



Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Χημικών Μηχανικών και

Μηχανικών Περιβάλλοντος

«Βελτιστοποίηση πιλοτικών μονάδων Τεχνητών Υγροβιότοπων με χαλίκι και βιοεξανθράκωμα για την επεξεργασία διασταλάγματος από τον ΧΥΤΑ Χανίων»

«Optimization of pilot scale constructed wetlands with gravel and biochar for leachate treatment from Chania landfill»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΣΗΜΑΚΟΥΛΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Χανιά, 2022



Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Χημικών Μηχανικών και

Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

«Βελτιστοποίηση πιλοτικών μονάδων Τεχνητών Υδροβιότοπων με χαλίκι και βιοεξανθράκωμα για την επεξεργασία διασταλάγματος από τον ΧΥΤΑ Χανίων»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΣΗΜΑΚΟΥΛΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Τριμελής Επιτροπή:

Επικουρος Καθηγητής: Αλέξανδρος Στεφανάκης (επιβλέπων)

Καθηγητής: Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Επικουρος Καθηγητής: Γιαννής Απόστολος

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".

Η παρούσα διπλωματική εργασία
είναι αφιερωμένη στην οικογένεια μου.

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας διπλωματικής εργασίας κύριο Αλέξανδρο Στεφανάκη για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, αλλά και για την άψογη συνεργασία και καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου. Οι γνώσεις και οι συμβουλές του αποτέλεσαν σημαντικά εφόδια τόσο για την ολοκλήρωση της εργασίας όσο και για την αφομοίωση και κατάκτηση της γνώσης. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τους κυρίους Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και Απόστολο Γιαννή για το χρόνο που διέθεσαν αξιολογώντας την παρούσα διπλωματική εργασία.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην κυρία Ελισάβετ Κουκουράκη μέλος ΕΔΙΠ και υπεύθυνη Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και στον υποψήφιο Διδάκτορα Παναγιώτη Ρεγκούζα για την υπομονή και διάθεση τους να προσφέρουν πολύτιμη βοήθειά τόσο εντός όσο και εκτός του εργαστηριακού χώρου σε οτιδήποτε τους ζητήθηκε προσφέροντας απλόχερα γνώσεις και τεχνικές αλλά και για το εύθυμο κλίμα το οποίο προσέφεραν.

Επίσης, θα ήθελα να απευθύνω ιδιαίτερες ευχαριστίες στην συνάδελφο και φίλη Νικολέτα Θεοδωράκη, με την οποία συνεργαστήκαμε άψογα καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, για την υπομονή, κατανόηση και στήριξη της. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Μίλτο Γιαλίδη και Στράτο Δημόπουλο και Δημήτρη Μαυρογιάννη για την συνεισφορά τους και την συμβολή τους στην παρούσα εργασία.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Απόστολο Γιαννή και τον κύριο Γιάννη Μουκαζή για την πολύτιμη βοήθεια τους στην διαδικασία του τεμαχισμού της βλάστησης στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, καθώς και την κυρία Maria-Liliana Sagu για τις μετρήσεις των μετάλλων στο ICP-MS στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών.

Τέλος, οι μεγαλύτερες ευχαριστίες ανήκουν στην οικογένεια μου για την συνεχή της στήριξη, ηθική και οικονομική, καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου αλλά και για την πίστη τους στο πρόσωπο μου.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	5
Περίληψη	8
Abstract	9
Ευρετήριο εικόνων	10
Ευρετήριο πινάκων	12
Ευρετήριο διαγραμμάτων	13
1. Εισαγωγή	14
2. Θεωρητικό υπόβαθρο	16
2.1. Αστικά Στερεά Απορρίματα (ΑΣΑ) και διαστάλαγμα από ΧΥΤΑ	16
2.1.1. Επεξεργασία των ΑΣΑ	16
2.1.2. Διάθεση των ΑΣΑ σε ΧΥΤΑ	16
2.1.3. Διασταλάγματα ΧΥΤΑ	19
2.1.4. Νομοθετικό πλαίσιο	23
2.2. Φυσικά συστήματα επεξεργασίας	24
2.2.1. Ιστορική αναδρομή των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	25
2.2.2. Τεχνητές λίμνες σταθεροποίησης	26
2.2.3. Εφαρμογή στο έδαφος	27
2.3. Τεχνητοί υγροβιότοποι	28
2.3.1. Φυσικοί υγροβιότοποι	28
2.3.2. Τεχνητοί υγροβιότοποι	29
2.3.3. Αφαίρεση ρύπων στους τεχνητούς υγροβιότοπους	33
2.3.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνητών υγροβιότοπων	40
2.4. Βιοεξανθράκωμα (Biochar)	41
2.5. Υπάρχουσα εμπειρία από άλλες μονάδες τεχνητών υγροβιότοπων	45
2.6. Στόχος διπλωματικής εργασίας	48
3. Πειραματική διάταξη	49
3.1. Περιγραφή πειραματικής διάταξης	49
3.1.1. Χωροθέτηση πειραματικής διάταξης και κλιματολογικά στοιχεία	50
3.1.2. Πειραματική διαδικασία	51
3.2. Δείγματα και υλικά	54
3.2.1. Διαστάλαγμα από το ΧΥΤΑ Χανίων	54
3.2.2. Βλάστηση	56
3.2.3. Χαλίκια	58
3.2.4. Βιοεξανθράκωμα	60

3.2.5. Μεθανόλη	61
3.3. Αναλυτικές μέθοδοι	63
3.3.1. Μέθοδοι υδατικών δειγμάτων	63
3.3.2. Μέθοδοι για την φυτική βιομάζα.....	67
4. Αποτελέσματα και συζήτηση	69
4.1. Φυτική βιομάζα	69
4.2. Υδατικό ισοζύγιο	74
4.3. Φυσικοχημικές αναλύσεις διασταλάγματος	76
4.3.1. Χαρακτηρισμός εισροής.....	76
4.3.2. Χαρακτηρισμός εκροών	78
4.3.2.1. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνου (COD)	78
4.3.2.2. Βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD ₅)	79
4.3.2.3. Νιτρικά (NO ₃ ⁻ -N)	80
4.3.2.4. Νιτρώδη (NO ₂ ⁻ -N).....	82
4.3.2.5. Αμμωνιακά (NH ₄ ⁺ -N)	84
4.3.2.6. Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS).....	86
4.3.2.7. Φωσφορικά (PO ₄ ³⁻ -P).....	88
4.3.2.8. pH	88
4.3.2.9. Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)	89
4.3.2.10. Μέταλλα και Μεταλλοειδή.....	90
5. Συμπεράσματα και προτάσεις	96
5.1. Συμπεράσματα	96
5.2. Προτάσεις	97
Ελληνική Βιβλιογραφία.....	98
Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία.....	99
Διαδικτυακοί ιστότοποι	103

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν ορισμένες παράμετροι κατασκευής και λειτουργίας της τεχνολογίας των Τεχνητών Υγροβιότοπων για την επεξεργασία διασταλάγματος από τον ΧΥΤΑ Χανίων. Το πείραμα περιέχει δυο μονάδες τεχνητών υγροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής, οι οποίες τοποθετήθηκαν στον υπαίθριο χώρο του θερμοκηπίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το πληρωτικό υλικό και των δύο μονάδων είναι χαλίκι, ενώ στη μία από τις δύο μονάδες υπήρχε και ένα στρώμα από βιοεξανθράκωμα το οποίο παρήχθη από κλαδέματα ελιάς ως ένα υπόδειγμα κυκλικής διαχείρισης. Οι δύο πιλοτικές μονάδες χαρακτηρίζονται ως G (Gravel) και GB (Gravel & Biochar) και φυτεύτηκαν με κοινό καλάμι *Phragmites Australis*.

Ως εισροή στις κλίνες εφαρμόστηκε διασταλάγμα, το οποίο συλλεγόταν αμέσως μετά από το στάδιο της κροκίδωσης στη μονάδα επεξεργασίας διασταλάγματος στον ΧΥΤΑ Χανίων. Για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο του πειράματος γινόταν προσθήκη μεθανόλης και στις δύο μονάδες. Ο λειτουργικός όγκος των δύο κλινών ήταν 188,3L έκαστη και η μέση ημερήσια παροχή ήταν 3,3L/day. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν την εισροή, την εκροή και τη φυτική βιομάζα των μονάδων. Πιο συγκεκριμένα για την εισροή και τις εκροές προσδιορίστηκαν οι εξής παράμετροι σε εβδομαδιαία βάση: BOD₅, COD, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P, υδραυλική αγωγιμότητα, pH, μέταλλα και μεταλλοειδή. Οι αναλύσεις της φυτικής βιομάζας αποσκοπούσαν στον προσδιορισμό TN (ολικό άζωτο), TP (ολικό φώσφορο) και μετάλλων και μεταλλοειδών

Τα αποτελέσματα των μέσων αποδόσεων για τις μονάδες G και GB είναι ως ακολούθως. Για το COD η απόδοση στη μονάδα G είναι $43,3 \pm 13,3\%$ και στη GB είναι $52,7 \pm 15\%$. Για το NO₃⁻-N η απόδοση της μονάδας G ισούται με $78,2 \pm 16,2\%$, ενώ για τη μονάδα GB η απόδοση αγγίζει το $93,4 \pm 5,8\%$. Για το NO₂⁻-N η απόδοση είναι $94,9 \pm 5,4\%$ της μονάδας G και $99,0 \pm 2,1\%$ της μονάδας GB. Αναφορικά με το NH₄⁺-N, η μονάδα G φτάνει στο $82,3 \pm 9,8\%$ και η μονάδα GB στο $87,6 \pm 6,2\%$. Αντίστοιχα, η απόδοση για τα TSS είναι για τη μονάδα G $72,2 \pm 14,8\%$ και $66,3 \pm 21,6\%$ για την GB. Επιπλέον, η υδραυλική αγωγιμότητα παρουσιάζεται αυξημένη σε σχέση με την εισροή και στις δύο μονάδες λαμβάνοντας τις τιμές $10,72 \pm 6,2$ και $11,59 \pm 7,1$ στις G και GB αντίστοιχα, ενώ το pH είναι ελαφρώς αλκαλικό, επίσης BOD₅ και PO₄³⁻-P ήταν σχεδόν μη ανιχνεύσιμα στις εκροές των μονάδων G και GB. Τέλος, τα αποτελέσματα για τα μέταλλα και μεταλλοειδή έδειξαν ότι υπάρχουν ορισμένα στοιχεία που ανιχνεύονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, όπως τα B, Mg, K, Ca, Cu, Fe και Zn ωστόσο δεν υπερβαίνουν τα τυπικά νομοθετικά όρια εκροών δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Όσον αφορά τη φυτική βιομάζα διαπιστώνεται ότι τα φυτά έχουν κατά βάση την τάση να συγκρατούν ποσότητες φωσφόρου και αζώτου περισσότερο στα φύλλα τους και τους κορμούς τους, ενώ οι ποσότητες μετάλλων συγκρατούνται περισσότερο στις ρίζες. Το βασικό συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι η προσθήκη βιοεξανθράκωματος και μεθανόλης αυξάνει την απόδοση απομάκρυνσης ρύπων.

Abstract

In the context of the present thesis, the optimization of construction and operation parameters of constructed wetlands have been experimentally studied for the treatment of leachate from the landfill of Chania. The experiment concerns two horizontal subsurface flow constructed wetlands, which were placed in the outdoor area of the greenhouse of the School of Chemical and Environmental Engineering at the Technical University of Crete. Gravel was used as filling material to both units, while in one unit a layer of biochar was also placed. The units were labelled G (Gravel) and GB (Gravel & Biochar) and were planted with the common reed *Phragmites Australis*.

The inflow for the beds was leachate, which was collected after the flocculation stage at the leachate treatment plant of the Chania landfill. Moreover, methanol was added to both units at certain time period. The operating volume of each bed was 188.3 L and the average flow rate of volume for the units was 3.3L/day. The follow-up analyses concerned the inflow, outflow and the plant biomass of the units. More specifically, the inflow and outflows was analyzed for the determination of the following parameters: BOD₅, COD, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P, Electrical Conductivity, pH, metals and metalloids. The analysis of the plant biomass aimed at the determination of TN (total Nitrogen), TP (total Phosphorus), metals and metalloids.

The results of the mean yields for the G and GB units are as follows. For COD the efficiency in unit G was $43,3 \pm 13,3\%$ and in unit GB is $52,7 \pm 15\%$. For NO₃⁻-N the yield of unit G was equal to $78,2 \pm 16,2\%$, while for unit GB the yield reached $93,4 \pm 5,8\%$. For NO₂⁻-N the yield was $94,9 \pm 5,4\%$ of the G unit and $99,0 \pm 2,1\%$ of the GB unit. Regarding NH₄⁺-N, the unit G reached $82,3 \pm 9,8\%$ and the unit GB $87,6 \pm 6,2\%$. Respectively, the yield for TSS was for unit G at $72,2 \pm 14,8\%$ and $66,3 \pm 21,6\%$ for GB. Moreover, the Electrical Conductivity seems to be higher than the inflow taking the values $10,72 \pm 6,2$ and $11,59 \pm 7,1$ for units G and GB, while the pH is slightly alkaline. Also, BOD₅ and PO₄³⁻-P were almost undetectable in the outflows of the G and GB units. Finally, the results for metals and metalloids showed that there are some elements that are detected at higher concentrations, such as B, Mg, K, Ca, Cu, Fe and Zn, but they do not exceed the standard legal secondary wastewater effluent limits. Regarding plant biomass, it is found that plants basically tend to retain amounts of phosphorus and nitrogen more in their leaves and stems, while minerals retained in roots. The main conclusion is that the addition of biochar and methanol increases the pollutants' removal efficiency.

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1. Χώρος ΧΥΤΑ, (Γιαννής, 2020)

Εικόνα 2. Εξέλιξη των στραγγισμάτων ενός ΧΥΤΑ (www.ingmaurogallo.com)

Εικόνα 3. Εξέλιξη των στραγγισμάτων ενός ΧΥΤΑ (www.ingmaurogallo.com)

Εικόνα 4. Στρώσεις ΧΥΤΑ τροποποιημένη από (aguasigma.com)

Εικόνα 5. Κάτοψη του ΧΥΤΑ Χανίων

Εικόνα 6. Πλάγια όψη του ΧΥΤΑ Χανίων

Εικόνα 7. Γενική διάταξη του ΧΥΤΑ Χανίων (www.dedisa.gr)

Εικόνα 8. Τυπική διάταξη συστήματος τεχνητών λιμνών σταθεροποίησης (Παρανυχιανάκης, 2020)

Εικόνα 9. Απεικόνιση συστήματος βραδείας εφαρμογής (Αγγελάκης και Τσομπάνογλου, 1995)

Εικόνα 10. Απεικόνιση συστήματος επιφανειακής ροής (Παρανυχιανάκης, 2020)

Εικόνα 11. Απεικόνιση συστήματος ταχείας διήθησης (Metcalf and Eddy, 1991)

Εικόνα 12. Σύστημα φυσικού υδροβιότοπου

Εικόνα 13. Σύστημα τεχνητού υδροβιότοπου στο Ομάν (www.thesourcemagazine.org)

Εικόνα 14. Απεικόνιση συστήματος Τεχνητού υδροβιότοπου οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής (Ακράτος, 2006)

Εικόνα 15. Κύκλος του άνθρακα στον τεχνητό υδροβιότοπο (Ακράτος, 2006)

Εικόνα 16. Κύκλος του αζώτου στον τεχνητό υδροβιότοπο (Ακράτος, 2006)

Εικόνα 17. Κύκλος του φωσφόρου στον τεχνητό υδροβιότοπο (Ακράτος, 2006)

Εικόνα 18. Αφαίρεση θρεπτικών συστατικών, τροποποιημένη εικόνα (Kadlec and Knight 1996)

Εικόνα 19. Δομή βιοεξανθρακώματος σε διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης (intechOpen.com)

Εικόνα 20. Βιοεξανθράκωμα σε μικροσκόπιο (Biocharproject.org)

Εικόνα 21. Βιοεξανθράκωμα (lancasterfarming.com)

Εικόνα 22. Καλλιέργεια με χρήση βιοεξανθρακώματος (αριστερά) και χωρίς βιοεξανθράκωμα (δεξιά) (Putroleum.com)

Εικόνα 23. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης βιοεξανθρακώματος με ανόργανους ρύπους (intechOpen.com)

Εικόνα 23. Οι μονάδες τεχνητών υδροβιότοπων G και GB στα τέλη Απριλίου

Εικόνα 24. Οι μονάδες τεχνητών υδροβιότοπων στο θερμοκήπιο του Πολυτεχνείου Κρήτης

