική φάση.

Σχεδόν καθ' όλη την διάρκεια της δεύτερης πειραματικής φάσης, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο διάγραμμα 4.4, οι συγκεντρώσεις καδμίου στην έξοδο του ΤΥ ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης του οργάνου για αυτό και προσδίδεται μηδενική τιμή.

4.1.3. Απομάκρυνση Νικελίου (Ni)

Πρώτη φάση λειτουργίας πειράματος

Στη περίπτωση του νικελίου η απόδοση του συστήματος έδωσε αρνητικές τιμές απομάκρυνσης οδηγώντας στην υπόθεση πλήρωσης του συστήματος με νικέλιο και μείωσης της ικανότητας απομάκρυνσης στο -29% και εμφανίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Εικόνα 4.5 : Συγκέντρωση Ni στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ με το φυτό *J. acutus* κατά την πρώτη πειραματική φάση.

Πρωτού αναλύσουμε τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, αξίζει να σημειωθεί ότι αποτελούν ένα κομμάτι της συνεχούς λειτουργίας του υδροβιότοπου με την διπλωματική εργασία της Αγιουτάντη Ροζαλίας (2018) να αποτελεί το πρώτο μέρος του όλου πειράματος. Σημαντικό είναι να αναφέρουμε ότι κατά την περίοδο λειτουργίας του υδροβιότοπου από την Αγιουτάντη σημειώθηκε μέση απομάκρυνση 23,36%, καθώς σε αντίστοιχο διάγραμμα φαίνεται ότι η καμπύλη της εκροής σε ορισμένα σημεία ταυτίζεται ή και ξεπερνάει την καμπύλη της εισροής προς το τέλος της πειραματικής περιόδου, δηλαδή μετρίεται υψηλή συγκέντρωση νικελίου στο ρεύμα εξόδου του ΤΥ που δείχνει ότι το σύστημα δεν ήταν ικανό για περαιτέρω απομάκρυνση του συγκεκριμένου μετάλλου.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το παρών πείραμα δεν ήταν ικανοποιητικά λόγω του ότι η μέση συγκέντρωση εξόδου για το Ni παρατηρήθηκε να είναι μεγαλύτερη της συγκέντρωσης εισόδου πράγμα που μας οδήγησε στην αρνητική μέση απομάκρυνση. Αυτό ομολογεί αδυναμία του συστήματος για απομάκρυνση του στοιχείου πιθανό λόγω μεγάλης συσσώρευσης και κορεσμού του στις ρίζες τους. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι

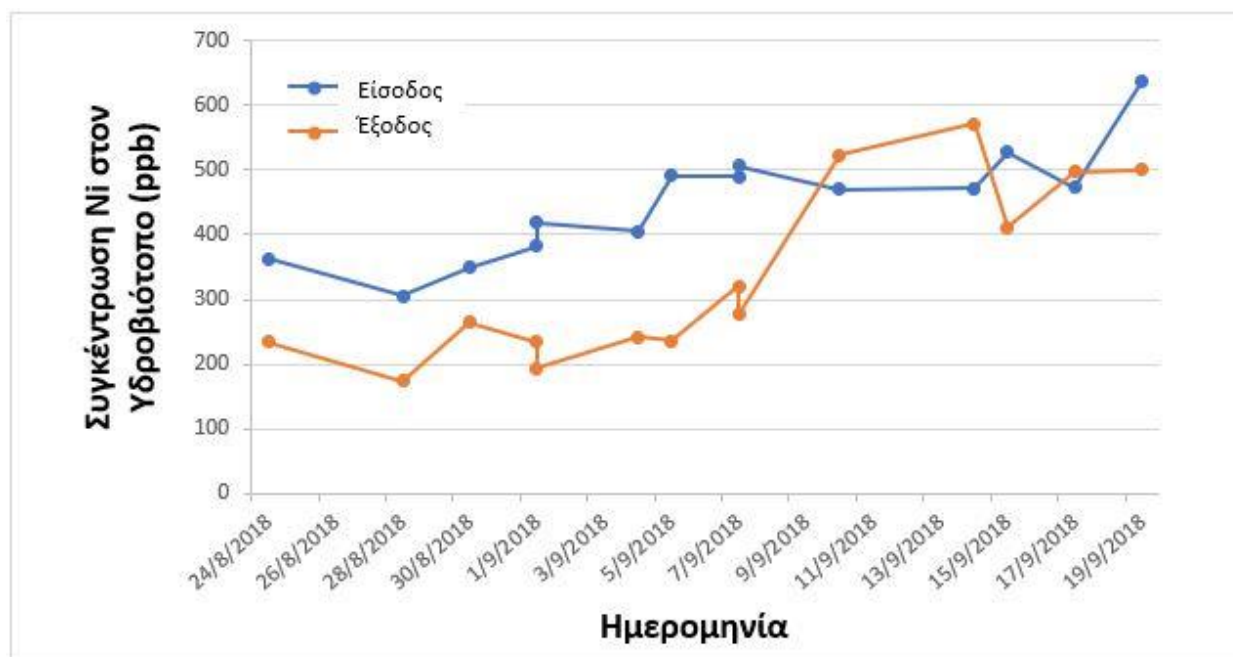
η συγκέντρωση εισόδου ήταν χαμηλότερη από την επιθυμητή ενώ η εξόδου μεγαλύτερη των ορίων ασφαλείας.