Εικόνα 25. Οι κλίνες G και GB πριν την τοποθέτηση της βλάστησης

Εικόνα 26. Η κλίνη GB κατά το στάδιο ωρίμανσης

Εικόνα 27. Η διαδικασία ποτίσματος

Εικόνα 28. Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας στραγγισμάτων
(www.dedisa.gr)

Εικόνα 29. *Phragmites australis* (lizzieharper.co.uk)

Εικόνα 30. Χαλίκια της κλίνης G και GB

Εικόνα 31. Ανάπτυξη βιοφίλμ στα χαλίκια των πιλοτικών μονάδων

Εικόνα 32. Ιόντα και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τροποποιημένη εικόνα (www.qmul.ac.uk)

Εικόνα 33. Βιοεξανθράκωμα από κλαδιά ελιάς που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα

Εικόνα 34. Διάλυμα μεθανόλης

Εικόνα 35. Διήθηση του διαλύματος για τον προσδιορισμό των στερεών σωματιδίων

Εικόνα 36. Μέτρηση pH

Εικόνα 37. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Εικόνα 38. Δείγματα φύλλων, ριζών και κορμών πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) ον τεμαχισμό τους

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1. Σύσταση διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ (Στούπας, 2020)

Πίνακας 2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνητών υγροβιότοπων (EPA-A Handbook of Constructed Wetlands, 2015, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, 2018)

Πίνακας 3. Σχεδιαστικές παράμετροι κλινών τεχνητών υγροβιοτόπων

Πίνακας 4. Μετεωρολογικά στοιχεία πεδίου (meteosearch.meteo.gr)

Πίνακας 5. Μετρήσεις φυτικής βιομάζας

Πίνακας 6. Αποτελέσματα ανίχνευσης μετάλλων και μεταλλοειδών στην φυτική βιομάζα

Πίνακας 7. Αποτελέσματα ανίχνευσης ολικού φωσφόρου στην φυτική βιομάζα

Πίνακας 8. Αποτελέσματα ανίχνευσης ολικού αζώτου στην φυτική βιομάζα

Πίνακας 9. Συγκέντρωση (mg/L) μετάλλων και μεταλλοειδών σε κορμούς, ρίζες και φύλλα για τις μονάδες G και GB

Πίνακας 10. Συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου στη φυτική βιομάζα

Πίνακας 11. Συγκεντρώσεις ολικού αζώτου στην φυτική βιομάζα

Πίνακας 12. Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό του βιοεξανθρακώματος

Πίνακας 13. Μέσες τιμές των παραμέτρων των εισροών

Πίνακας 14. Μέσες τιμές των μετάλλων στην εισροή

Πίνακας 15. Αποτελέσματα μετρήσεων του COD

Πίνακας 16. Αποτελέσματα μετρήσεων του νιτρικού αζώτου

Πίνακας 17. Αποτελέσματα μετρήσεων των νιτρώδων αζώτου

Πίνακας 18. Αποτελέσματα μετρήσεων των αμμωνιακών αζώτου

Πίνακας 19. Αποτελέσματα μετρήσεων των TSS

Πίνακας 20. Αποτελέσματα μετρήσεων του pH

Πίνακας 21. Αποτελέσματα μετρήσεων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Πίνακας 22. Αποτελέσματα μετάλλων και μεταλλοειδών

Πίνακας 23. Αποδόσεις απομάκρυνσης μετάλλων και μεταλλοειδών

Πίνακας 24. Ρύποι προτεραιότητας και η επίπτωσή τους, σύμφωνα με τους (Metcalf & Eddy, 2006)

Πίνακας 25. Τυπικές οριακές τιμές τοξικών συστατικών δευτεροβάθμιων εκροών (Metcalf & Eddy, 2006)

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Διάγραμμα μέσης μηνιαίας εξατμισοδιαπνοής για τις μονάδες G και GB και μέσης μηνιαίας θερμοκρασίας

Διάγραμμα 2. Συγκεντρώσεις COD εισροής και εκροών

Διάγραμμα 3. Απομακρύνσεις COD των μονάδων G και GB

Διάγραμμα 4. Συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου εισροής και εκροών

Διάγραμμα 5. Απομακρύνσεις νιτρικού αζώτου των μονάδων G και GB

Διάγραμμα 6. Συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου εισροής και εκροών

Διάγραμμα 7. Απομακρύνσεις νιτρώδους αζώτου των μονάδων G και GB

Διάγραμμα 8. Συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου εισροής και εκροών

Διάγραμμα 9. Απομακρύνσεις αμμωνιακού αζώτου των μονάδων G και GB

Διάγραμμα 10. Συγκεντρώσεις TSS εισροής και εκροών

Διάγραμμα 11. Απομακρύνσεις TSS των μονάδων G και GB

Διάγραμμα 12. Τιμές pH εισροής και εκροών

Διάγραμμα 13. Τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας εισροής και εκροών

Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση B(mg/L) εισροής και εκροών

Διάγραμμα 15. Συγκέντρωση Mg(mg/L) εισροής και εκροών

Διάγραμμα 16. Συγκέντρωση K(mg/L) εισροής και εκροών

Διάγραμμα 17. Συγκέντρωση Ca(mg/L) εισροής και εκροών

Διάγραμμα 18. Συγκέντρωση Cr(mg/L) εισροής και εκροών

Διάγραμμα 19. Συγκέντρωση Fe(mg/L) εισροής και εκροών

Διάγραμμα 20. Συγκέντρωση Zn(mg/L) εισροής και εκροών

1. Εισαγωγή

Μείζων ζήτημα των σημερινών κοινωνιών αλλά και της παγκόσμιας κοινής γνώμης είναι η ρύπανση και υποβάθμιση του περιβάλλοντος όπως και οι επιπτώσεις των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στα οικοσυστήματα του πλανήτη. Οι όλο αυξανόμενες ανάγκες βελτίωσης του επιπέδου ζωής των σύγχρονων κοινωνιών παραμερίζουν την σπουδαιότητα της προστασίας του φυσικού περιβάλλοντος. Ο υπερπληθυσμός των πόλεων, η αύξηση του βιοτικού επιπέδου και οι επιπρόσθετες καταναλωτικές ανάγκες της εποχής μας, οδηγούν στην αύξηση των παραγόμενων απορριμάτων ασκώντας μεγάλη πίεση στους φορείς διαχείρισης τους. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια η ευαισθητοποίηση και το ενδιαφέρον τόσο των πολιτών όσο και της πολιτείας για τα περιβαλλοντικά ζητήματα και την μείωση των παραγόμενων αποβλήτων αυξάνεται, αναδεικνύοντας λύσεις όπως η ανακύκλωση αλλά και δίνοντας πρόσφορο έδαφος σε νέες ιδέες και εναλλακτικές μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον προς αντικατάσταση των συμβατικών.

Στην χώρα μας, η διαχείριση των στερεών αποβλήτων πραγματοποιείται με την πιο κοινή μέθοδο παγκοσμίως που είναι η Υγειονομική Ταφή Απορριμάτων η οποία λαμβάνει χώρα σε κατάλληλα σχεδιασμένες εγκαταστάσεις, τους λεγόμενους ΧΥΤΑ (Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμάτων). Ο πιο σημαντικός ρύπος που απειλεί τόσο τα επιφανειακά όσο και τα υπόγεια νερά της περιοχής που περιβάλλει την εγκατάσταση του ΧΥΤΑ είναι τα στραγγίσματα ή αλλιώς τα διασταλάγματα τα οποία παράγονται ως αποτέλεσμα της υγρασίας των απορριμάτων και της διέλευσης του νερού από το εσωτερικό αυτών κατά την διάρκεια της αποδόμησής τους.

Η ορθή και αποδοτική διαχείριση των στραγγισμάτων ενός ΧΥΤΑ αποτελεί μείζον ζήτημα για την διαφύλαξη του περιβάλλοντος. Το υψηλό ρυπαντικό φορτίο του διασταλάγματος απαιτεί μία σειρά φυσικών και χημικών διεργασιών που απαρτίζουν τα συμβατικά συστήματα τα οποία χρησιμοποιούνται κατά κανόνα για την επεξεργασία τους. Τα συμβατικά συστήματα χρησιμοποιούνται αρκετές δεκαετίες έχοντας αποδειχθεί αποτελεσματικά στην εξυγίανση των στραγγισμάτων. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στη δημιουργία μεγάλων δικτύων συλλογής και μεταφοράς στραγγισμάτων με σκοπό τη μεταφορά τους σε μία κεντρική εγκατάσταση που περιλαμβάνει μεγάλα μηχανικά μέρη, αντλίες, δεξαμενές, αρκετούς τόνους τσιμέντου κ.α. στην οποία θα πραγματοποιηθεί η επεξεργασία τους κατά την οποία απαιτούνται γιγαντιαίες ποσότητες ενέργειας ενώ παράλληλα παράγονται υψηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Όλα τα παραπάνω, οδήγησαν στην επιτακτική ανάγκη εύρεσης μιας μεθόδου εξίσου αποδοτικής στην απομάκρυνση των ρύπων, όπως επίσης και πιο φιλικής και εναρμονισμένης με το φυσικό περιβάλλον. Έτσι τα τελευταία χρόνια αναδείχθηκαν τα Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και ιδιαίτερα οι Τεχνητοί Υδροβιότοποι οι οποίοι παρέχουν πολλαπλά ωφέλη και υψηλή αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία διαφόρων ειδών λυμάτων. Η βασική τους λειτουργία βασίζεται στη συνδυασμένη δράση της φυτικής βλάστησης, των μικροοργανισμών και των αδρανών υλικών μέσω της οποίας το σύστημα του υδροβιότοπου απομακρύνει τοξικούς ρύπους από τα ρυπασμένα εδάφη, νερά και την ατμόσφαιρα όπως ακριβώς συμβαίνει και στην φύση. Το σύστημα του Τεχνητού Υδροβιότοπου αποτελεί μία πλήρως εναρμονισμένη με το περιβάλλον λύση στο ζήτημα διαχείρισης των διασταλαγμάτων, η οποία είναι σε θέση να αναβαθμίσει την ποικιλομορφία της περιοχής προσφέροντας ενδιαίτημα σε πολλά ζώα και χαρακτηρίζεται επίσης από χαμηλές ενεργειακές ανάγκες, χαμηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας ενώ αποτελεί κοινωνικά αποδεκτή λύση από το σύνολο της κοινωνίας και όλα αυτά πετυχαίνοντας υψηλές αποδόσεις στην απομάκρυνση των ρύπων.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης ρύπων από διαστάλαγμα του ΧΥΤΑ Χανίων με χρήση δύο Τεχνητών Υγροβιότοπων με καλλιέργεια καλαμιού *Phragmites Australis* και πληρωτικό υλικό χαλίκι και βιοεξανθράκωμα (biochar). Η σπουδαιότητα της μελέτης αυτής, έγκυται στο στην ανάγκη ανάπτυξης μιας νέας πιο φιλικής προς το περιβάλλον τεχνολογίας για την διαχείριση ενός αρκετά ρυπογόνου λύματος, αποφεύγοντας έτσι τις φυσικοχημικές επεξεργασίες οι οποίες είναι δαπανηρές τόσο σε οικονομικούς όσο και σε φυσικούς πόρους.

2. Θεωρητικό υπόβαθρο

2.1. Αστικά Στερεά Απορρίματα (ΑΣΑ) και διαστάλαγμα από ΧΥΤΑ

Με τον όρο ΑΣΑ χαρακτηρίζονται συνήθως ουσίες ή αντικείμενα που εμφανίζονται κυρίως σε στερεά φυσική κατάσταση, τα οποία προέρχονται από οικιακές, εμπορικές ή ιδρυματικές δραστηριότητες και ο κάτοχος τους θέλει ή υποχρεούται να απαλλαγεί από αυτά ενώ παράλληλα δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο επικινδύνων αποβλήτων της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Hazardous Waste Catalogue) (Γιαννής, 2020).

2.1.1. Επεξεργασία των ΑΣΑ

Οι βασικές μέθοδοι επεξεργασίας των Αστικών Στερεών Αποβλήτων είναι οι εξής:

Βιολογική επεξεργασία βασίζεται στο υψηλό οργανικό ποσοστό των ΑΣΑ και μέσω μίας αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας (κομποστοποίηση) παράγεται το κομπόστ το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως εδαφοβελτιωτικό. Η μέθοδος αυτή απαιτεί μικρή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, υψηλό ποσοστό ζημώσιμων και υγρασίας.

Θερμική επεξεργασία κατά την διεξαγωγή αυτής της μεθόδου, αφού πρώτα γίνει ανάκτηση των χρήσιμων υλικών, τα απορρίματα οδηγούνται σε κλίβανους στους οποίους πραγματοποιείται η καύση τους παρουσία οξυγόνου (αποτέφρωση). Η θερμική επεξεργασία μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί μέσω πυρόλυσης (απουσία οξυγόνου) ή αεριοποίησης (κατά την οποία παράγεται καύσιμο αέριο).

Υγειονομική Ταφή αποτελεί την πιο οικονομική, ολοκληρωμένη, συμβατή με τον εθνικό σχεδιασμό και περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδο διαχείρισης απορριμάτων. Η μέθοδος αυτή απαιτεί ειδικά διαμορφωμένους χώρους τους λεγόμενους ΧΥΤΑ (Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμάτων).

2.1.2. Διάθεση των ΑΣΑ σε ΧΥΤΑ

Σύμφωνα με πολιτική για την διαχείριση των στερεών αποβλήτων στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η Υγειονομική Ταφή Απορριμάτων αποτελεί την τέταρτη και λιγότερο θεμιτή επιλογή από τις εναλλακτικές λύσεις για την διάθεση των αστικών αποβλήτων καθώς το νομοθετικό πλαίσιο κινείται προς πρακτικές ελαχιστοποίησης, επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης απορριμάτων. Παρ' όλα αυτά η μέθοδος αυτή αναμένεται να συνεχίσει να εφαρμόζεται τουλάχιστον για τα μη ανακυκλώσιμα απορρίματα αλλά και για τα κατάλοιπα της αποτέφρωσης (Βιδάλη, 2011).

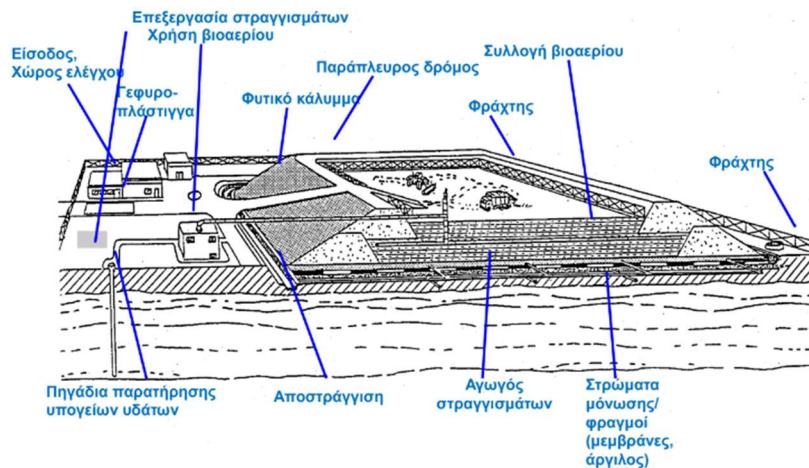
Οι ΧΥΤΑ είναι οργανωμένες εγκαταστάσεις και σχεδιασμένες από μηχανικούς για την διάθεση των ΑΣΑ, πληρούν αυστηρές προδιαγραφές ως προς την κατασκευή και λειτουργία τους, ενώ είναι πλήρως εναρμονισμένοι με το σύγχρονο νομοθετικό πλαίσιο. Ο χρόνος ζωής ενός ΧΥΤΑ ορίζεται σε 20 έως 30 χρόνια και με το πέρας του, ο χώρος δύναται με τις κατάλληλες ενέργειες να επαναχρησιμοποιηθεί και να αξιοποιηθεί ως χώρος πρασίνου. Σκοπός λειτουργίας τους είναι ο περιορισμός των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που ενδέχεται να προκαλέσει η ανεξέλεγκτη διάθεση των στερεών αποβλήτων στο φυσικό περιβάλλον. Η μέθοδος διάθεσης στο έδαφος ξεκίνησε με Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Αποβλήτων (ΧΑΔΑ) που δεν τηρούσαν καμία προδιαγραφή υγειονομικής διάθεσης και λειτουργούσαν χωρίς αδειοδότηση. [Στούπας, 2020] Η δημιουργία ΧΥΤΑ στην Ελλάδα πρωτοεμφανίστηκε το 1986 στο λεκανοπέδιο Αττικής, με την αναζήτηση κατάλληλων χώρων για την υγειονομική ταφή των απορριμάτων (Κουλούδης, 2012).

Οι σύγχρονοι ΧΥΤΑ έχουν εξελιχθεί πλέον σε άρτια οργανωμένες εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν τόσο σχεδιαστικά όσο και διαχειριστικά προωθημένες τεχνικές κατασκευής εφαρμόζοντας περιβαλλοντικά αποδεκτές μεθόδους επεξεργασίας και διάθεσης αποβλήτων. Η χωροθέτηση και κατασκευή ενός ΧΥΤΑ αποτελεί μείζον ζήτημα για τον ορθό σχεδιασμό και την ομαλή λειτουργία του, συνεπώς απαιτείται η εξέταση διαφόρων κριτηρίων και παραμέτρων που πιθανόν να επηρεάσουν την εγκατάσταση όπως γεωλογικά, υδρολογικά, περιβαλλοντικά, πληθυσμιακά, κοινωνικά, νομικά, τεχνοοικονομικά και πολλά άλλα στοιχεία.

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της διάθεσης των ΑΣΑ σε ΧΥΤΑ είναι τα εξής:



Η λειτουργία ενός ΧΥΤΑ εξαρτάται κυρίως από την φύση και την ποσότητα των προς επεξεργασία αποβλήτων, τα είδη των μηχανημάτων που χρησιμοποιεί και το υλικό κάλυψης. Κατά την είσοδο των απορριμάτων στην εγκατάσταση του ΧΥΤΑ πραγματοποιείται ζύγιση του απορριματοφόρου που τα μεταφέρει και στην συνέχεια τα στερεά απόβλητα διαστρώνονται σε προκαθορισμένο σημείο το λεγόμενο ταμπάνι. Στην συνέχεια, τα απορρίματα συμπιέζονται με χρήση του μηχανικού εξοπλισμού και καλύπτονται με στρώμα αδρανούς υλικού για την απομόνωση τους από το περιβάλλον (καιρικές συνθήκες, γλάρους, τρωκτικά κ.α.) και την αποφυγή ανάπτυξης ασθενειών και εκπομπής οσμών(Στούπας, 2020). Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία για κάποιο πεπερασμένο διάστημα, ανάλογα με τον όγκο των απορριμάτων, δημιουργούνται τα λεγόμενα κύτταρα (cells) εντός του ΧΥΤΑ, τα οποία αποτελούνται από πεπιεσμένα (λόγω των ανωτέρων στρωμάτων) απορρίματα (Γιαννής, 2020).



Εικόνα 1. Χώρος ΧΥΤΑ, (Γιαννής, 2020)

Με το πέρασμα του χρόνου θα ξεκινήσει η διαδικασία αποσύνθεσης των βιοαποικοδομήσιμων στερεών αποβλήτων η οποία αποτελείται από τέσσερα στάδια:

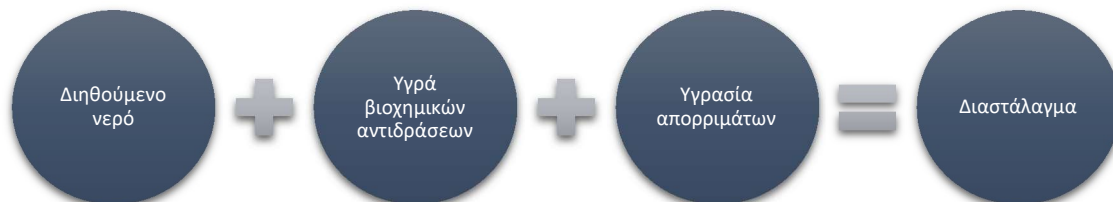
- Αερόβιο στάδιο, κατά το οποίο το οξυγόνο που βρίσκεται ανάμεσα στα προσφάτως εναποτιθέμενα απόβλητα καταναλώνεται γρήγορα με την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων
- Στάδιο ζύμωσης - οξεογένεσης, όπου παράγονται μεγάλες ποσότητες καρβοξυλικών οξέων απουσία οξυγόνου
- Στάδιο μεθανογένεσης, όπου πραγματοποιείται παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα
- Στάδιο ωρίμανσης – σταθεροποίησης, το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλή δραστηριότητα και χαμηλή παραγωγή μεθανίου

Κατά την διάρκεια της αποσύνθεσης των ΑΣΑ παράγονται δύο προϊόντα τα οποία είναι πιθανόν να προκαλέσουν σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και χρήζουν ιδιαίτερης διαχείρισης. Αυτά είναι τα διασταλάγματα και το βιοαέριο.

Το **βιοαέριο** είναι το αέριο προϊόν της αναερόβιας χώνευσης του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ. Αποτελείται κατά 90% από περίπου ίσα μέρη μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και μεθανίου (CH_4), ενώ το υπόλοιπο 10% αποτελείται από αμμωνία (NH_3), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρογόνο (H_2), υδρόθειο (H_2S), άζωτο (N) και οξυγόνο (O). Η συλλογή βιοαερίου γίνεται από οριζόντιους αγωγούς αναρρόφησης οι οποίοι συνδέονται με κατακόρυφους αγωγούς από τους οποίους πραγματοποιείται η εξόρυξη του και κατευθύνεται είτε προς αποθήκευση, είτε προς παραγωγή ενέργειας. Σε περίπτωση που υπάρχει διαρροή βιοαερίου υπάρχει κίνδυνος έκρηξης ή πυρκαγιάς, ενώ η ανεπεξέργαστη εκπομπή του στην ατμόσφαιρα συνεισφέρει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

2.1.3. Διασταλάγματα ΧΥΤΑ

Το βρόχινο νερό που εισέρχεται εντός των κυττάρων του ΧΥΤΑ σε συνδιασμό με τα υγρά που παράγονται από βιοχημικές αντιδράσεις και την υγρασία των απορριμάτων παράγουν το διαστάλαγμα, ένα εξαιρετικά ρυπογόνο υδατινό διάλυμα που αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες ρύπανσης τόσο των επιφανειακών όσο και των υπόγειων νερών. Το διάλυμα αυτό διέρχόμενο από την μάζα των αποσυντιθέμενων οργανικών και ανόργανων αποβλήτων αποκτά υψηλές τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC), ολικού αζώτου (TN), αμμωνιακού αζώτου (NH₄-N) και βαρέων μετάλλων (Στούπας, 2020).



Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των διασταλαγμάτων εξαρτώνται από το ποσοστό υγρασίας των ΑΣΑ, την σύσταση των ΑΣΑ, τα υδρολογικά στοιχεία του ΧΥΤΑ, την εποχή, την ηλικία του ΧΥΤΑ και τον βαθμό αποσύνθεσης των απορριμάτων. Γενικά, τα διασταλάγματα περιέχουν υψηλές ποσότητες οργανικής ύλης, αμμωνίας, αλάτων, αζώτου, φωσφορικών, θειούχων, υψηλές τιμές σκληρότητας, αλκαλικότητας, αλατότητας, μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, χλωριομένων οργανικών και ανόργανων αλάτων και άλλων τοξικών ουσιών (Renou et al., 2008).

Αναλόγως με την ηλικία του ΧΥΤΑ, τα διασταλάγματα μπορούν να ταξινομηθούν σε νέα (<5 ετών), μέσης ζωής (1-5 ετών) και ώριμα (>5 ετών). Οι συγκεντρώσεις του COD και του BOD των διασταλαγμάτων είναι αντιστρόφως ανάλογες της ηλικίας του ΧΥΤΑ.

Πιο αναλυτικά, σε ένα ΧΥΤΑ ηλικίας μικρότερης του 1 έτους, επικρατεί ακόμα το αερόβιο στάδιο και το στάδιο της ζύμωσης, ενώ οι συνήθεις τιμές του COD είναι άνω των 15 g/l, το διαστάλαγμα αποτελείται κατά 80% από καρβοξυλικά οξέα και ο λόγος BOD₅/COD είναι μεγαλύτερος από 0,5. Σε ΧΥΤΑ ηλικίας άνω των 5 ετών επικρατεί το στάδιο της ωρίμανσης κατά το οποίο παράγονται ώριμα διασταλάγματα τα οποία έχουν COD κάτω από 3 g/l και αποτελούνται κυρίως από ανθεκτικά μίγματα χουμικών και λιπαρών οξέων ενώ ο λόγος BOD₅/COD είναι μικρότερος από 0,1. Ακόμη, σε ΧΥΤΑ ηλικίας από 1 έως 5 ετών επικρατεί το στάδιο της μεθανιογένεσης και παράγονται μεσαίας ηλικίας διασταλάγματα που εμφανίζουν ιδιότητες που ανήκουν τόσο στα νέα όσο και στα ώριμα διασταλάγματα. (Gao et al., 2015)

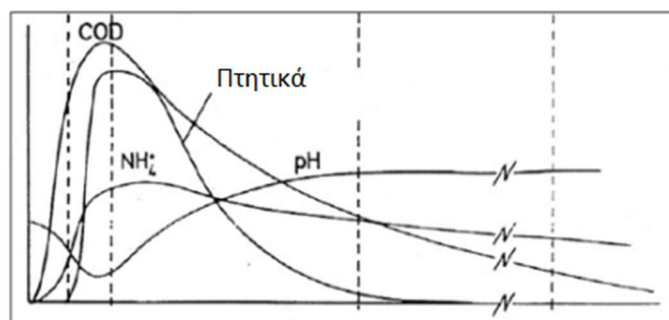
Κάποιοι άλλοι μελετητές επιλέγουν να μελετήσουν τα διασταλάγματα του ΧΥΤΑ με διαφορετικά όρια κατηγοριοποίησης, σε νέα (<2 ετών) και ώριμα (>10 ετών) των οποίων οι σύσταση παρουσιάζεται παρακάτω.

Πίνακας 1. Σύσταση διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ (Στούπας, 2020)

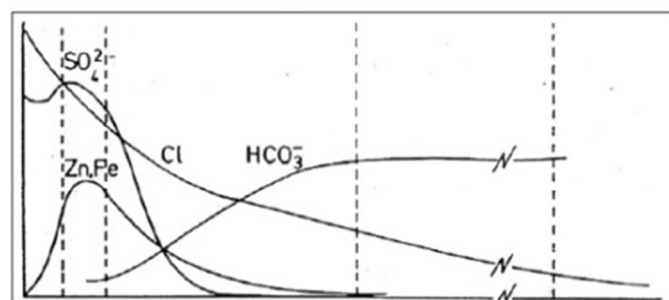
Συστατικά	Νέος ΧΥΤΑ (<2 έτη)		Ωριμος ΧΥΤΑ (>10 έτη)
	Διακύμανση	Τυπική τιμή	
BOD ₅ (mg/L)	2000-30.000	10.000	100-200
TOC (mg/L)	1500-20.000	6.000	80-160
COD (mg/L)	3.000-60.000	18.000	100-500
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (mg/L)	200-2.000	500	100-400
Οργανικό Αζώτο (mg/L)	10-800	200	80-120
Αμμωνιακό Αζώτο (mg/L)	10-800	200	20-40
Νιτρικά (mg/L)	5-40	25	5-10
Ολικός Φώσφορος (mg/L)	5-100	30	5-10
Ορθοφωσφορικά (mg/L)	4-80	20	4-8
Ολική Αλκαλικότητα (CaCO ₃) (mg/L)	1000-10.000	3000	200-1000
pH	4,5-7,5	6	6,6-7,6
Ολική Σκληρότητα (CaCO ₃) (mg/L)	300-10.000	3.500	200-500
Ασβέστιο (mg/L)	200-3.000	1.000	100-400
Μαγνήσιο (mg/L)	50-1.500	250	50-200
Κάλιο (mg/L)	200-1.000	300	50-400
Νάτριο (mg/L)	200-2.500	500	100-200
Χλωριούχα (mg/L)	200-3.000	500	100-400
Θεική	50-1.000	300	20-50
Ολικός Σίδηρος	50-1.200	60	20-200

Οι κυριότεροι ρυπαντικοί δείκτες του διασταλάγματος ενός ΧΥΤΑ είναι οι εξής:

- Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)
- Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)
- pH
- Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)
- Βαρέα μέταλλα



Εικόνα 2. Εξέλιξη των συγκεντρώσεων ενός ΧΥΤΑ (www.ingmaurogallo.com)



Εικόνα 3. Εξέλιξη των συγκεντρώσεων ενός ΧΥΤΑ (www.ingmaurogallo.com)

Διαχείριση διασταλαγμάτων

Οι βασικοί στόχοι που επιδιώκει η διαχείριση των διασταλαγμάτων είναι η μείωση της παραγόμενης ποσότητας και η εφαρμογή της βέλτιστης κατά περίπτωση μεθόδου επεξεργασίας. Πιο αναλυτικά, ένα σύστημα ορθής διαχείρισης περιλαμβάνει:

- Ελάττωση της ποσότητας, αποφεύγοντας εισροές ομβρίων και επιφανειακών νερών στο χώρο διάθεσης που αυξάνουν τον όγκο των διασταλαγμάτων
- Μόνωση του πυθμένα του ΧΥΤΑ με τα κατάλληλα αδιαπέρατα υλικά
- Σύστημα συλλογής διασταλαγμάτων όπου αποτελούνται από στρώσεις αδρανών υλικών υψηλής διαπερατότητας και από αγωγούς συλλογής
- Εγκατάσταση επεξεργασίας διασταλαγμάτων όπου στοχεύει στην αφαίρεση του ρυπαντικού και μολυσματικού φορτίου

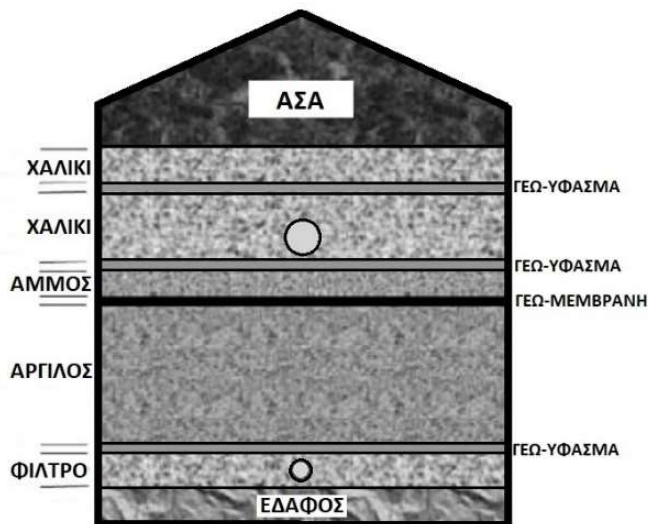
Τα διασταλάγματα αν δεν συλλεχθούν και επεξεργαστούν κατάλληλα αποτελούν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που δύναται να επιφέρει ένας ΧΥΤΑ. Για την αποφυγή αυτών των κινδύνων, απαιτείται ο ορθός σχεδιασμός και η επιλογή του κατάλληλου γεωλογικά και υδρολογικά χώρου ο οποίος όντας εφοδιασμένος με την κατάλληλη μόνωση και στεγάνωση του πυθμένα αποτρέπει αποτελεσματικά τη διαρροή διασταλαγμάτων. Πιο αναλυτικά τα απαραίτητα έργα για την αποφυγή ρύπανσης από τα διασταλάγματα είναι:

- Σύστημα παρακολούθησης διασταλαγμάτων εντός και εκτός του ΧΥΤΑ το οποίο είναι ενεργό τόσο κατά την κατασκευή όσο και κατά την λειτουργία της εγκατάστασης
- Μόνωση πυθμένα για στεγανοποίηση με σκοπό την παρεμπόδιση διείσδυσης διασταλαγμάτων στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Για την μόνωση επιλέγονται φυσικά υλικά όπως στρώματα αργίλου και μπετονίτη, τεχνητά υλικά όπως συνθετικές γεωμεμβράνες πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) και πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) ή συνδιασμός αυτών
- Σύστημα ελέγχου απορροών κάτω από την μόνωση πυθμένα το οποίο αποτελείται από ζώνη αποστράγγισης με χαλίκι.
- Σύστημα αποστράγγισης πάνω από την μόνωση για την συλλογή και την μεταφορά των παραγόμενων διασταλαγμάτων είτε σε μονάδα επεξεργασίας είτε σε δεξαμενή αποθήκευσης
- Δίκτυα σωληνώσεων ομβρίων γύρω από τα κελιά του ΧΥΤΑ με σκοπό την αποφυγή διείσδυσης τους στα ενταφιασμένα ΑΣΑ

Πιο αναλυτικά ένα τυπικό στρώμα μόνωσης του πυθμένα ενός ΧΥΤΑ αποτελείται από:

- Αργιλικό στρώμα
- Συνθετικό στρώμα
- Γεωμεμβράνες
- Γεωύφασμα
- Γεωπλέγμα

Ενώ μία ενδεικτική τιμή υδραυλικής αγωγιμότητας είναι περίπου $10^{-7} - 10^{-9}$ m/s



Εικόνα 4. Στρώσεις ΧΥΤΑ τροποποιημένη από (aguasigma.com)

Η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας των διασταλαγμάτων ενός ΧΥΤΑ επιλέγεται κυρίως με βάση τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων που τίθενται προς διάθεση αλλά και τα νομοθετικά όρια ρύπων που απαιτούνται στην τελική εκροή του επεξεργασμένου διασταλάγματος. (Wang et al, 2018) Οι σύγχρονες τεχνολογίες επεξεργασίας διασταλαγμάτων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: στις αερόβιες βιολογικές μεθόδους, στις αναερόβιες βιολογικές μεθόδους και στις φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας.