Σύμφωνα με άλλες μελέτες και συγκεκριμένα των Lesage et al. (2007) επιτυγχάνεται απομάκρυνση του στοιχείου σε ποσοστό 49%. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να προσθέσω ότι για να θεωρηθεί πετυχημένη μια τέτοιου είδους πειραματική μέθοδος θα πρέπει να μελετηθεί η διαδικασία και η επεξεργασία της πρόσληψης των μετάλλων από τα φυτά αφού αυτές η διαδικασίες ευθύνονται για τον χρόνο παραμονής των μετάλλων στον ΤΥ και την πιθανότητα επαναπελευθέρωσης στοιχείων στο σύστημα (Weis and Weis, 2003).

Είναι γνωστό ότι το νικέλιο αφαιρείται σε τεχνητούς υδροβιότοπους κυρίως με προσρόφηση και όχι με καθίζηση. Κατά συνέπεια, πιστεύεται ότι το σύστημα μετά από μια μακρά περίοδο συνεχούς λειτουργίας έφτασε την ικανότητα προσρόφησης και έτσι μείωσε την αποτελεσματικότητά του στην αφαίρεση Νί. Πράγμα που οδήγησε στη δεύτερη φάση λειτουργίας του πειράματος για την επίλυση της πιο πάνω υπόθεσης (Weis and Weis, 2003, Αγιουτάντη, 2018).

Δεύτερη φάση λειτουργίας πειράματος

Σχετικά με την απομάκρυνση του νικελίου κατά την δεύτερη πειραματική φάση καταγράφηκε ποσοστό απομάκρυνσης ύψους 27%, στο οποίο φαίνεται φανερά η επίδραση αυτής της περιοδικής παύσης τροφοδοσίας βαρέων μετάλλων στον υδροβιότοπο για το διάστημα των 20 ημερών στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του συγκεκριμένου στοιχείου. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται αναλυτικά και στο διάγραμμα 4.6.



Εικόνα 4.6 : Συγκέντρωση Νί στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ με το φυτό *J. acutus* κατά την δεύτερη πειραματική φάση.

Όπως προαναφέρθηκε με την παύση λειτουργίας της αντλίας στο κανάλι των βαρέων μετάλλων για το διάστημα αυτό των 20 ημερών λαμβάνουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα για την απομάκρυνση του νικελίου μετά την επαναπροσθήκη του στον ΤΥ.

4.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λύματος

4.2.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λύματος πρώτης πειραματικής φάσης

Κατά τη λειτουργία του πειράματος μετρήθηκαν επίσης το δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP), το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) τα οποία μετρήθηκαν στην είσοδο και στην έξοδο του υδροβιότοπου. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσες τιμές των πιο πάνω χαρακτηριστικών του λύματος.

Πίνακας 4.1 : Τιμές pH, EC, TDS, ORP, DO στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ (n=38) κατά την πρώτη πειραματική φάση.

	Είσοδος	Έξοδος
pH	7,56 ± 0,08	7,20 ± 0,04
EC(μs/cm)	980,18 ± 24,95	1408,84 ± 150,81
TDS(mg/L)	482,50 ± 12,56	701,66 ± 77,74
ORP(mV)	174,58 ± 15,52	169,51 ± 17,18
DO(mg/L)	7,68 ± 0,64	7,20 ± 0,92

Από τον πιο πάνω πίνακα μπορούμε να συμπεράνουμε την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Σε παρόμοια μελέτη με ΤΥ συνεχούς ροής με το φυτό *Juncus acutus* για επεξεργασία δευτερογενώς επεξεργασμένου αστικού λύματος καταγράφηκε αύξηση στην εξατμισοδιαπνοή και στην αύξηση του βάθους της στήλης νερού και αυτό έχει άμεσο αντίκτυπο στην μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αφού επίσης αυξάνεται (Christofilopoulos 2017).

Αύξηση παρουσίασαν και τα ολικά διαλυμένα στερεά, τέτοιες μετρήσεις σαν αυτή μπορεί να οφείλονται σε εξατμισοδιαπνοή δηλαδή την εξάτμιση του νερού από την επιφάνεια του εδάφους και των φυτών με την συνδυασμένη απώλεια νερού μέσω της διαπνοής. Στο pH των λυμάτων παρουσίασε μια μικρή μείωση η οποία πιθανό να οφείλεται στα οργανικά οξέα που αποβάλλονται από τις ρίζες της βλάστησης (Dimitroula et al. 2015).

Ακόμη το pH μπορεί να χαρακτηριστεί ως ουδέτερο, πράγμα που ομολογεί την αναμενόμενη προσρόφηση των μετάλλων, τους χηλικούς σχηματισμούς καθώς και την ανταλλαγή των ιόντων στο υπόστρωμα λόγω του ουδέτερου περιβάλλοντος εντός του υδροβιότοπου. Το ουδέτερο αυτό περιβάλλον μπορεί όμως να σταθεί εμπόδιο στον μηχανισμό της κατακρήμνισης μιας και δεν ευνοεί τις συνθήκες (Γκαύρου, 2016).

Μείωση καταγράφηκε και στο δυναμικό οξειδοαναγωγής όπου οι παράγοντες μεταβολής του φαίνεται να είναι πολλοί όπως η ηλιακή ακτινοβολία και η θερμοκρασία και αυτό

καθιστά εμπόδιο στην εύρεση του ακριβούς αιτίου για την συγκεκριμένη μεταβολή του (Szogi et al. 2004).