Οι βιολογικές μέθοδοι θεωρούνται απλές και αξιόπιστες τεχνολογίες που προσφέρουν υψηλές αποδόσεις με χαμηλό κόστος και χρησιμοποιούνται κυρίως για την επεξεργασία διασταλάγματος με υψηλό οργανικό φορτίο. Οι αερόβιες βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν τα εξής συστήματα:

- Αεριζόμενες λίμνες
- Σύστημα ενεργούς ιλύος
- Αντιδραστήρες εναλλασόμενου έργου
- Περιστρεφόμενοι βιοδίσκοι
- Χαλικοδιωλιστήρια
- Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών
- Τεχνητούς υγροβιότοπους

Ενώ οι αναερόβιες βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν τα εξής συστήματα:

- Αναερόβια χώνευση
- Αντιδραστήρας με αναερόβιο φίλτρο
- Αντιδραστήρας ανοδικής ροής με κουβέρτα ιλύος
- Αναμμοχ
- Τεχνητούς υγροβιότοπους

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας χρησιμοποιούνται συνήθως για την επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ μεγάλης ηλικίας με μικρό οργανικό φορτίο τα οποία περιέχουν ανόργανες ενώσεις, δυσδιάλυτες οργανικές ουσίες, βαρέα μέταλλα κ.α. και περιλαμβάνουν τα εξής συστήματα:

- Κροκίδωση – συσσωμάτωση
- Διαχωρισμός με μεμβράνες
- Προσρόφηση με ενεργό άνθρακα
- Χημική κατακρήμνιση
- Ιοντοανταλλαγή
- Χημική οξείδωση και προηγμένες διεργασίες οξείδωσης
- Ηλεκτροχημική επεξεργασία

2.1.4. Νομοθετικό πλαίσιο

Η Ελλάδα όντας κράτος – μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης υποχρεούται να εναρμονίζει την νομοθετική της τάξη με τις κοινοτικές οδηγίες για τη διαχείριση των απορριμμάτων. Η ελληνική νομοθεσία που διέπει τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων, καθώς και τα κριτήρια επιλογής θέσεων εγκατάστασης διαχείρισης αποβλήτων, καθορίζεται κυρίως από τις ΚΥΑ 69728/96, 113944/97 και 114218/97, οι οποίες αποτελούν το θεμέλιο των προσπαθειών για τη δημιουργία ενός σύγχρονου νομοθετικού πλαισίου που θα ανταποκρίνεται στις σύγχρονες ανάγκες και αρχές των περιβαλλοντικών πολιτικών για τα απορρίμματα.

1. Οι ΚΥΑ 69728/96 και 113944/97 ορίζουν τις γενικές κατευθύνσεις της διαχείρισης των αποβλήτων σε εθνικό επίπεδο. Ειδικότερα: α) θέτουν το γενικό πλαίσιο και τους διαχρονικούς στόχους για τη μελέτη και τον καθορισμό των μεθόδων διαχείρισης των στερεών αποβλήτων, β) θεσπίζουν τους όρους καταλληλότητας και τα κριτήρια συγκριτικής αξιολόγησης και επιλογής των χώρων διάθεσης και αξιοποίησης των στερεών απορριμμάτων (π.χ. να μην προκαλείται αλλοίωση του τοπίου, να μην δημιουργούνται κίνδυνοι στο νερό, το έδαφος και τον αέρα κ.α.), γ) καθιερώνουν τις διαδικασίες και τους όρους του σχεδιασμού διαχείρισης των στερεών απορριμμάτων (καθορισμός αρμόδιων φορέων διαχείρισης, επιλογή μεθόδου διαχείρισης, οικονομικές και περιβαλλοντικές συνέπειες, γεωλογικά, χωροταξικά, κλιματολογικά στοιχεία, κ.ά.).

2. Η ΚΥΑ 114218/97 θεσπίστηκε για να διαμορφώσει τις τεχνικές προδιαγραφές στις απαιτήσεις των ΚΥΑ 69728/96 και 113944/97, ορίζοντας τα εξής: τους χώρους διάθεσης (έργα διαχείρισης ομβρίων, συστήματα μόνωσης πυθμένα, διαχείριση στραγγισμάτων και βιοαερίου, κ.λπ.), τον εξοπλισμό προσωρινής αποθήκευσης και συλλογής απορριμμάτων (τυποποίηση κάδων, συχνότητα πλύσης κάδων, συχνότητα δρομολογίων, κ.λπ.) και τις μονάδες ανάκτησης ή κομποστοποίησης (εξοπλισμός, διαδικασίες). Ακόμη, η συγκεκριμένη ΚΥΑ αναλύει τα κυριότερα σημεία των προγραμμάτων ανακύκλωσης όπως για παράδειγμα είναι το σύστημα συλλογής και οι δραστηριότητες για την ευαισθητοποίηση των πολιτών.

3. ΚΥΑ 50910/2727 (ΦΕΚ 1909/22-12-2003) «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης». Περιλαμβάνει τις κατηγορίες αποβλήτων και τις τεχνικές προδιαγραφές σύνταξης των περιφερειακών σχεδίων διαχείρισης στερεών αποβλήτων.

4. ΚΥΑ 29407/3508/2002 (ΦΕΚ 1572Β/16-12-2002) «Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή αποβλήτων».

5. ΚΥΑ 114218/97 (ΦΕΚ 1016 Β/17-11-97) «Κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων». Περιλαμβάνει το πλαίσιο τεχνικών προδιαγραφών διαχείρισης στερεών αποβλήτων, τους όρους και τα κριτήρια καταλληλότητας και επιλογής θέσεων εγκατάστασης διαχείρισης αποβλήτων.

6. ΚΥΑ 49541/1424/86 (ΦΕΚ 358Β'/17-5-1996) «Στερεά απόβλητα σε συμμόρφωση με την οδηγία 75/422/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 15ης Ιουλίου 1975». Ορίζει τις διαδικασίες για την έγκριση της λειτουργίας ενός χώρου διάθεσης απορριμμάτων.

7. ΚΥΑ 69269/5387/90 (ΦΕΚ 678Β'/25-10-1990) «Κατάταξη έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες, περιεχόμενο Μ.Π.Ε. και λοιπές συναφείς διατάξεις σύμφωνα με τον Ν.1650/1986». Αναφέρεται στις Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων σε ΧΥΤΑ.

8. Νόμος 1650/1986 (ΦΕΚ 160 Α'/18-10-86) «Για την προστασία του περιβάλλοντος».

Σε ΧΥΤΑ δεν γίνονται δεκτά τα υγρά απόβλητα, απόβλητα που είναι διαβρωτικά, εκρηκτικά, οξειδωτικά ή εύφλεκτα, απόβλητα νοσοκομείων, απόβλητα που εκπέμπουν ενοχλητικές οσμές και χημικά απόβλητα που έχουν χαρακτηριστεί ως επικίνδυνα (Φάττα, 2005).

2.2. Φυσικά συστήματα επεξεργασίας

Στο φυσικό περιβάλλον κάθε στιγμή πραγματοποιούνται πληθώρα φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών με την αλληλεπίδραση της ατμόσφαιρας, του νερού, του εδάφους, των φυτικών και ζωικών οργανισμών. Αυτές οι διεργασίες εδώ και εκατομμύρια χρόνια καθάριζαν το νερό καθώς έρεε διαμέσου ποταμών, λιμνών, ρευμάτων, υδροφορέων και υδροβιότοπων. Αυτή η διαπίστωση, από την επιστημονική κοινότητα, αποτελεί και την αιτία ανάπτυξης τις τελευταίες δεκαετίες των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ως μία αποτελεσματική μέθοδο εξυγίανσης των λυμάτων αλλά και καθαρισμού των υδάτων, πλήρως εναρμονισμένη με το φυσικό περιβάλλον.

Τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να χρησιμοποιούν όλες αυτές τις διεργασίες που διενεργούνται στη φύση και κυρίως στο σύστημα έδαφος, φυτό, απόβλητο με σκοπό την εξυγίανση λυμάτων που θα αποτελούσαν κίνδυνο για το φυσικό περιβάλλον. Οι διεργασίες που διενεργούνται στα φυσικά συστήματα επεξεργασίας είναι οι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στα μηχανικά ή αλλιώς συμβατικά συστήματα επεξεργασίας όπως: καθίζηση, προσρόφηση, μεταφορά αέριων ρύπων, διήθηση, ιοντική εναλλαγή, χημική οξείδωση, χημική κατακρήμνιση, αναγωγή, βιολογική μετατροπή, αποδόμηση αλλά και άλλες οι οποίες είναι μοναδικές στα φυσικά συστήματα επεξεργασίας όπως: η φωτοσύνθεση, φωτοοξείδωση και η πρόσληψη από τα φυτά (Metcalf and Eddy, 1991).

Ακόμη, στα φυσικά συστήματα λαμβάνουν χώρα, τις πλείστες των περιπτώσεων, περισσότερες από μία διεργασίες συγχρόνως σε αντίθεση με τα μηχανικά συστήματα επεξεργασίας στα οποία οι διεργασίες εκτελούνται διαδοχικά και σε διαφορετικούς αντιδραστήρες – δεξαμενές (Αγγελάκης και Τσομπάνογλου, 1995).

2.2.1. Ιστορική αναδρομή των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Τα πρώτα φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων χρονολογούνται από την δεκαετία του 1880 μέσω της “γεωργίας των λυμάτων” (sewage farming) που αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε εκείνη την εποχή στην Ευρώπη τις ΗΠΑ και σε κάποιες άλλες χώρες. Μέσω αυτής της τεχνικής γινόταν χρήση των λυμάτων για άρδευση στην γεωργία, πρακτική που αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο για τον μετριασμό και έλεγχο της υδατικής ρύπανσης από τα απόβλητα εκείνης της εποχής. Στο πρώτο μισό του 20^{ου} αιώνα, τα παραπάνω συστήματα σταδιακά αντικαταστάθηκαν με επιτόπια συστήματα επεξεργασίας που συνδιάζονταν με: (Προχασκά, 2005)

- ειδικές γεωργικές εκμεταλλεύσεις (φάρμες), όπου τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα χρησιμοποιούνταν για φυτική παραγωγή
- άρδευση διαφόρων περιβαλλόντων και κοινοχρήστων χώρων
- εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων.

Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι στην Μινωική εποχή (πρίν από 4500 περίπου χρόνια) είχε επιτευχθεί σημαντική πρόοδος στον κλάδο της υδραυλικής των υγρών αποβλήτων και ιδιαίτερα των γεωργικών εκμεταλλεύσεων. Σε αρκετές πόλεις της εποχής εκείνης σώζονται ακόμη και σήμερα εγκαταστάσεις αποχέτευσης και διάθεσης υγρών αποβλήτων, που προκαλούν το θαυμασμό για την αρτιότητα κατασκευής και λειτουργίας τους. Ακόμη, διατυπώνεται η άποψη ότι την εποχή του Μινωικού πολιτισμού γίνονταν εφαρμογή υγρών αποβλήτων στο έδαφος με σκοπό την άρδευση γεωργικών καλλιεργειών, αλλά και την επεξεργασία τους (Αγγελάκης και Τσομπάνογλου, 1995).

Τα πρόδρομα αυτά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε συνδιασμό με την παρατήρηση των διεργασιών που παρουσιάζονται στην φύση, έδωσαν στους επιστήμονες την ιδέα να χρησιμοποιήσουν αυτή την τεχνολογία για την διαχείριση των υγρών αποβλήτων, αντιμετωπίζοντας έτσι το υψηλό κόστος που συνόδευε την διαχείριση τους με συμβατικές μεθόδους (Haberl *et al.*, 1995; Kaldec *et al.*, 2000).

Η τεχνολογία των φυσικών συστημάτων μιμείται τις συνθήκες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και γενικότερα υδάτων όπως ακριβώς συμβαίνει στην φύση, αλλά παρέχει επίσης την ευελιξία να δύνανται να κατασκευαστεί σε οποιαδήποτε σχεδόν τοποθεσία και να χρησιμοποιηθεί τόσο ως δευτεροβάθμια όσο και ως τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Griffin and Pamplin, 1998; Merlin, 2002; Ansola *et al.*, 2003), καθώς και για την επεξεργασία διάφορων άλλων ειδών υγρών αποβλήτων, όπως των βρόχινων απορροών (Scholes *et al.*, 1998; Somes *et al.* 2000; Walker and Hurl, 2002), των υπερχειλίσεων μικτής απορροής, των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (Kaldec *et al.*, 1997; Scholz and Xu, 2002), των όξινων απορροών ορυχείων (Heal and Salt, 1999; Mays and Edwards, 2001) αλλά και των γεωργικών εκμεταλλεύσεων (Borin, *et al.*, 2001; Kantawanichkul *et al.*, 2003).

Πιο συγκεκριμένα, τα φυσικά συστήματα, κατατάσσονται σε τρεις κύριες κατηγορίες (Προχασκά, 2005):

- Τεχνητές λίμνες σταθεροποίησης
- Εφαρμογή στο έδαφος
- Τεχνητοί υγροβιότοποι

2.2.2. Τεχνητές λίμνες σταθεροποίησης

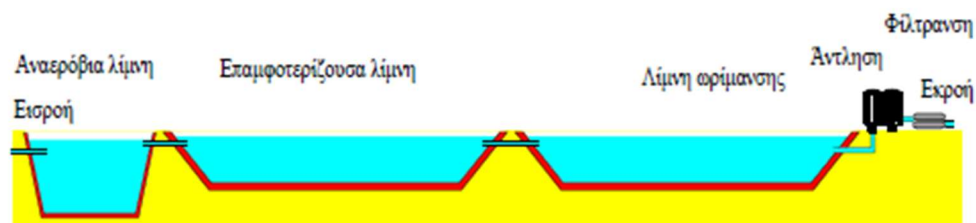
Οι τεχνητές λίμνες ταξινομούνται με γνώμονα το βάθος τους και τις βιολογικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αυτές σε αναερόβιες, επαμφοτερίζουσες και σε ωρίμανσης. Ένα σύστημα λιμνών σταθεροποίησης μπορεί να περιλαμβάνει και τους τρεις παραπάνω τύπους ταυτόχρονα σε διάταξη σειράς η οποία επιλέγεται σε κάθε περίπτωση με τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε αποβλήτου. Πιο αναλυτικά,

Αναερόβιες λίμνες: απομακρύνουν κυρίως το βιολογικό φορτίο υπό αναερόβιες συνθήκες (Metcalf and Eddy, 1991), χαρακτηρίζονται από μεγάλο βάθος 2,5-5m και μικρή επιφάνεια. Η επιφάνεια της λίμνης καλύπτεται είτε με φυσικό τρόπο από τα λίπη και έλαια που περιέχονται στο λύμα, είτε με τεχνητό μέσω πλαστικών καλυμάτων για την διατήρηση υψηλής θερμοκρασίας. Τέτοιου είδους συστήματα που χρησιμοποιούν αναερόβια ζύμωση χαρακτηρίζονται από δυσάρεστες οσμές από τα αναδυόμενα αέρια όπως υδρόθειο, αμμωνία, μεθάνιο και άλλα, ενώ απαραίτητη κρίνεται η συμπληρωματική επεξεργασία των εκροών πριν από την τελική τους διάθεση (Παρανυχιανάκης, 2020).

Επαμφοτερίζουσες λίμνες: αφορούν κυρίως βιολογικά και χημικά φορτία (Metcalf and Eddy, 1991), έχουν βάθος 1-2m και διακρίνονται στις πρωτοβάθμιες οι οποίες δέχονται ανεπεξέργαστα λύματα και στις δευτεροβάθμιες όπου δέχονται προεπεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Ακόμη η ανάπτυξη υγιούς πληθυσμού φυκών εντός της λίμνης συμβάλλει στην απομάκρυνση οργανικού φορτίου μέσω του οξυγόνου που παράγεται από την φωτοσύνθεση (Παρανυχιανάκης, 2020).

Λίμνες ωρίμανσης: απομακρύνουν κυρίως το μικροβιολογικό φορτίο του λύματος (Metcalf and Eddy, 1991), συνήθως χρησιμοποιούνται παραπάνω από μία και έχουν βάθος 1-1,5m και δέχονται την εκροή των επαμφοτερίζουσών λιμνών. Κύριοι παράγοντες που καθορίζουν την απομάκρυνση των παθογόνων είναι ο χρόνος, η θερμοκρασία, το pH, η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία και η υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Τέλος, λόγω της ταχείας φωτοσύνθεσης από τα φύκη που καταναλώνουν διοξείδιο του άνθρακα γρηγορότερα από τον ρυθμό παραγωγής μέσω της αναπνοής των βακτηρίων, επιτυγχάνεται η αύξηση του pH και η διάσπαση των ανθρακικών και δισανθρακικών αλάτων (Παρανυχιανάκης, 2020).

Τέλος, οι τεχνητές λίμνες σταθεροποίησης χαρακτηρίζονται από απλότητα στην κατασκευή, την λειτουργία και την συντήρηση, από χαμηλό κόστος εξοπλισμού και απαιτούμενης ενέργειας αλλά και από μεγάλες απαιτήσεις γής, υψηλές απώλειες νερού, πιθανή ύπαρξη κουνουπιών και υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών σωματιδίων στην εκροή. (Παρανυχιανάκης, 2020)

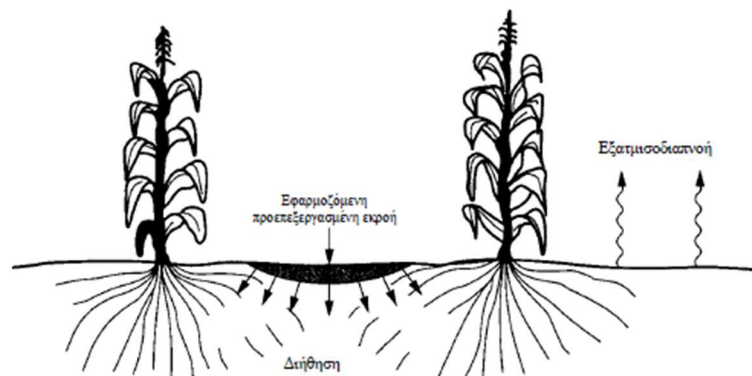


Εικόνα 8. Τυπική διάταξη συστήματος τεχνητών λιμνών σταθεροποίησης (Παρανυχιανάκης, 2020)

2.2.3. Εφαρμογή στο έδαφος

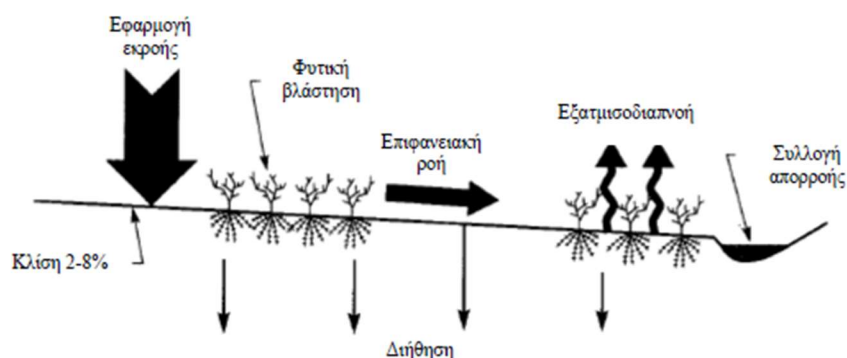
Η εφαρμογή των υγρών αποβλήτων στο έδαφος αποτελεί εξέλιξη της παλαιότερης τεχνικής “γεωργίας των λυμάτων” (sewage farming) και πραγματοποιείται μέσω τριών διαφορετικών συστημάτων.

Σύστημα βραδείας εφαρμογής: το σύστημα αυτό περιλαμβάνει την ελεγχόμενη εφαρμογή του προ επεξεργασμένου αποβλήτου σε έδαφος με φυτική βλάστηση, με σκοπό την περαιτέρω επεξεργασία του (Αγγελάκης και Τσομπάνογλου, 1995). Οι περιοριστικοί παράγοντες του συγκεκριμένου συστήματος είναι η υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους ή το μέγιστο δυνατό υδραυλικό φορτίο και η ικανοποίηση των εξατμισοδιαπνευστικών αναγκών της βλάστησης. Η επιλογή της φυτικής βλάστησης αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό καθώς είναι αυτή που καθορίζει τον βαθμό απομάκρυνσης των θρεπτικών στοιχείων αλλά και τον ρυθμό εφαρμογής του υδραυλικού φορτίου (Παρανυχιανάκης, 2020).



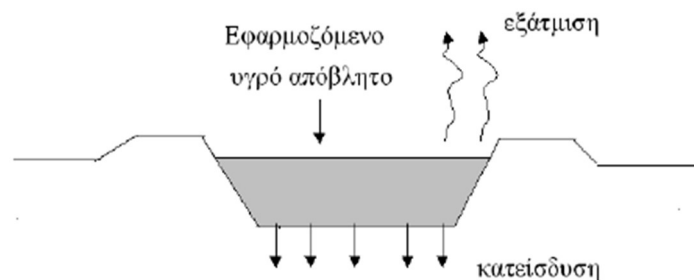
Εικόνα 9. Απεικόνιση συστήματος βραδείας εφαρμογής (Αγγελάκης και Τσομπάνογλου, 1995)

Σύστημα επιφανειακής ροής: στο συγκεκριμένο σύστημα το απόβλητο εφαρμόζεται κατά μήκος του υψηλότερου σημείου κεκλιμένης επιφάνειας που φέρει φυτική βλάστηση όπου ρέει με την βοήθεια της βαρύτητας προς τα κατώτερα τμήματα πετυχαίνοντας ομοιόμορφη εδαφική κάλυψη (Παρανυχιανάκης, 2020). Η λειτουργία του συστήματος χαρακτηρίζεται από εναλλασσόμενες περιόδους εφαρμογής και ανάπαυσης (ξήρανσης) των οποίων η διάρκεια εξαρτάται από τον σκοπό της επεξεργασίας και την φύση του υγρού αποβλήτου. Τέλος, η εφαρμογή του αποβλήτου πραγματοποιείται με εκτοξευτές υψηλής ή χαμηλής πίεσης, ή με επιφανειακές μεθόδους όπως σωλήνες (Αγγελάκης και Τσομπάνογλου, 1995).



Εικόνα 10. Απεικόνιση συστήματος επιφανειακής ροής (Παρανυχιανάκης, 2020)

Σύστημα ταχείας διήθησης: στο σύστημα αυτό το υγρό απόβλητο μετά από προεπεξεργασία διατίθεται σε αβαθής επιφανειακές λεκάνες προς εμπλουτισμό υδροφορέων με σκοπό τον έλεγχο διείσδυσης υφάλμυρου νερού σε παράκτιους υδροφορείς, την αποφυγή εξάντλησης υδροφορέα που βρίσκεται σε κατάσταση υπεράντλησης και την περεταίρω επεξεργασία των εκροών. Η επεξεργασία του εφαρμοζόμενου υγρού αποβλήτου επιτυγχάνεται καθώς κινείται από τον πυθμένα της επιφανειακής λεκάνης δια μέσω της ακόρεστης ζώνης προς το σύστημα συλλογής (φρέατα άντλησης, αγωγοί υπόγειας ροής). Τέλος, και σε αυτό το σύστημα εφαρμόζονται εναλλασσόμενες περίοδοι εφαρμογής και ανάπαυσης (Παρανυχιανάκης, 2020).



Εικόνα 11. Απεικόνιση συστήματος ταχείας διήθησης (Metcalf and Eddy, 1991)

2.3. Τεχνητοί υγροβιότοποι

2.3.1. Φυσικοί υγροβιότοποι

Σύμφωνα με την *Συνθήκη Ramsar*, οι υγροβιότοποι είναι φυσικές ή τεχνητές περιοχές που αποτελούνται από έλη, από μη αποκλειστικώς ομβροδίατα έλη με τυρφώδες υπόστρωμα, από τυρφώδεις γαίες ή από νερό. Οι περιοχές αυτές είναι πλήρως ή προσωρινώς κατακλυζόμενες από νερό, το οποίο είναι στάσιμο ή ρέον, γλυκό ή υφάλμυρο ή αλμυρό. Οι περιοχές αυτές περιλαμβάνουν επίσης και εκείνες που καλύπτονται με θαλασσινό νερό, το βάθος του οποίου κατά την άμπωτη δεν υπερβαίνει τα έξι μέτρα. Στους υγροβιότοπους, μπορούν να περιλαμβάνονται και οι παρόχθιες ή παράκτιες ζώνες που γειτονεύουν με αυτούς ή με θαλάσσιες υδατοσυλλογές και που είναι βαθύτερες μεν από έξι μέτρα κατά την άμπωτη αλλά βρίσκονται μέσα στα όρια του υγροβιότοπου, όπως αυτός καθορίζεται παραπάνω (Σιούτη, 2018).



Εικόνα 12. Σύστημα φυσικού υγροβιότοπου

Οι φυσικοί υδροβιότοποι θεωρούνται από τα πιο σημαντικά οικοσυστήματα του πλανήτη. Τα όρια μεταξύ υδροβιότοπων και ορεινών περιοχών ή βαθέων υδάτων είναι αρκετά ασαφή, έτσι ο ορισμός του υδροβιότοπου περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα από υγρά οικοσυστήματα όπως βάλτους, έλη, υγρά λιβάδια, παλιρροιακούς υδροβιότοπους, πλημμυρικές περιοχές και παραποτάμιους υδροβιότοπους (Carter, 1996). Όλοι οι υδροβιότοποι, γλυκού ή αλμυρού νερού, φυσικοί ή τεχνητοί, έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, την συνεχόμενη ή περιοδική παρουσία επιφανειακού ή κοντά στην επιφάνεια νερού. Η υδρολογία των υδροβιότοπων χαρακτηρίζεται από μικρές παροχές και ρηχά νερά ή κορεσμένα υποστρώματα. Οι μικρές παροχές και τα ρηχά νερά επιτρέπουν την δημιουργία καθιζήσεων καθώς το νερό διασχίζει τον υδροβιότοπο. Η πολύπλοκη μάζα οργανικής και ανόργανης ύλης και διάφορες αντιδράσεις που γίνονται μεταξύ αερίων δημιουργούν μια ευρεία κοινότητα μικροοργανισμών που αποδομούν ή μετατρέπουν πολλές διαφορετικές ουσίες (Bassi et al., 2014).

Οι υδροβιότοποι παρέχουν πολλές σημαντικές λειτουργίες στο περιβάλλον όπως (Bassi et al., 2014, EPA, 2018):

- βελτίωση της ποιότητας νερού
- αποθήκευση νερού μετά από πλημμύρες
- άσκηση επιρροής στην συχνότητα βροχόπτωσης της περιοχής
- ανακύκλωση στοιχείων και ύλης
- φιλοξενία άγριας ζωής και ψαριών
- παροχή χώρων αναψυχής και φυσικής ομορφιάς.

Τα παλαιότερα χρόνια οι εκτάσεις υδροβιότοπων καταστρέφονταν με σκοπό την επέκταση αστικών και αγροτικών περιοχών επιφέροντας δραματικές επιπτώσεις στην εξαιρετική ποικιλία πανίδας και χλωρίδας που αναπτύσσεται σε αυτούς, αγνοώντας την σπουδαιότητα τους η οποία αναγνωρίστηκε μόλις τα τελευταία χρόνια (Τσιχριντζής, 2000). Υπολογίζεται ότι στις ΗΠΑ έχει καταστραφεί το 35 έως το 50% των φυσικών υδροβιότοπων λόγω αποστράγγισης ή επιχωμάτωσης της επιφάνειας της έκτασης που καταλάμβαναν. Στις μέρες μας, οι φυσικοί υδροβιότοποι προστατεύονται μέσω διεθνών συμβάσεων, όπως είναι η συνθήκη Ramsar και η Διάσκεψη του Ρίο για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (Agenda 21), οι οποίες έχουν προσυπογραφεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και την Ελλάδα. Έτσι, η οποιαδήποτε μετατροπή της υδρολογικής κατάστασης κάποιου φυσικού υδροβιότοπου είναι εξαιρετικά δύσκολο να συμβεί (Τσιχριντζής, 2000).

2.3.2. Τεχνητοί υδροβιότοποι

Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί πως οι υδροβιότοποι προσφέρουν πολλαπλά ωφέλη όσον αφορά τον καθαρισμό του νερού. Οι τεχνητοί υδροβιότοποι αποτελούν μία νέα τεχνολογία που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και βασίζεται στην χρήση φυτών που αναφύονται όπως νεροκάλυμα, βούρλα και ψαθί. (Reed et al., 1984) Μέσω μιας σειράς φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών, οι υδροβιότοποι καταφέρνουν να εξαλείψουν ή να μετατρέψουν διάφορους ρύπους βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα του νερού. Αυτή η παρατήρηση σε συνδυασμό με τα οικονομικά ωφέλη αυτής της τεχνολογίας τόσο κατά την κατασκευή όσο και κατά την λειτουργία, οδήγησε στην εφεύρεση και κατασκευή τεχνητών υδροβιότοπων όπου θα αξιοποιούν τον προαναφερθέντα μηχανισμό εξυγίανσης του νερού χωρίς τον ενδεχόμενο κίνδυνο απειλής κάποιου φυσικού οικοσυστήματος (Stefanakis et al., 2014).

Η αρχή λειτουργίας του καθαρισμού του λύματος εντός του υγροβιότοπου έγκυται στο γεγονός ότι στο εκτεταμένο σύστημα των ριζών και των ριζικών τριχιδίων των φυτών αναπτύσσονται μικροοργανισμοί οι οποίοι χρησιμοποιούν το οξυγόνο που μεταφέρεται από το ριζικό σύστημα των φυτών και αποικοδομούν τους διαφόρους ρύπους των λυμάτων (Ακράτος, 2006). Τέτοιου είδους συστήματα επεξεργασίας χωροθετούνται σε περιοχές κοντά στο επίπεδο της θάλασσας έως και υψόμετρα 1500 μέτρων και από τροπικές έως αρκτικές περιοχές. Το γεγονός ότι η λειτουργία τους βασίζεται σε χημικές και βιολογικές διεργασίες έχει ως αποτέλεσμα την εναλλασσόμενη απόδοση απομάκρυνσης ρύπων ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες περιβάλλοντος όπως για παράδειγμα κατά τη διάρκεια χαμηλών θερμοκρασιών, παρ' όλα αυτά τα επίπεδα εκροής παραμένουν ικανοποιητικά κάτω από τα επιτρεπτά όρια (Hammer, 1989). Στην περίπτωση όπου το κλίμα χαρακτηρίζεται από χαμηλές θερμοκρασίες, για την διατήρηση ικανοποιητικών αποδόσεων αφαίρεσης, ο υγροβιότοπος πρέπει να λειτουργεί σε σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής (Ακράτος, 2006).

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία μιας μεγάλης γκάμας αποβλήτων όπως αστικών, αποστραγγίσεων ορυχείων, αστικών απορροών, κτηνοτροφικών αποβλήτων, αγροτικών απορροών και διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων (Hammer, 1989). Ένα σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου αποτελεί μία πλήρως ελεγχόμενη από τον άνθρωπο μονάδα και αξιοποιείται κυρίως για την προστασία από τις πλημμύρες, την αποθήκευση νερού και για τον καθαρισμό νερού (Stefanakis et al., 2014). Οι τεχνητοί υγροβιότοποι, 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 (Ζουραράκη, 2002).



Εικόνα 13. Σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου στο Ομάν (www.thesourcemagazine.org) (Stefanakis, 2020; Stefanakis et al., 2018)

Στην χώρα μας τα φυσικά συστήματα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια. Από τα 300 έργα που λειτουργούν σήμερα στη χώρα το 10% είναι φυσικά συστήματα και πιο συγκεκριμένα τεχνητοί υγροβιότοποι. Οι τεχνητοί υγροβιότοποι αναγνωρίζονται πλέον ως μία αξιόπιστη και αποδοτική λύση για μικρά αποκεντρωμένα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, ιδανικοί για οικισμούς 5000 ισοδύναμων κατοίκων (Βαρκάς, 2007).