Η διαφορά που παρατηρείται στις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου κατά την έξοδο του από τον ΤΥ είναι ελαφρώς μειωμένες σε σχέση με τις τιμές εισόδου και σύμφωνα με την μελέτη που πραγματοποιήθηκε πάνω στην επίδραση διάφορων τύπων φυτών στους τεχνητούς υδροβιότοπους (Sewwandi et al., 2010) αυτές οι μειωμένες τιμές πιθανό να οφείλονται στην εμπόδιση της διάχυσης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο νερό, λόγω σκίασης από τα φυτά. Αλλά με βάση την μελέτη των (Rehman et al. 2016) δεν μπορεί να αποδοθεί εξ ολοκλήρου η αίτια της μείωσής του διαλυμένου οξυγόνου στην σκίαση του από τα φυτά καθώς εξαρτάται και από άλλους αμέτρητους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Στην πρώτη πειραματική φάση πραγματοποιήθηκαν εβδομαδιαίως επίσης μετρήσεις για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), για το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD₅), των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), το ολικό άζωτο (Total N) και για το ολικό φώσφορο (Total P). Οι μετρήσεις παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.2 : Τιμές COD, BOD₅, TSS, Total N, Total P στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ (n=14) καθώς και η απομάκρυνση τους κατά την δεύτερη πειραματική φάση.

	Είσοδος	Έξοδος	Απομάκρυνση(%)
COD (mg/L)	14,29 ± 6,26	15,86 ± 3,84	-11
BOD₅ (mg/L)	6,71 ± 2,75	10,00 ± 1,91	-48,9
TSS (mg/L)	9,40 ± 6,48	0,26 ± 0,53	98
Total N (mg/L)	11,74 ± 1,75	3,02 ± 0,47	74,2
Total P (mg/L)	2,44 ± 0,31	1,74 ± 0,38	28,6

Όπως εμφανίζεται στον πίνακα το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο παρουσίασε αρνητική απομάκρυνση -11% κατά την έξοδο του από τον ΤΥ όπως και το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο με -48.9% και αυτό θεωρείται ότι προέκυψε λόγω των ήδη ιδιαίτερα χαμηλών συγκεντρώσεων COD και BOD στην εισροή ως ένα δευτερογενώς επεξεργασμένο λύμα. Πολύ χαμηλό ρυπαντικό φορτίο παρουσιάζεται και στην μελέτη του (Fountoulakis et al., 2017).

Η μελέτη και η απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων στερεών από τους ΤΥ είναι απαραίτητη αφού αυτά ευθύνονται για την θολότητα των υδάτινων συστημάτων και κατ' επέκταση τον εμπόδιο της εισόδου του ηλιακού φωτός περιορίζοντας τη φωτοσύνθεση και την ανάπτυξη των υδρόβιων οργανισμών (Christofilopoulos 2017). Τα ολικά αιωρούμενα στερεά εμφάνισαν επαρκή αποτελέσματα αφού υπέστηκαν σχεδόν ολική απομάκρυνση που έφτασε το 98%. Σε έρευνα για την απόδοση των ΤΥ στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων με τη χρήση *P. australis* ο Vymazal (2014) παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης των ολικών αιωρούμενων στερεών 72% σε οικιακά λύματα ενώ σε απόβλητα που παράγονται από την εποχική επεξεργασία τροφίμων η αφαίρεση τους ανέρχεται στο 80%.

Το βασικότερο πρόβλημα από την αύξηση της συγκέντρωσης του αζώτου και του φωσφόρου είναι ο ευτροφισμός κατά τον οποίο επέρχεται υπέρμετρη ανάπτυξη βακτηρίων και άλγεων με αποτέλεσμα τη δημιουργία φυτοπλαγκτόν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της διέλευσης του φωτός στο νερό δηλαδή τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, τον θάνατο των φωτοσυνθετικών οργανισμών και κάποιων ασπόνδυλων ή άλλων υδρόβιων οργανισμών. Λόγω αυτών των προβλημάτων θεωρείται βασική η λειτουργία απομάκρυνσής τους από τα λύματα αφού δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 2,0 mg/L και το 15 mg/L, αντίστοιχα (Νταρακάς 2010). Στη δεδομένη πειραματική φάση αποδείχθηκε αρκετά ικανοποιητική η λειτουργία του ΤΥ όσο αφορά την απομάκρυνση του ολικού αζώτου και του ολικού φωσφόρου καθώς σημειώθηκε απομάκρυνση 74,2% και 28,6% αντίστοιχα. Σε παρόμοια έρευνα των Temel et al. (2017) σε ΤΥ με τη χρήση του φυτού *J. acutus* είχε εκτιμηθεί απομάκρυνση ολικού αζώτου 24,2% έως 38,9% και ολικού φωσφόρου 80% έως 92%. Άλλοι μελετητές επισημαίνουν πως η αφαίρεση ολικού αζώτου που επιτυγχάνεται ανέρχεται στο 14% έως 52% (H. Wu et al. 2015), ενώ σε αντίστοιχη έρευνα, οι Stottmeister et al. (2003) ανέφεραν ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού φωσφόρου να αγγίζει μόλις το 0,15% έως 1,05%.

4.2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λύματος δεύτερης πειραματικής φάσης

Κατά τη διάρκεια της δεύτερης πειραματικής εργασίας, εκτός από την έρευνα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, υπολογίσθηκε και η μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του λύματος.

Πίνακας 4.3 : Τιμές pH, EC, TDS, ORP, DO στην είσοδο και έξοδο του ΤΥ (n=14) κατά την δεύτερη πειραματική φάση.

	Είσοδος	Έξοδος
pH	7,55 ± 0,05	7,30 ± 0,07
EC (μs/cm)	862,79 ± 59,25	1693,36 ± 250,17
TDS (mg/L)	423,07 ± 29,72	849,07 ± 130
ORP (mV)	190,82 ± 12,35	158,30 ± 22,15
DO (mg/L)	7,41 ± 0,78	6,84 ± 1,17

Όπως διακρίνεται από τον πίνακα 4.3 οι τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών έχουν παρόμοια μεταβολή σε σχέση με τη πρώτη φάση. Το pH μειώθηκε κατά την έξοδο του από τον ΤΥ όπως και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP). Την ίδια μείωση σημείωσε και το διαλυμένο οξυγόνο (DO). Από την άλλη η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) παρουσίασαν τέτοια αύξηση ώστε η έξοδος τους από τον υδροβιότοπο ήταν διπλάσια από της εισόδου.