Η ανάπτυξη των τεχνητών υγροβιοτόπων έχει φέρει στο προσκήνιο ένα πλήθος συστημάτων υγροβιοτόπων όπου τα κυρίαρχα είδη αυτών είναι οι

- υγροβιότοποι επιφανειακής ροής ή ελεύθερης επιφάνειας
- υγροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής



Τεχνητοί υγροβιότοποι επιφανειακής ροής

Οι υγροβιότοποι επιφανειακής ροής, αποτελούνται συνήθως από στρώμα εδάφους πάχους έως και 40 cm. Η κίνηση του νερού χαρακτηρίζεται ως οριζόντια με μικρή ταχύτητα και λαμβάνει χώρα στο άνω μέρος του εδαφικού στρώματος, σε στήλη νερού ύψους 20 έως 40 cm ακόμα και 80 cm. Η στάθμη του νερού διατηρείται σταθερή και ελέγχεται από την ρύθμιση της εκροής. Το νερό που εισέρχεται στον υγροβιότοπο διεισδύει στο έδαφος και έρχεται σε επαφή με τους κόκκους του εδάφους αλλά και με μέρη των φυτών επιτυγχάνοντας την αποικοδόμηση και απομάκρυνση διάφορων ρύπων μέσω φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών.

Οι συγκεκριμένοι υγροβιότοποι, είναι αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και του BOD₅, όπως επίσης του αζώτου, των παθογόνων μικροοργανισμών και των βαρέων μετάλλων. Τέλος η απομάκρυνση φωσφόρου δεν είναι σημαντική. Ακόμη, λόγω της ελεύθερης υδάτινης επιφάνειας που κατέχουν οι υγροβιότοποι επιφανειακής ροής, τείνουν να αναπαραστήσουν καλύτερα τους φυσικούς υγροβιότοπους επομένως ελκύουν περισσότερο την άγρια ζωή φιλοξενώντας διάφορα είδη πανίδας ενώ σύνθετες πρόβλημα αποτελεί η ύπαρξη κουνουπιών. Ακόμη, απαιτούν μεγάλη έκταση γης και υψηλό κεφάλαιο επένδυσης (Stefanakis et al., 2014).

Τεχνητοί υδροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής ανάλογα με την διεύθυνση κίνησης της ροής χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, τους:

- τεχνητούς υδροβιότοπους οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής
- τεχνητούς υδροβιότοπους κατακόρυφης υποεπιφανειακής ροής

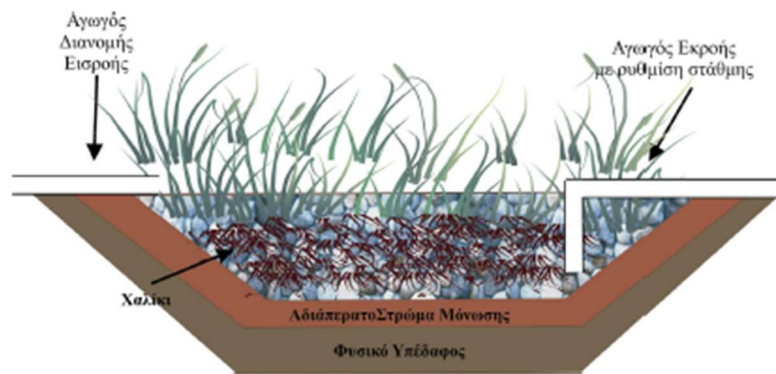
Τεχνητοί υδροβιότοποι οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής

Στους υδροβιότοπους οριζόντιας υπόγειας ροής, το νερό ρέει οριζόντια κατά μήκος της κλίνης κάτω από την επιφάνεια του υποστρώματος μέσω των πόρων του πορώδους μέσου αλλά και μέσα από τις ρίζες των φυτών. Το βάθος του υποστρώματος κυμαίνεται μεταξύ 30 και 80 cm ανάλογα με το βάθος ριζοστρώματος της εκάστοτε βλάστησης, ενώ ο πυθμένας της κλίνης μονώνεται με γεωμεμβράνη. Ακόμη, η στάθμη του νερού διατηρείται περίπου 5-15 cm κάτω από την κορυφή του υποστρώματος και επιλέγεται κλίση κλίνης 1-3% για την επίτευξη φυσικής ροής. Σημαντική θεωρείται η ομοιόμορφη κατανομή των λυμάτων, για αυτό η εισροή γίνεται μέσω ενός διάτρητου σωλήνα που διαμοιράζει το λύμα κατά πλάτος της κλίνης πετυχαίνοντας έτσι την κάλυψη ολόκληρης της επιφάνειας (Stefanakis et al., 2014).

Στις κλίνες αυτού του είδους υδροβιότοπων, τοποθετείται το κατάλληλο αδρανές πληρωτικό υλικό που καλύπτει βάθος 40 έως 60cm ενώ η διάμετρος κόκκων κυμαίνεται από 2,5 έως 5cm στο οποίο τοποθετείται και αναπτύσσεται η κατάλληλη υδροχαρής βλάστηση η οποία συνήθως συνίσταται από καλάμια και βούρλα (Reed et al. 1995, Kadlec and Knight 1996). Η παρουσία των ριζών και του πορώδους μέσου, ευνοούν την ανάπτυξη του βιοφίλμ, το οποίο ενισχύει την αφαίρεση της οργανικής ύλης και των αιωρούμενων στερεών, ενώ η απομάκρυνση των θρεπτικών ουσιών (Αζώτου και Φωσφόρου) δεν είναι σημαντική (Stefanakis et al., 2014).

Η μικρή κλίση του πυθμένα της κλίνης σε συνδιασμό με το μικρό βάθος νερού, την παρουσία των στελεχών και των λοιπών φυτικών υπολειμμάτων αλλά και το μεγάλο μήκος διαδρομής του νερού, επιτυγχάνουν την ρύθμιση της κίνησης του προς επεξεργασία υγρού αποβλήτου εξασφαλίζοντας συνθήκες βραδείας ροής. Με αυτόν τον τρόπο η ροή διέρχεται μέσα από το πληρωτικό υλικό της κλίνης πετυχαίνοντας έτσι τον καθαρισμό του υγρού αποβλήτου καθώς έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του πληρωτικού υλικού και το ριζικό σύστημα της βλάστησης (Ακράτος, 2006).

Οι υδροβιότοποι αυτής της κατηγορίας, απαιτούν μικρή έκταση χώρου πετυχαίνοντας παράλληλα υψηλές αποδόσεις, παρουσιάζουν όμως σχετικά υψηλό κόστος κατασκευής. Τέλος, η παράμετρος της υπόγειας ροής αποτελεί πλεονέκτημα, μειώνοντας τον κίνδυνο της υγείας της άγριας ζωής τόσο των οικοτόπων όσο και των ανθρώπων, ενώ η αναπαραγωγή κουνουπιών ελαχιστοποιείται λόγω της απουσίας στάσιμων επιφανειακών υδάτων (Stefanakis et al., 2014). Ακόμη, ως μειονέκτημα έχει αναφερθεί η φραγή των πόρων του υλικού από μη καλό διαχωρισμό των λεπτόκοκκων στερεών από το νερό (Ακράτος, 2006).



Εικόνα 14. Απεικόνιση συστήματος Τεχνητού υγροβιότοπου οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής (Ακράτος, 2006)

Τεχνητοί υγροβιότοποι κατακόρυφης υποεπιφανειακής ροής

Οι υγροβιότοποι αυτής της κατηγορίας αποτελούνται από κλίνες βάθους 0,45 έως 1,2m και κλίση πυθμένα 1 έως 2% που βοηθά στην έξοδο του επεξεργασμένου λύματος. Η ροή στο σύστημα είναι κατακόρυφης διεύθυνσης και πραγματοποιείται με την δύναμη της βαρύτητας, ενώ η εφαρμογή του λύματος γίνεται με κατάκλιση πιέζοντας προς τα κατώτερα τον παγιδευμένο στους πόρους αέρα και ροφώντας φρέσκο αέρα στην κλίση αυξάνοντας τα επίπεδα αερισμού (Stefanakis et al., 2014). Η εφαρμογή του υγρού απόβλητου, πραγματοποιείται με την χρήση διάτρητων αγωγών (συνήθως υπό πίεση) οι οποίοι είναι κατανεμημένοι σε μορφή δικτύου στην επιφάνεια του μέσου. Αυτοί οι αγωγοί φέρουν κατά μήκος τους ειδικές οπές από τις οποίες εκρέει σχεδόν η ίδια παροχή πετυχαίνοντας ομοιόμορφη κατά το δυνατόν κατάκλιση (Reed et al. 1995, Kadlec and Knight 1996). Το υγρό απόβλητο έρχεται σε επαφή με το πληρωτικό υλικό και το ριζικό σύστημα της βλάστησης και έπειτα στραγγίζεται και συλλέγεται απαλλαγμένο από υψηλά φορτία ρύπων (Stefanakis et al., 2014). Ακόμη, κατακόρυφοι σωλήνες τοποθετούνται ανάμεσα στους διάτρητους αγωγούς σε αποστάσεις των 2m για την επιπλέον εισαγωγή οξυγόνου στο σύστημα. (Ακράτος, 2006) Τέλος, ως πληρωτικό υλικό συνήθως επιλέγονται στρώματα άμμου και χαλικιών διαφορετικής διαμέτρου ενώ σύννηθης βλάστηση θεωρούνται τα κοινά καλάμια (*Phragmites Australis*) (Stefanakis et al., 2014).

Υβριδικά συστήματα

Τέλος, τα υβριδικά συστήματα αποτελούνται από ποικίλους συνδυασμούς των παραπάνω κατηγοριών και στοχεύουν στην βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης των ρύπων από τα συστήματα των τεχνητών υγροβιότοπων μέσω της αντιστάθμισης των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων κάθε κατηγορίας (Stefanakis et al., 2014).

2.3.3. Αφαίρεση ρύπων στους τεχνητούς υγροβιότοπους

Η αφαίρεση ρύπων στους τεχνητούς υγροβιότοπους πραγματοποιείται μέσα από μία σειρά διεργασιών οι οποίες επηρεάζονται από τις συνθήκες που επικρατούν στις κλίνες των μονάδων. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), το είδος της βλάστησης και η θερμοκρασία αποτελούν τις βασικότερες παραμέτρους που ασκούν επιρροή στις διεργασίες που ευθύνονται για την απομάκρυνση των ρύπων.

Το χρονικό διάστημα όπου οι ρύποι θα παραμένουν εντός της κλίνης και θα έρχονται σε επαφή με τη ριζόσφαιρα και το πληρωτικό υλικό θεωρείται παράγοντας πρωταρχικής σημασίας για την απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων. Ένας μεγάλος χρόνος παραμονής HRT επιτυγχάνει υψηλή απομάκρυνση ρύπων ενώ, ένας μικρός HRT οδηγεί το λύμα με γρήγορους ρυθμούς προς την έξοδο μειώνοντας τον χρόνο επαφής των λυμάτων με το περιβάλλον της κλίνης έχοντας ως αποτέλεσμα την χαμηλή απομάκρυνση ρύπων. Ακόμη, ένας υψηλός HRT όμως απαιτεί μεγαλύτερες εκτάσεις ανεβάζοντας έτσι και το επενδυτικό κόστος.

Η βλάστηση κατέχει έμμεσο ρόλο στην απομάκρυνση ρύπων στους τεχνητούς υγροβιότοπους κυρίως μέσα από την δημιουργία κατάλληλων συνθηκών. Η μόνη άμεση επίδραση είναι η πρόσληψη θρεπτικών ουσιών και βαρέων μετάλλων που περιέχονται στο λύμα. Προκειμένου να απομακρυνθούν τα θρεπτικά συστατικά και τα βαρέα μέταλλα από το διαστάλαγμα του ΧΥΤΑ, η υπέργεια βιομάζα πρέπει να συλλέγεται και να απομακρύνεται τακτικά. Στους τεχνητούς υγροβιότοπους οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής οι ρίζες και τα ριζώματα παρέχουν την απαιτούμενη επιφάνεια για την προσκόλληση των βακτηρίων που εμπλέκονται στις διαδικασίες απομάκρυνσης ρύπων. Οι ρίζες αποτελούν κενές θέσεις για την πρόσληψη θρεπτικών συστατικών, απελευθερώνουν οξυγόνο το οποίο δεν καταναλώνεται κατά την αναπνοή καθώς και απελευθερώνουν διάφορες αντιμικροβιακές ενώσεις.

Τέλος, οι θερμοκρασιακές συνθήκες δείχνουν να επηρεάζουν τις διεργασίες απομάκρυνσης των ρύπων όπως οργανικής ύλης, αζώτου κτλ.. Εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει πως βέλτιστη θερμοκρασία για την απομάκρυνση θρεπτικών είναι οι 30°C. Ακόμη, η απομάκρυνση φωσφόρου δεν φαίνεται να είναι επιρρεπής στη μεταβολή της θερμοκρασίας καθώς εξαρτάται κυρίως από την προσρόφηση και την καθίζηση (Bakhshoodeh et al., 2020).

Αφαίρεση οργανικών ρύπων

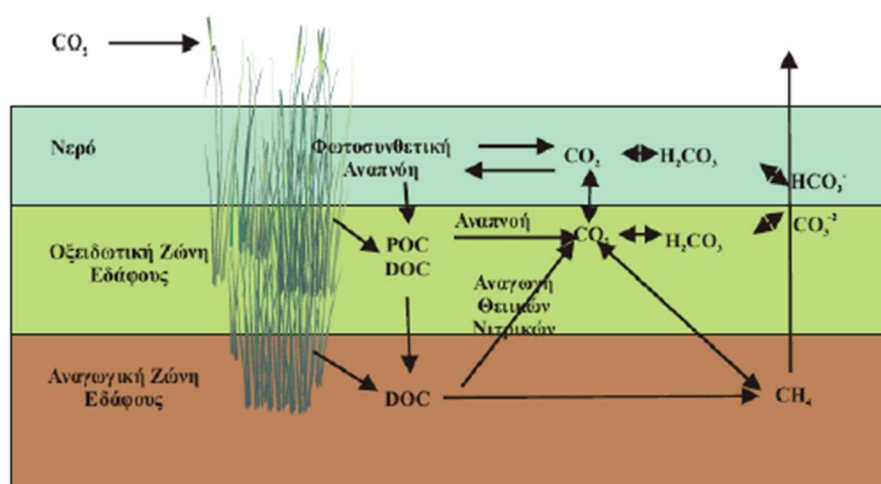
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι διεργασίες που πραγματοποιούνται εντός του συστήματος ενός τεχνητού υγροβιότοπου είναι όμοιες με αυτές που συμβαίνουν στα φυσικά οικοσυστήματα. Πιο αναλυτικά, η αφαίρεση των οργανικών ουσιών πραγματοποιείται με υψηλές ταχύτητες σε όλα τα συστήματα υγροβιότοπων και οφείλεται στις αδιατάρακτες συνθήκες στα συστήματα επιφανειακής ροής και στην διήθηση και την απόθεση στα συστήματα υπόγειας ροής (Reed et al. 1995, Kadlec and Knight 1996). Η αποδόμηση της οργανικής ύλης προκύπτει είτε μέσω αερόβιων είτε μέσω αναερόβιων διεργασιών ανάλογα με το οργανικό φορτίο και την παροχή οξυγόνου (Αγιουτάντη, 2018). Αερόβιες διεργασίες επικρατούν κυρίως κοντά στην επιφάνεια των συστημάτων επιφανειακής ροής και σε αερόβιες μικροπεριοχές στα συστήματα υπόγειας ροής, ενώ στο υπόλοιπο σύστημα επικρατούν αναερόβιες διεργασίες (Σωτηροπούλου, 2010). Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης οργανικής ύλης είναι η καθίζηση και φίλτρανση των κολλοειδών οργανικών ενώσεων αλλά και η βιοαποδόμηση τους από μικροοργανισμούς κάτω από αερόβιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, τα ρέοντα σωματίδια απορροφούν τους οργανικούς ρύπους εντός του υγροβιότοπου και στην συνέχεια τα σωματίδια που έχουν καθιζάνει διασπώνται από τους μικροοργανισμούς (Bakhshoodeh et al., 2020).

Το οργανικό φορτίο που βρίσκεται εντός της κλίνης προέρχεται κυρίως από την εισροή του αποβλήτου. Η παροχή του οξυγόνου πραγματοποιείται μέσω της ελεύθερης επιφάνειας του νερού και των αλγών που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια των αναδυόμενων φυτών, εξαιτίας αυτού οι διεργασίες στη στήλη του νερού είναι αερόβιες κατά τη διάρκεια της ημέρας, ενώ κατά την διάρκεια της νύχτας γίνονται αναερόβιες. (Σωτηροπούλου, 2010) Ο μηχανισμός λειτουργεί ως εξής, το BOD₅ το οποίο έχει καθιζάνει υπόκειται σε αερόβια ή αναερόβια αποσύνθεση ανάλογα με την ποσότητα του οξυγόνου στο σημείο της απόθεσης ενώ το υπολειπόμενο BOD₅ το οποίο είναι κολλοειδούς και διαλυμένης μορφής συνεχίζει να

αφαιρείται καθώς το λύμα έρχεται σε επαφή με τα μικρόβια τα οποία είναι προσκολλημένα στο πληρωτικό υλικό και στις ρίζες των φυτών (Reed et al. 1995, Kadlec and Knight 1996). Ο ρυθμός και η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των οργανικών ενώσεων εξαρτάται από την διαθεσιμότητα οργανικών ενώσεων στο εισερχόμενο λύμα (Bakhshoodeh et al., 2020).