Ανάλογη συμπεριφορά έδειξαν και τα αποτελέσματα των μετρήσεων των τιμών του COD, BOD₅, TSS, Total N και Total P κατά την δεύτερη πειραματική φάση παρουσιάζονται πιο κάτω.

Πίνακας 4.4 : Τιμές COD, BOD₅, TSS, Total N, Total P στην είσοδο και έξοδο του TY (n=5) καθώς και η απομάκρυνση τους κατά την δεύτερη πειραματική φάση.

	Είσοδος	Έξοδος	Απομάκρυνση(%)
COD (mg/L)	10,33 ± 3,78	19,00 ± 2,64	-83,87
BOD₅ (mg/L)	6,00 ± 1,73	10,00 ± 1,73	-66,66
TSS (mg/L)	10,25 ± 1,58	2,84 ± 2,60	72,66
Total N (mg/L)	16,93 ± 1,98	3,18 ± 0,85	81,24
Total P (mg/L)	2,30 ± 0,23	1,23 ± 0,60	46,45

Σχετικά με το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο αυξήθηκε κατά πολύ η αρνητική του απομάκρυνση σε σχέση με τα αποτελέσματα της πρώτης πειραματικής φάσης αφού από -11% ανήλθε στο 83,87%. Την ίδια αρνητική αύξηση παρουσίασε και το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο καθώς από -48.9% έφτασε το -66,66%. Ακόμη παρόλο που στα ολικά αιωρούμενα στερεά μειώθηκε η απομάκρυνση τους σε σχέση με τα αποτελέσματα της πρώτης φάσης (98%) παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα (72,66%). Τέλος, το ολικό άζωτο και το ολικό φώσφορο, κατά τη διάρκεια της δεύτερης λειτουργίας του πειράματος, εμφάνισαν αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης 81,24% και 46,45% αντίστοιχα.

Τέλος από την οπτική παρατήρηση της φυσιολογίας των φυτών καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος αποδείχθηκε πως τα φυτά *J. acutus* είχαν μεγάλη ανθεκτικότητα στην καταπόνησή τους από τις υψηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς κανένα δεν εμφάνισε σύμπτωμα τοξικότητας, ανεπαρκής ή καχεκτική ανάπτυξη ριζικού συστήματος, κατσαρά ή αποχρωματισμένα φύλλα, φύλλα χλώρωσης ή μαρασμού. Επομένως, οι μεγάλες αυτές δυνατότητες του φυτού το καθιστούν ικανό να χρησιμοποιηθεί σε τεχνητούς υδροβιότοπους για την επεξεργασία λυμάτων και γενικά ρυπασμένων νερών.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1. Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως βασικό μέλημα την μελέτη αποτελεσματικότητας τεχνητού υδροβιότοπου με αλόφυτα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από αστικά λύματα δευτερογενούς επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το αλόφυτο *J. acutus* L όπου λόγω της ανοχής του στα βαρέα μέταλλα εμφάνισε ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Ακόμη ενδείκνυται να είναι η οικονομικότερη επιλογή φυτού αφού αποτελεί φυσική χλωρίδα της περιοχής και οι περιβαλλοντικές συνθήκες ευνοούν την ανάπτυξη τους.

Τα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν ήταν ο Ψευδάργυρος (Zn), το Κάδμιο (Cd) και το Νικέλιο (Ni). Ο υδροβιότοπος παρουσίασε αποτελεσματική απομάκρυνση των συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων με τις τιμές των μέσων απομακρύνσεων να ανέρχονται σε υψηλά επίπεδα για το Κάδμιο, 65% στη πρώτη φάση και 88% στη δεύτερη, σε ικανοποιητικά επίπεδα για τον Ψευδάργυρο, 51% στη πρώτη φάση και 60% στη δεύτερη. Όσον αφορά το Νικέλιο, παρατηρήθηκε μια πτωτική πορεία της απομάκρυνσης με την πάροδο του χρόνου οδηγώντας ακόμα και σε αρνητικές μέσες τιμές (-29%), που πιθανά να οφείλεται σε κορεσμό του συστήματος, ενώ η παροδική παύση παροχής μετάλλων και η επανατροφοδότηση τους στο σύστημα έδειξε πολύ πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα με τα ποσοστά απομάκρυνσης να αποκτούν θετικές μέσες τιμές (27%).

Εκτός από την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων εξετάστηκε και η ικανότητα του ΤΥ για την απομάκρυνση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών COD, BOD₅, TSS, Total N και Total P. Επιτυχή απομάκρυνση φαίνεται να εμφάνισαν τα TSS, Total N και Total P, με τα ποσοστά απομάκρυνσης τους να αγγίζουν τα 98%, 74,2% και 28,6% αντίστοιχα για την πρώτη φάση, ενώ 72,6%, 81,2% και 46,5% αντίστοιχα για την δεύτερη φάση του πειράματος. Όσον αφορά από την άλλη πλευρά τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση των BOD₅ και COD δεν έδειξαν μια θετική απόδοση του συστήματος όμως αυτό αποδίδεται στις ήδη πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και των δύο παραμέτρων στην εισροή.