Η παροχή οξυγόνου στα ιζήματα του υγροβιότοπου είναι αρκετά χαμηλή και έτσι οι διεργασίες εκεί είναι κυρίως αναερόβιες. Παρόλα αυτά από τις ρίζες των φυτών διαρρέεται κάποια ποσότητα οξυγόνου, σε σύγκριση όμως με το BOD₅ 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 (Σωτηροπούλου, 2010).

Ακόμη, η θερμοκρασία αποτελεί σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει τις συγκεντρώσεις BOD₅ (Reed et al. 1995), όπως και η εποχιακή εναλλαγή καθώς υπάρχουν μεταβολές στην ανάπτυξη της βλάστησης, στο σχηματισμό νεκρής οργανικής ύλης και στον κύκλο του άνθρακα. Τέλος, αναφέρεται ότι η αφαίρεση BOD₅ είναι ταχύτερη στους τεχνητούς υγροβιότοπους υποεπιφανειακής ροής από ότι στους τεχνητούς υγροβιότοπους επιφανειακής ροής (Kadlec και Knight 1996).



Εικόνα 15. Κύκλος του άνθρακα στον τεχνητό υγροβιότοπο (Ακράτος, 2006)

Αφαίρεση αζώτου

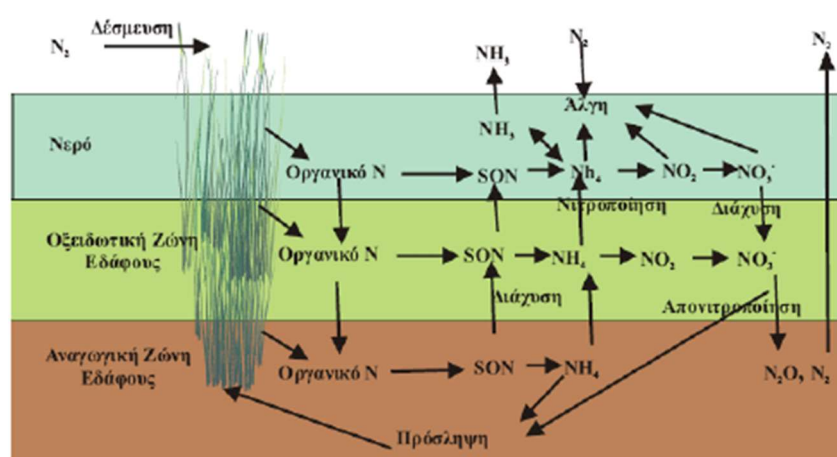
Το άζωτο εισέρχεται στο σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου σε διάφορες μορφές όπως οργανικό άζωτο, αμμωνία, νιτρώδη και νιτρικά. Η αφαίρεση αζώτου πραγματοποιείται με παρόμοιους μηχανισμούς και στους υγροβιότοπους επιφανειακής ροής αλλά και στους υποεπιφανειακής ροής και μπορεί να είναι εξίσου αποτελεσματική (Ακράτος, 2006). Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης του αζώτου είναι η βιολογική νιτροποίηση και απονιτροποίηση, η δέσμευση από τα φυτά, η προσρόφηση όπου ιονισμένη αμμωνία αντιδρά με το πληρωτικό υλικό, καθώς και η εξάτμιση της αμμωνίας αφού μετατραπεί σε ελεύθερη αμμωνία.

Το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού αζώτου που εισέρχεται στο σύστημα ενός τεχνητού υγροβιότοπου σχετίζεται με σωματιδιακή μάζα όπως οργανικά στερεά του λύματος και άλγη. Η άμεση αφαίρεση αυτής της μάζας πραγματοποιείται με καθίζηση ως TSS, ενώ το μεγαλύτερο

μέρος του οργανικού αζώτου είτε υπόκειται σε αποσύνθεση είτε σε αμμωνιοποίηση απελευθερώνοντας αμμωνία στο νερό. Ακόμη πηγή οργανικού αζώτου μπορούν να αποτελέσουν τα κατάλοιπα της βλάστησης καθώς αυτή αποσυντίθεται απελευθερώνοντας αμμωνία (Kadlec and Knight 1996, Yang et al. 2001).

Κύριο μηχανισμό αφαίρεσης της αμμωνίας αποτελεί η βιολογική νιτροποίηση η οποία πραγματοποιείται σε αερόβιες συνθήκες αλλά και σε συνθήκες με ελάχιστο διαλυμένο οξυγόνο, ακολουθούμενη από απονιτροποίηση που πραγματοποιείται σε αναερόβιες συνθήκες (Kadlec και Knight 1996). Σημαντικός παράγοντας στην μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικά (νιτροποίηση), είναι η παρουσία οξυγόνου, ενώ τα υψηλά επίπεδα οργανικής ύλης λειτουργούν αρνητικά για την διεργασία της νιτροποίησης. Αυτό οφείλεται στις ανταγωνιστικές σχέσεις με τα βακτήρια που οξειδώνουν οργανική ύλη όπου χρησιμοποιούν το διαθέσιμο οξυγόνο της κλίνης (Bakhshoodeh et al., 2020). Η νιτροποίηση εξαρτάται από την μεταβολή της θερμοκρασίας, καθώς τα μικρόβια που είναι υπεύθυνα για την νιτροποίηση και την απονιτροποίηση λειτουργούν καλύτερα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 15°C (Vymazal 1999, Kusch et al. 2003). Ακόμη, σε θερμοκρασίες άνω των 15°C λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη των φυτών που παρέχουν το απαραίτητο διαλυμένο οξυγόνο για την νιτροποίηση (Reed et al. 1995).

Τέλος, τα νιτρικά ως μορφή αζώτου αφαιρούνται μέσω της βιολογικής απονιτροποίησης κατά την οποία απαιτούνται αναερόβιες συνθήκες, αποδεκτές θερμοκρασιακές συνθήκες όπως και μια επαρκή πηγή άνθρακα. Η ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών είναι εγγυημένη στα περισσότερα συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων, η θερμοκρασία του ύδατος εξαρτάται από το εκάστοτε τοπικό κλίμα ενώ κύρια πηγή άνθρακα αποτελούν τα φυτικά κατάλοιπα, καθώς και άλλα φυσικά οργανικά στοιχεία που υπάρχουν στο σύστημα. Η πηγή άνθρακα ενδέχεται να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα της απονιτροποίησης (Reed et al. 1995). Σε περίπτωση όπου προκύπτουν αρνητικές τιμές στα ποσοστά απομάκρυνσης των νιτρικών, φανερώνεται η μετατροπή αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό γεγονός που υποδηλώνει την έλλειψη οργανικής ουσίας για την υποστήριξη της απονιτροποίησης. Τέλος, απαραίτητη προϋπόθεση για την απομάκρυνση των νιτρικών που έχουν δεσμευτεί από την βλάστηση είναι η απομάκρυνση της φυτικής βιομάζας μέσω της συγκομιδής της και απομάκρυνσης της από το σύστημα (Bakhshoodeh et al., 2020).

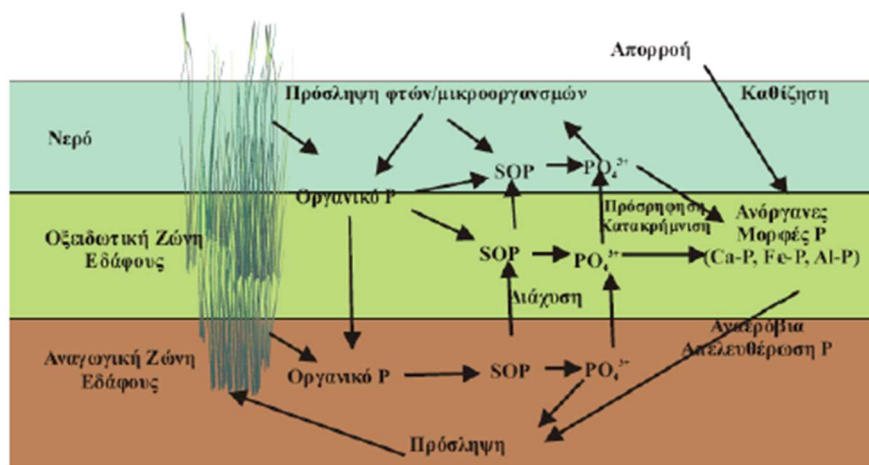


Εικόνα 16. Κύκλος του αζώτου στον τεχνητό υδροβιότοπο (Ακράτος, 2006)

Αφαίρεση φωσφόρου

Στους τεχνητούς υγροβιότοπους η αφαίρεση φωσφόρου πραγματοποιείται μέσω προσρόφησης, καθίζησης και δέσμευσης από τα μικρόβια και τα φυτά (Kadlec and Knight 1996, Yang et al. 2001). Πιο συγκεκριμένα, υπεύθυνη για την αφαίρεση των ορθο-φωσφορικών ιόντων είναι τα μικρόβια, ενώ οι υπόλοιποι μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για την αφαίρεση των άλλων μορφών φωσφόρου. Η αφαίρεση φωσφόρου μέσω προσρόφησης και καθίζησης εξαρτάται από το είδος του πληρωτικού υλικού της κλίνης. Πιο αναλυτικά, πληρωτικά υλικά με αυξημένες συγκεντρώσεις σιδήρου (Fe) και αργιλίου (Al) οδηγούν στην δημιουργία συμπλόκων όπως είναι τα: $\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ενώ υλικά με αυξημένες συγκεντρώσεις ασβεστίου οδηγούν στην δημιουργία συμπλόκων όπως είναι τα: $\text{Ca}_3(\text{Cl,F})(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ (Kadlec and Knight 1996).

Σε ένα σύστημα τεχνητού υγροβιότοπου η απομάκρυνση φωσφόρου θεωρείται αποτελεσματική κατά τα πρώτα χρόνια λειτουργίας του λόγω της υψηλής προσροφητικής ικανότητας του πληρωτικού υλικού, κατά το πέρασμα του χρόνου όμως, το σύστημα επέρχεται σε κάποια ισορροπία και η αφαίρεση φωσφόρου μειώνεται. Ακόμη, η πρόσληψη από τα φυτά συνεχίζει με σταθερούς ρυθμούς καθ' όλη την διάρκεια λειτουργίας του υγροβιότοπου όμως, κατά την αποσύνθεση τους απελευθερώνεται στο σύστημα μέρος του φωσφόρου. Τέλος οι κύριες διεργασίες που εκτελούνται στο σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου είναι η προσρόφηση των ορθο-φωσφορικών από το πληρωτικό υλικό και η δέσμευση του φωσφόρου από την μικροβιακή βιομάζα και τα φυτά σε οργανική μορφή. Ο φώσφορος μπορεί να επανέλθει στο σύστημα τόσο από την αποσύνθεση της βιομάζας των φυτών, όσο και από το πληρωτικό υλικό μέσω αναερόβιας απελευθέρωσης (Ακράτος, 2006).



Εικόνα 17. Κύκλος του φωσφόρου στον τεχνητό υγροβιότοπο (Ακράτος, 2006)

Αφαίρεση αιωρούμενων στερεών

Η αφαίρεση των στερεών σε ένα σύστημα τεχνητού υδροβιότοπου πραγματοποιείται με φυσικές διεργασίες και κυρίως με την διεργασία της βαρυτικής καθίζησης και της φίλτρανσης. Συγκεκριμένα, καθώς τα λύματα εισέρχονται εντός της κλίνης κινούνται κατακόρυφα και διέρχονται διαμέσου των πόρων του υποστρώματος στους οποίους και παγιδεύονται είτε μηχανικά είτε με πρόσφυση (Stefanakis et al., 2014) (διεργασία που περιλαμβάνει προσρόφηση και χημική κατακρήμνιση) (Αγιουτάντη, 2018). Η βαθμιαία συσσώρευση των στερεών σωματιδίων είναι υπεύθυνη για την φραγή του υποστρώματος της κλίνης (bed blocking). Συγκεκριμένα, τα στερεά συσσωρεύονται στα ανώτερα στρώματα της κλίνης δημιουργώντας ένα στρώμα ιλύος/αποβλήτων, όπως επίσης και στους πόρους του υποστρώματος εμποδίζοντας έτσι την ομαλή λειτουργία του υδροβιότοπου και την πλήρη διασπορά του λύματος (Stefanakis et al., 2014).

Αφαίρεση μετάλλων

Τα μέταλλα εισέρχονται στα στραγγίσματα του ΧΥΤΑ μέσω διάφορων καταναλωτικών προϊόντων (μπαταρίες, πλαστικά κ.α.). Η αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από ένα σύστημα τεχνητού υδροβιότοπου βασίζεται σε ένα συνδυασμό διεργασιών, οι οποίες είναι αλληλοεξαρτώμενες καθιστώντας έτσι την περιγραφή του μηχανισμού αρκετά περίπλοκη. Η απομάκρυνση των ανόργανων στοιχείων και κυρίως των μετάλλων πραγματοποιείται με πρόσφυση και σε μικρότερο βαθμό με πρόσληψη από τις ρίζες των φυτών. Η τελική συγκέντρωση που απομακρύνεται από τον υδροβιότοπο εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των παραπάνω μηχανισμών, την σύνθεση του υποστρώματος, το είδος και τα χαρακτηριστικά του λύματος, το είδος της φυτικής βλάστησης αλλά και από το pH των ιζημάτων (Αγιουτάντη, 2018).

Ακόμη, παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικές διεργασίες απομάκρυνσης μετάλλων:

Προσρόφηση: είναι η σημαντικότερη διεργασία απομάκρυνσης μετάλλων στον υδροβιότοπο μέσω της οποίας πραγματοποιείται βραχυπρόθεσμη κατακράτηση ή μακροχρόνια ακινητοποίηση των μετάλλων. Μέσω αυτής της διεργασίας τα μέταλλα αλλάζουν φάση μεταφερόμενα από το λύμα (υγρή φάση) στο υπόστρωμα (χαλίκι, χώμα, άμμος κ.α.) της κλίνης (στερεά φάση) (Sheoran, 2006).

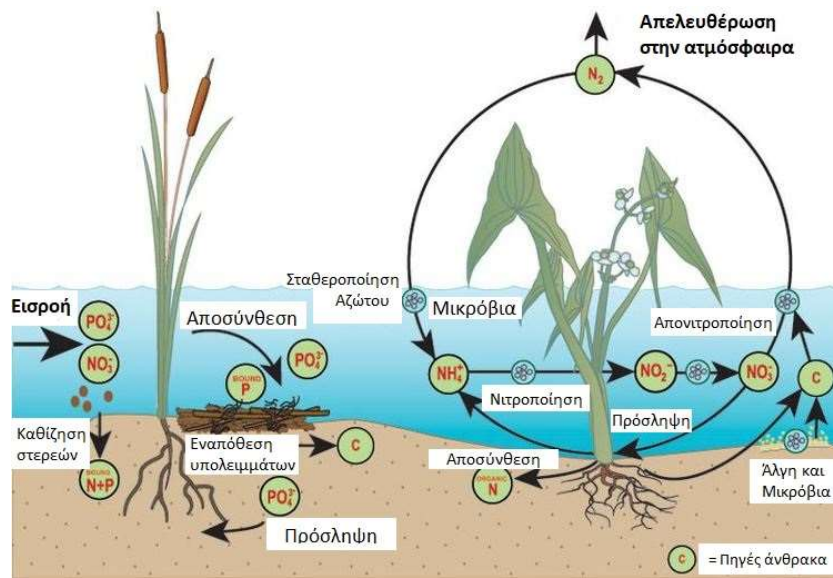
Ιοντοανταλλαγή: αποτελεί ένα είδος προσρόφησης που προκαλείται από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό. Στις αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα δεσμεύονται από αρνητικά φορτισμένα και ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων εξαρτάται από το εύρος της υπάρχουσας επιφάνειας ιοντοανταλλαγής ή αλλιώς από το “δυναμικό ιοντοανταλλαγής”. Τέλος, πολλά συστατικά των λυμάτων υπάρχουν ως κατιόντα συμπεριλαμβανομένων των περισσότερων μετάλλων όπως χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), μόλυβδος (Pb), νικέλιο (Ni) και κάδμιο (Cd). Γενικά παρατηρείται πως ο μόλυβδος και ο χαλκός προσροφούνται πιο έντονα σε αντίθεση με τον ψευδάργυρο, το νικέλιο και το κάδμιο (Αγιουτάντη, 2018).