Όπως αποδεικνύεται η εφαρμογή αυτής της μεθόδου επεξεργασίας λυμάτων μέσω ΤΥ ήταν αρκετά αποτελεσματική και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την τριτοβάθμια επεξεργασία και πιο συγκεκριμένα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Η απόδοση μίας τέτοιας μεθόδου επεξεργασίας όπως αυτή των ΤΥ κρίνεται από κάποιες παραμέτρους όπως, το είδος του ΤΥ, τον τύπο και τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λύματος, το φυτό που χρησιμοποιείται και τα νομοθετικά όρια που υπάρχουν για την διάθεσή τους.

5.2. Προτάσεις

Συνοψίζοντας, μερικές προτάσεις για την περαιτέρω μελέτη της μεθόδου των ΤΥ θα μπορούσαν να είναι ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας του ΤΥ στην απομάκρυνση και άλλων βαρέων μετάλλων εκτός των Zn, Ni και Cd, τα μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα έρευνας και λειτουργίας του ΤΥ, ο έλεγχος της μεταβολής του χρόνου παραμονής και τέλος

οι επιρροές των εξωτερικών παραγόντων όπως οι καιρικές συνθήκες και η κλιματική αλλαγή.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1. Διεθνής Βιβλιογραφία

Adams, A., Raman, A., Hodgkins D., 2012. How do the plants used in phytoremediation in constructed wetlands, a sustainable remediation strategy, perform in heavy-metal-contaminated mine sites?. *Water and Environment Journal*, 27, 373-386.

Adriano, D.C., 2001. Trace elements in the Terrestrial Environment. *Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*, 16, 625-675.

Alloway, B.J., 1995. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic Professional, Chapman & Hall, Second Edition, 155-164.

Ayers, R.S. and Westcot, D.W. 1985. *Water Quality for Agriculture*. FAO Irrigation and Drainage Paper 29 Rev. 1., FAO, Rome.

Baker, D.E., Copper, In., Alloway, B.J., 1990. *Heavy Metals in Soils*. New York: John Wiley & Sons, 151-196.

Brown, K., Brooks, K., 2002. *Bushland Weeds: A practical guide to their management*. Environmental Weeds Action Network, Greenwood, WA.

Cempel, M., Nikel, G., 2006. A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 375-382.

Chauhan, S., Thakur, Risikesh and Sharma, G.D., 2008. Nickel: its availability and reactions in soil. *Journal of Industrial Pollution Control*, 24, 1-8.

Chen, H.M., Zheng, C.R., Tu, C., Shen, Z.G., 2000. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals. *Chemosphere*, 41, 229-234.

Cheng, S., Grosse, W., Karrenbrock, F., Thoennessen, M., 2002. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering* 18, 317-325.

Christofilopoulos, S., 2017. Removal of bisphenol A from wastewater and groundwater with helophytes, Ph.D. Thesis, Technical University of Crete, Chania.

Christofilopoulos, S., Syranidou, E., Gkavrou, G., Manousaki, E., Kalogerakis, N., 2016. The role of halophyte *Juncus acutus* L. in the remediation of mixed contamination in a hydroponic greenhouse experiment. *Society of Chemical Industry*, 91, 1665-1674.

Daniel, D.E., 1993. Introduction, In: *Geotechnical Practice for Waste Disposal*. 3-14.

Das, P., Samantaray, S., Rout ,G.R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environmental Pollution*, 98, 29-36.

- Davis, R.D., 1984. Cadmium in sludge used as fertilizer. *Experienta*, 40, 117-126.
- Diagomanolin, V., Farhang, M., Ghazi-Khansari, M., Jafarzadeh, N., 2004. Heavy metals (Ni, Cr, Cu) in the Karoon waterway river, Iran. *Toxicology Letters*, 151, 63–68.
- Dimitroula, H., Syranidou, E., Manousaki, E., Nikolaidis, N.P., Karatzas, G.P., Kalogerakis, N., 2015. Mitigation measures for chromium-VI contaminated groundwater – The role of endophytic bacteria in rhizofiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 114–120.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2017. Trace Metals Analysis by ICP-MS – PBM. Ministry of Spatial Planning, Housing and Environment (2000) The Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation, The Hague, The Netherlands.
- 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. *The science of the total environment*, 408, 5097-5105.
- Ghosh, M., Singh, S.P., 2005. A Review on Phytoremediation of Heavy Metals and Utilization of its Byproducts. *Applied Ecology and Environmental Research*, 3, 1-18.
- Gillespie, Jr. W.B., Hawkins, W.B., Rodgers, Jr. J.H., Cano, M.L., Dorn, P.B., 2000. Transfers and transformations of zinc in constructed wetlands: Mitigation of a refinery effluent. *Ecological Engineering*, 14, 279–292.
- Harasim, P., Filipek, T., 2015. Nickel in the environment. *Journal of Elementology*, 20, 525-534.
- Hartman, W. J., 1975. An evaluation of land treatment of municipal wastewater and physical sitting facility installations. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 2, 178-191.
- Henry J.R. (2000) "An Overview of the Phytoremediation of Lead and Mercury" National Network of Environmental Management Studies (NNEMS), Prepared For U.S. Environmental Protection Agency, available on-line at: <http://www.clu-in.org/download/studentpapers/henry.pdf>
- International Zinc Association, 2014. Zinc in the environment.
- Iyaka, Y.A., 2011. Nickel in soils: A review of its distribution and impacts Department of Chemistry. *Scientific Research and Essays*, 6, 6774-6777.
- Khan, A.G., 2006. Mycorrhizoremediation—an enhanced form of phytoremediation-a Review. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 7, 503-514.
- Kirkham, M.B., 2006. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma*, 137, 19-32.

Kosolapov, D.B., Kusch, P., Vainshtein, M.B., Vatsourina, A.V., Wieûner, A., Kästner, M., Mülle, R.A., 2004. Microbial Processes of Heavy Metal Removal from Carbon-Deficient Effluents in Constructed Wetlands. *Engineering in Life Sciences*, 4, 403-411.

Kropschot, S.J., Doebrich, J.L., 2011. Uses of Zinc-The metal that is key to preventing corrosion, *Repu United States Geological Survey Fact Sheet*.

Lesage, E. et al., 2007. Accumulation of metals in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in Flanders. *Science of the Total Environment*, 380, 102-115.

Lindsay, W.L., 1972. Zinc in Soils and Plant Nutrition. *Advances in Agronomy*, 24, 147-186.

Liu, J., Dong, Y., Xu, H., Wang, D., Xu, J., 2007. Accumulation of Cd, Pb and Zn by 19 wetlandplant species in constructed wetland. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 947-953.

Macnicol, R.D., Beckett, P.H.T., 1985. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil*, 85, 107-129.

Manousaki, E., Kalogerakis, N., 2011. Halophytes Present New Opportunities in Phytoremediation of heavy metals and saline soils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 656-660.

Marchand, L., Mench, M., Jacob, D.L., Otte, M.L., 2010. Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasison the importance of plants and standardized measurements. *Environmental Pollution*, 158, 3447-3461.

Matagi, S.V., 1998. A Review of Heavy Metal Removal Mechanisms in Wetlands. *African Journal of Tropical Hydrobiology and Fisheries*, 8, 23-35.

Mench, M., Lepp, N., Bert, V., Schwitzguébel, J.-P., Gawronski, S.W., Schröder, P., Vangronsveld, J., 2010. Successes and limitations of phytotechnologies at field scale:outcomes, assessment and outlook from COST Action 859. *Journal of Soils and Sediments*, 6, 1039-1070.

Moustakas, K. N., Akoumianaki-Ioannidou, A., Barouchas, E. P., 2011. The effects of cadmium and zinc interactions on the concentration of cadmium and zinc in pot marigold (*Calendula officinalis* L.). *Australian Journal of Crop Science*, 5, 274-279.

Moustakas, K.N., Akoumianakis, A.K., Passam, C.H., 2001. Cadmium accumulation and its effect on yield of Lettuce, Radish, and Cucumber. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32, 1793-1802.

- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metalcontaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- Mungur, A.S., Shutes, R.B.E., Revitt, D.M., House, M.A., 1995. An assessment of metal removal from highway runoff by a natural wetland. *Water Science and Technology*, 32, 169-175.
- Naidu, R., Gupta, V.V.S.R., Rogers, S., Kookana, R.S., Bolan, N.S., Adriano, D.C., 2003. Bioavailability of metals in the soil plant environment and its potential role in risk assessment. *Bioavailability, toxicity and risk relationships in ecosystems*, 21-57.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Thomas and Clark, USA.
- Oosten, M.J., Maggio, A., 2015. Functional biology of halophytes in the phytoremediation of heavy metal contaminated soils. *Environmental and Experimental Botany*, 111, 135-146.
- Orcutt, D.M., Nilsen, E.T., 2000. The physiology of plants under stress – Soil and biotic factors.
- Peer, W.A., Baxter, I.R., Richards, E.L., Freeman, J.L., Murphy, A.S., 2005. Phytoremediation and Hyperaccumulator Plants. *Topics in current genetics*, 14, 84-84.
- Prasad, M.N.V., Freitas, H.M.O., 2003. Metal hyperaccumulation in plants-Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic journal of Biotechnology*, 6, available on-line at: <http://www.ejbiotechnology.info/content/vol6/issue3/>
- Qadir, M., Oster, J.D., 2004. Crop and irrigation management strategies for saline-sodic soils and waters aimed at environmentally sustainable agriculture. *Science of The Total Environment*, 323, 1-19.
- Qadir, M., Schubert, S., Steffens, D., 2004. Phytotoxic substances in soils. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 216-222.
- Qadir, S., Qureshi, M.I., Javed, S., Abdin, M.Z., 2004. Genotypic variation in phytoremediation potential of Brassica juncea cultivars exposed to Cd stress. *Plant Science*, 167, 1171-1181.
- Rai, P.K., 2008. Heavy Metal Pollution in Aquatic Ecosystems and its Phytoremediation using Wetland Plants: An ecosustainable approach. *International Journal of Phytoremediation*, 10, 133-160.
- Reed, S.C., Crites, R.W. and Middlebrooks, E.J., 1995. *Natural Systems for Waste Management and Treatment*. 308.

Salt, D. E., Smith, R. D., and Raskin, I., 1998. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49, 643-668.

Sheoran, A.S., Sheoran, V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19, 105-116.

Schwitzguébel, J. P., 2015. Phytoremediation of soils contaminated by organic compounds: hype, hope and facts. *Journal of Soils and Sediments*, 17, 1492-1502.

Syranidou, E., Christofilopoulos, S., Gkavrou, G., Thijs, S., Weyens, N., Vangronsveld, J. and Kalogerakis, N., 2016. Exploitation of Endophytic Bacteria to Enhance the Phytoremediation Potential of the Wetland Helophyte *Juncus acutus*. *Frontiers in Microbiology*, 7:1016. doi: 10.3389/fmicb.2016.01016.

Syranidou, E., Christofilopoulos, S., Politi, M., Weyens, N., Venieri, D., Vangronsveld, J., et al., 2017. Bisphenol-A removal by the halophyte *Juncus acutus* in a phytoremediation pilot: Characterization and potential role of the endophytic community. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 350-358.

U.S. Environmental Protection Agency - USEPA (2002) National Primary Drinking Water Regulations, EPA 816-F-02-013 kai 40 CFR 141.

Vymazal, J., Brezinová, T., 2016. Accumulation of heavy metals in aboveground biomass of *Phragmites australis* in horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 290, 232-242.

Walker, D.J., Hurl, S., 2002. The reduction of heavy metals in a stormwater wetland. *Ecological Engineering*, 18, 407-414.

Weis, J.S., Weis, P., 2003. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration, *Environmental International*, 30, 685-700.

Wu, H., Zhang, J., Ngo, H.H., Guo, W., Hu, Z., Liang, S., Fan, J., Liu, H., 2014. A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. *Bioresource Technology*, 175, 594-601.

Yanai, J., Zhao, F., McGrath, S., Kosaki, T., 2006. Effects of soil characteristics on Cd uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* Hance. *Environmental Pollution*, 139, 167-175.

Yeh, T.Y., Chou, C.C., Pan, C.T., 2009. Heavy metal removal within pilot-scale constructed wetlands receiving river water contaminated by confined swine operations. *Desalination*, 249, 368-373.

Zaimoglu, Z., 2006. Treatment of campus wastewater by a pilot-scale constructed wetland utilizing *Typha latifolia*, *Juncus acutus* and *Iris versicolor*. *Journal of Environmental Biology*, 27, 293-298.

Zarcinas, B.A., Ishak, C.F., McLaughlin, M.J., Cozens, G., 2004. Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia. 1. Peninsular Malaysia. *Environmental Geochemistry and Health*, 26, 343-357.

6.2. Ελληνική Βιβλιογραφία

Αγιουτάντη Ρ., 2018. Μελέτη αποτελεσματικότητας τεχνητού υγροβιότοπου με αλόφυτα για την απομάκρυνση Cd, Ni και Zn από αστικά λύματα, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

Βαγενάς Δ., 2003. Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος κ' Φυσικών Πόρων.

Βάρκας Α., Κατασκευή και Λειτουργία Συστημάτων Τεχνητών Υγροβιότοπων Κατακόρυφης Ροής Πιλοτικής Κλίμακας για την Επεξεργασία Αστικών Αποβλήτων, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.

Βαρνάβα Ρ., Αποκεντρωμένη Μονάδα Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων – Επαναχρησιμοποίηση Επεξεργασμένων Εκροών, Πτυχιακή εργασία, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λεμεσός.

Βλυσίδης Α., 2006 Σημειώσεις: Τεχνικές Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.

Βλυσίδης Α., 2007. Σημειώσεις: Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και νερών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθηνών Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Βόρδογλου Μ., 2017. Δασοκομική έρευνα της ικανότητας της κόμης δασοπονικών ειδών του αστικού χώρου να συγκρατεί βαρέα μέταλλα. Η περίπτωση του πολεοδομικού συγκροτήματος Θεσσαλονίκης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Γαλανάκη Κ., 2011. Φυτοεξυγίανση εδάφους από Cd και Pb με τα αλόφυτα: *Halimione portulacoides* (L.) Aellen, *Tamarix parviflora* (DC) και *Limnium monopetalum* (L.) Boiss, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Γκαύρου Γ., 2016. Ικανότητα απομάκρυνσης Cd, Ni και Zn τεχνητών υγροβιότοπων με δύο είδη αλοφύτων για επεξεργασία ρυπασμένου νερού, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

Εργαστηριακές Σημειώσεις του Μαθήματος Ελέγχου Ρύπανσης Νερών, 2018. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Ζαμπετάκης Α.Α., Μανιός Β.Θ., Καρατζάς Γ., 2005. Καινοτομικές μέθοδοι εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων, η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης.

Ζαφείρης Π., 2013. Χρήση αλόφυτων για την επεξεργασία αστικών λυμάτων με τεχνητό υγροβιότοπο υπό-επιφανειακής ροής, Πτυχιακή Εργασία, Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Καλλιάνου Χ., 2007. Ρύπανση και αποκατάσταση εδαφών, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Καλλιγέρη Ο., 2006. Μελέτη της Επίδρασης του Ψευδαργύρου στην Ανάπτυξη, Απόδοση και Συσσώρευση Θρεπτικών Στοιχείων στην Καλλιέργεια Μαρουλιού (*Lactuca Sativa* var. *Romana*). Πτυχιακή Εργασία, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καλαμάτας, Καλαμάτα.

Καλλιγέρη Χ.Α., 2006. Μελέτη της περιεκτικότητας στο έδαφος των στοιχείων Καδμίου και Μολύβδου, η επίρασή τους στη συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων στους ιστούς του μαρουλιού (*Lactuca Sativa* var. *Romana*). Πτυχιακή Εργασία, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καλαμάτας, Καλαμάτα.

Κάτσου, Ε., 2011. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη χρήση μεμβρανών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνος, Κ., Σαμαρά-Κωνσταντινίδου, Κ., 1998. Χημεία Περιβάλλοντος. 1η έκδοση, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

Κούτσικου Ι., 2010, Θαλάσσια Ρύπανση από Βαρέα Μέταλλα: Η περίπτωση του Αιγαίου Πελάγους, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.

Λαπαβίτσας Α., Διαχείριση και επεξεργασία αστικών λυμάτων μικρών οικισμών, με φυσικά συστήματα επεξεργασίας. Δυνατότητες εφαρμογής τεχνητών υγροβιοτόπων στο Νομό Ημαθίας, Μεταπτυχιακή διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.

Λέκκα Α., 2013. Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων – Περιγραφή και Λειτουργία Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων Ιωαννίνων, Πτυχιακή εργασία, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Τμήμα Μηχανολογίας, Ηράκλειο.

Λουφοπούλου Μ., 2018. Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Επεξεργασμένα Λύματα με Τεχνητούς Υγροβιότοπους, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

Μαλλιάρος Θ., Περιβάλλον Ρύπανση Τεχνικές Αντιρρύπανσης Αέρια, Υγρά και στερεά απόβλητα, Εκδόσεις Μεταίχμιο, Αθήνα, 2000

Μανουσάκη Ε., 2008. Χαρακτηρισμός της ικανότητας μεσογειακών φυτών για απομάκρυνση Pb και Cd από ρυπασμένα εδάφη, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Μαρκάκης Σ., 2014. Χρήση Αλόφυτων για την επεξεργασία Αστικών Λυμάτων σε Τεχνητό Υγροβιότοπο, Πτυχιακή Εργασία, Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Μαστρανδρέου Ι., 2018. Τεχνοοικονομικός σχεδιασμός Τεχνητών Υγροτόπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων απομακρυσμένων οικισμών. Η περίπτωση του Δήμου Ι.Π. Μεσολογγίου, Διπλωματική Εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.

Μουτάφη Λ., Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων με Φωτοκατάλυση και Τεχνητούς Υγροτόπους: Σύγκριση Βιβλιογραφικών και Πραγματικών Δεδομένων Λειτουργίας, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Μπασιάς Α., Κατσαβριάς Ε., 2010. Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων Αρσενικού (As), Χαλκού (Cu), Υδράργυρου (Hg) σε Δημόσια Δίκτυα Πόσιμου Νερού Δήμων του Νομού Χαλκιδικής. Πτυχιακή Εργασία, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.

Μπλάνας Γ., 2013. Φυτοεξυγίανση με το αλόφυτο *Limonium cornelianum* ρυπασμένων εδαφών με κάδμιο (Cd), Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Μπολανάκη Μ., 2017. Συσσώρευση Βαρέων Μετάλλων σε ανώτερα φυτά και μονοκύτταρους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, εκτεθειμένους σε ρυπασμένο περιβάλλον, Πτυχιακή εργασία, ΤΕΙ Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος.

Μωραΐτη, Ε., 2011. Παραγωγή μικροβιακού λίπους από αμυλούχα απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων, Πτυχιακή εργασία, Ανώτατο Τεχνολογικό Ίδρυμα Καλαμάτας, Τμήμα Τεχνολογίας Γεωργικών Τροφίμων.

Ναυτίλους της HELMEPA, 2018. Λύματα και υγρά απόβλητα.

Νταρακάς, Ε., 2010. Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος.

Παπαδημητρίου Κ., 2013. Αλληλεπίδραση της προσθήκης Καδμίου (Cd) και Ψευδαργύρου (Zn), στη συγκέντρωση αυτών, σε φυτά *Ocimum basilicum* "Genovese", Μεταπτυχιακή μελέτη, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής.

Παπαδημητρίου Λ., 2012. Φυτοσυσσώρευση καδμίου από το αλόφυτο *Limoniastrum Monopetalum*, Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Παρασκελίδου Μ., 2009. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο των τεχνητών υγρότοπων – Εφαρμογή σε ορεινή περιοχή του ν. Ροδόπης, Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Θεσσαλονίκη.

Ροδιτάκης Α., 2018. Διαχείριση Αστικών Λυμάτων. Η περίπτωση της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου Κρήτης. Αξιολόγηση της επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων λυμάτων για άρδευση, Διπλωματική εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Σχολή Θετικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ηράκλειο.

Σοφιανός Σ., 2016. Επεξεργασία λυμάτων υψηλής αλατότητας με υγροβιότοπους, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

Στυλιανός Μ., 2006. Φυσικά Συστήματα, Τεχνητοί Υγρότοποι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Εφαρμογές και Συγκριτικά Αποτελέσματα, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.

Σωτηρόπουλος Σ., 2011. Διερεύνηση της συμπεριφοράς μακροθρεπτικών και βαρέων μετάλλων στο σπανάκι με την επαναχρησιμοποίηση της ιλύος του Βιολογικού Καθαρισμού της Καλαμάτας, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας.

Σωτηροπούλου Α., 2010. Συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, Πτυχιακή εργασία, Α.Τ.Ε.Ι. Δυτ. Μακεδονίας, Κοζάνη.

Τμήμα Περιβάλλοντος Κύπρου, Έλεγχος Ρύπανσης, Διαχείριση Αποβλήτων Γαλακτοβιομηχανιών.

Τσιγγάνη-Παπανικολάου Ο., 2018. Διατήρηση της Βιοποικιλότητας και Αειφορική Αξιοποίηση Αυτοφύων Φυτών. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.

Τοσουνίδης Γ. (2005). “Συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων για μικρούς και απομονωμένους οικισμούς. Εφαρμογή στη Λέσβο.” Πανεπιστήμιο Αιγών

Τσώνης Σ. (2004). Επεξεργασία λυμάτων. Παπασωτηρίου.

ΥΠΕΧΩΔΕ - Υπουργείο Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων (1995) Η Ελλάδα, Οικολογικό και Πολιτιστικό Απόθεμα: Δεδομένα, Δράσεις, Προγράμματα για την Προστασία του Περιβάλλοντος

Υψηλάντη Ο., 2012. Βαρέα μέταλλα σε υγρά απόβλητα. Η περίπτωση του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου. Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.

Φλεμοτόμου Ε., 2011. Μελέτη Επίδρασης Βαρέων Μετάλλων στο Δευτερογενή Μεταβολισμό του *Allium cepa* L. Ερευνητική εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Φραγκούλης Π., 2015. Καθαρισμός υγρών αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα με χρήση ενεργών υλικών, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Χατάς Ι., 2013. Ριζοδιάσπαση Δισφαινόλης Α (BPA) από αλόφυτα. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Χριστοφιλόπουλος Σ., 2012. Μονάδα SBR με Αλόφυτα για Επεξεργασία Δισφαινόλης Α. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.