Καθίζηση: είναι η φυσική διεργασία που μετατρέπει το σύνολο των βαρέων μετάλλων σε αρκετά μεγάλα σωματίδια ώστε να βυθιστούν και να απομακρυνθούν μέσω των ιζημάτων προστατεύοντας έτσι το υδάτινο οικοσύστημα του υδροβιότοπου (Sheoran, 2006).

Κατακρήμνιση: αποτελεί αρχικό στάδιο στην απομάκρυνση των μετάλλων του λύματος από το σύστημα ενός υδροβιότοπου κατά την οποία μέταλλα σε αδιάλυτη μορφή μπορούν να επαναδιαλυτοποιηθούν ανάλογα με το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του συστήματος. Τα ιζήματα που περιέχουν χημικά δεσμευμένα μέταλλα αποτελούν πιθανό κίνδυνο

επιστροφής των μετάλλων στην υδάτινη φάση μέσω αναταραχής και επαναιώρισης τους (Qasaimeh, 2015).

Φυτοαπορρόφηση: τα μέταλλα προσλαμβάνονται από το ριζικό σύστημα και στη συνέχεια διανέμονται στο σώμα του φυτού. Ο βαθμός της πρόσληψης των μετάλλων εξαρτάται από το είδος των μετάλλων και των φυτών (Αγιουτάντη, 2018).



Εικόνα 18. Αφαίρεση θρεπτικών συστατικών, τροποποιημένη εικόνα (Kadlec and Knight 1996)

2.3.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνητών υγροβιότοπων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα βασικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνητών υγροβιότοπων ως μέσο επεξεργασίας λυμάτων.

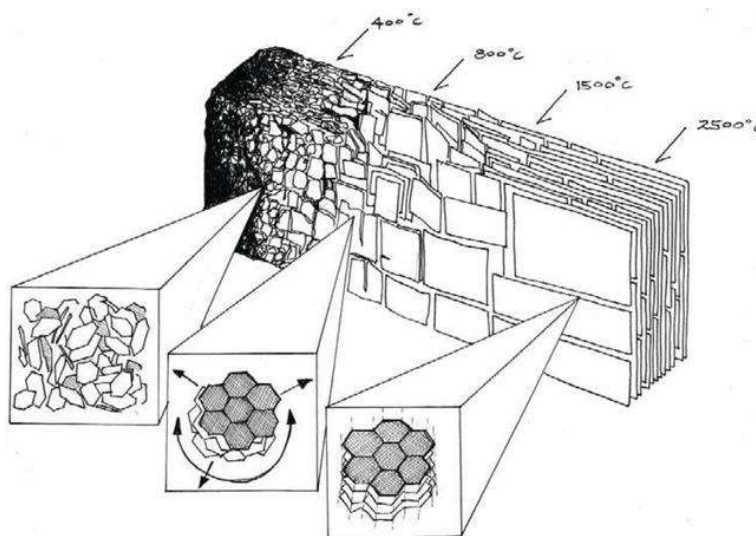
Πίνακας 2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνητών υγροβιότοπων (EPA-A Handbook of Constructed Wetlands, 2015, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, 2018)

Πλεονεκτήματα Τεχνητών υγροβιότοπων	Μειονεκτήματα Τεχνητών υγροβιότοπων
Έχουν σχετικά χαμηλό κόστος κατασκευής σε σχέση με άλλες μεθόδους	Χρειάζονται μεγάλες εκτάσεις γης σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Οι υγροβιότοποι είναι λοιπόν σχετικά οικονομικοί σε σχέση με άλλες μεθόδους όταν υπάρχει διαθέσιμη γη.
Τα έξοδα συντήρησης και λειτουργίας είναι ιδιαίτερα χαμηλά	Οι αποδόσεις τους μπορεί να είναι λιγότερο σταθερές σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, γιατί επηρεάζονται από τις εναλλασσόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες (βροχοπτώση, ξηρασία). Ενώ η μέση ετήσια απόδοση μπορεί να είναι αποδεκτή, σε περιπτώσεις που απαιτούν αυστηρά στάνταρ εξυγίανσης σε συνεχή βάση.
Η συντήρηση και η λειτουργία τους απαιτεί μόνο περιοδική και όχι συνεχή εργασία (δεν απαιτείται παρουσία μόνιμου προσωπικού)	Τα βιολογικά συστατικά είναι ευαίσθητα σε τοξικά στοιχεία
Μπορούν να διαχειριστούν αυξομειώσεις της ροής του νερού	Μεγάλες ποσότητες ρύπων ή μεγάλα κύματα νερού μπορεί να μειώσουν την αποτελεσματικότητα του υγροβιότοπου
Διευκολύνουν την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίηση του νερού	Μπορεί να αποτελέσει εστία γέννησης κουνουπιών
Υψηλή απομάκρυνση BOD ₅ και στερεών, ήπια απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών	Είναι μια πρόσφατα ανεπτυγμένη μέθοδος, οπότε δεν υπάρχουν ολοκληρωμένες ενδείξεις για την ιδανική κατασκευή ενός υγροβιότοπου ή στην μακροχρόνια αποτελεσματικότητά του.
Δεν απαιτούνται χημικά κατά την λειτουργία του	Οι υγροβιότοποι μπορούν να ανακάμψουν από μια πτώση της στάθμης λόγω ξηρασίας, αλλά δεν αντέχουν ολική ξήρανση, οπότε απαιτούν πάντα μια ποσότητα νερού για να επιβιώσουν.
Προσφέρουν ενδιαίτημα σε πολλά ζώα και αισθητική στο περιβάλλον	
Είναι κοινωνικά αποδεκτοί λόγω περιβαλλοντικής προσέγγισης	
Με τον σωστό σχεδιασμό και την σωστή συντήρηση δεν παρατηρούνται οσμές	

2.4. Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

Το βιοεξανθράκωμα αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης της βιομάζας με πλήρη ή μερική απουσία οξυγόνου. Η σύνθεσή του είναι ανομοιογενής και αποτελείται από σταθερές και ασταθείς ενώσεις. Περιέχει πτητικές ενώσεις, τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις ενώ παρουσιάζει επίσης μεγάλη σταθερότητα στο περιβάλλον. Ακόμη, το βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από ξύλο, διαθέτει μεγάλη χωρητικότητα απορρόφησης ανιόντων και κατιόντων, καθώς και μιας ποικιλίας οργανικών πολικών και μη πολικών ενώσεων από διαλύματα (Radlein et al., 1996).

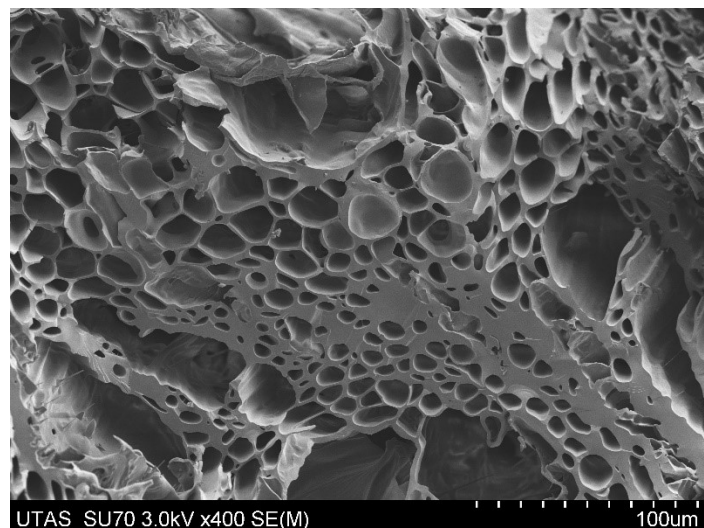
Κατά την διάρκεια της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος η απώλεια μάζας μέσω πτητικών ενώσεων δημιουργεί κενά και ρωγμές σχηματίζοντας ένα δίκτυο πόρων. Η πρώτη ύλη, η θερμοκρασία και γενικότερα οι συνθήκες της πυρόλυσης, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην τελική τιμή του πορώδους υλικού. Η δομή του ποικίλει ανάλογα με την θερμοκρασία που διεξάγεται η πυρόλυση καθώς σε χαμηλές θερμοκρασίες (300°C - 400°C) η δομή του είναι άμορφη ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>700°C) δημιουργείται κρυσταλλική δομή με ισχυρές ενώσεις. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες η δομή γίνεται γραφιτική με τις συζευγμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα να είναι παράλληλες (Ρεγκούζας, 2015).



Εικόνα 19. Δομή βιοεξανθρακώματος σε διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης (intechOpen.com)

Έτσι το βιοεξανθράκωμα χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες με βάση το πορώδες του: (Bruun et al., 2011)

- Μικροπορώδες (<2 nm)
- Μεσοπορώδες (2-50 nm)
- Μακροπορώδες (>50 nm)



Εικόνα 20. Βιοεξανθράκωμα σε μικροσκόπιο (Biocharproject.org)

Αγρονομική εφαρμογή

Η εφαρμογή του βιοεξανθράκωματος στο έδαφος προσφέρει πληθώρα ευνοϊκών ιδιοτήτων καθιστώντας το ένα αποτελεσματικό εδαφοβελτιωτικό. Αναλυτικότερα, έχει την ικανότητα να δεσμεύει το οργανικό άνθρακα μειώνοντας τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα μετριάζοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Singh et al., 2015). Θεωρείται υλικό με “αρνητικό” ισοζύγιο άνθρακα καθώς όχι απλά δεσμεύει το διοξείδιο του άνθρακα αλλά δεν το απελευθερώνει και κατά την πυρόλυση. Ακόμη, ενισχύει την διαθεσιμότητα των θρεπτικών του εδάφους και ιδιαίτερα του αζώτου και του φωσφόρου και αποτελεί πηγή ιχνοστοιχείων όπως σίδηρος, μαγνήσιο και ασβέστιο (Ρεγκούζας, 2015). Ως αποτέλεσμα, απορροφούνται μεγαλύτερες ποσότητες θρεπτικών συστατικών από την καλλιέργεια, ο φυτικός ιστός έχει αποτελεσματικότερη ανάπτυξη και συμβάλλει στην καλύτερη άμυνα της καλλιέργειας απέναντι σε ασθένειες και παράσιτα (Jeffery et al., 2011). Τέλος, επιτυγχάνει μείωση των απωλειών λόγω έκπλυσης των θρεπτικών συστατικών του εδάφους, μειώνει τις ανάγκες λίπανσης της καλλιέργειας, αυξάνει την κατακράτηση του νερού στο έδαφος και αυξάνει το pH των όξινων εδαφών (Biederman et al., 2013; Artiola et al., 2012).

Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής του βιοεξανθράκωματος στο έδαφος συνοψίζονται παρακάτω (Lehmann & Joseph, 2009) :

- Μειωμένες εκπομπές οξειδίων του αζώτου
- Αυξημένη κατακράτηση νερού από το έδαφος
- Μεγαλύτερη ποικιλομορφία και ποσότητα μικροβιακών κοινοτήτων εδάφους
- Αποτελεσματικότερος εδαφικός αερισμός
- Μακροχρόνια αποθήκευση άνθρακα στο έδαφος
- Μικρότερη ειδική πυκνότητα του εδάφους
- Αυξημένη απόδοση παραγωγής της καλλιέργειας
- Βελτιωμένη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών στους φυτικούς ιστούς



Εικόνα 21. Βιοεξανθράκωμα (lancasterfarming.com)



Εικόνα 22. Καλλιέργεια με χρήση βιοεξανθρακώματος (αριστερά) και χωρίς βιοεξανθράκωμα (δεξιά) (Putroleum.com)

Εφαρμογή ως προσροφητή για απομάκρυνση ρύπων

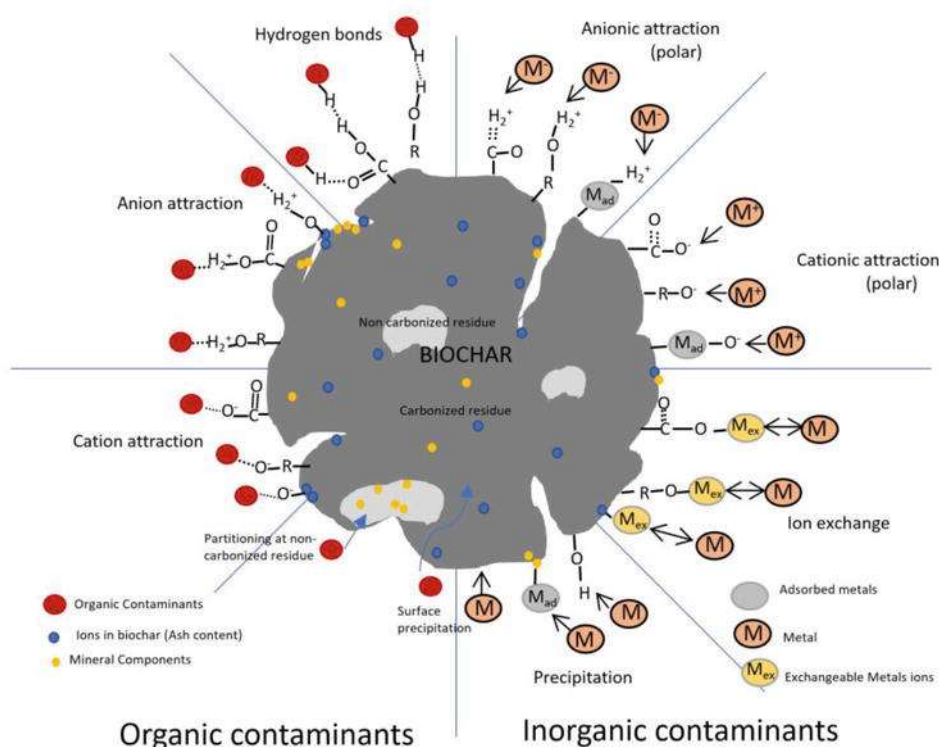
Το πιο κοινό υλικό που χρησιμοποιείται για την προσρόφηση διαφόρων ρύπων είναι ο ενεργός άνθρακας, με τον όρο “ενεργός” να δηλώνει πως ο άνθρακας έχει ενεργοποιημένη ειδική επιφάνεια ως αποτέλεσμα θερμικής ή χημικής επεξεργασίας που έχει υποστεί ύστερα από πυρόλυση. Το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα υλικό το οποίο μοιράζεται αρκετές κοινές ιδιότητες και χαρακτηριστικά με τον ενεργό άνθρακα όπως και την ικανότητα της προσρόφησης. Πιο αναλυτικά και τα δύο υλικά είναι προϊόντα πυρόλυσης με το βιοεξανθράκωμα να παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές του ενεργού άνθρακα δημιουργώντας αρκετά μεγάλες ειδικές επιφάνειες και μικροπορώδη δομή ικανές να δεσμεύουν ρύπους του εδάφους (Ρεγκούζας, 2017).

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την προσρόφηση ανόργανων ενώσεων όπως βαρέα μέταλλα. Αυτή η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος έγγυται στην παρουσία ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις αρνητικά

φορτισμένες επιφάνειες άνθρακα και στα κατιόντα των μετάλλων όπως και στην ανταλλαγή ιόντων μεταξύ επιφανειακών πρωτονίων και μεταλλικών κατιόντων. (Mohan et al., 2014) Η χρήση του βιοεξανθρακώματος ως ένα οικονομικό προσροφητικό υλικό για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα και εδάφη έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές, η πλειοψηφία των οποίων επικεντρώνεται στην ακινητοποίηση των μεταλλικών κατιόντων, όπως As, Cr, Pb, Cu, Ni και Cd (Ρεγκούζας, 2017).

Οι κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων με την χρήση βιοεξανθρακώματος είναι οι εξής (Mohan et al., 2014) :

- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές υδροξυλικές ομάδες
- Επιφανειακή κατακρήμνιση
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του βαρέως μετάλλου και των μετάλλων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου και μετάλλων του βιοεξανθρακώματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος



Εικόνα 23. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης βιοεξανθρακώματος με ανόργανους ρύπους (intechOpen.com)

2.5. Υπάρχουσα εμπειρία από άλλες μονάδες τεχνητών υδροβιότοπων

Η τεχνολογία των τεχνητών υδροβιότοπων έχει αναπτυχθεί κυρίως για επεξεργασία υγρών αστικών αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια βέβαια αυτή τεχνολογία εφαρμόζεται και σε άλλου είδους υγρά απόβλητα όπως αυτά ενός ΧΥΤΑ (διασταλάγματα). Παρακάτω ακολουθούν μερικές αναφορές σε τεχνητούς υδροβιότοπους που έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία διασταλάγματος σε παγκόσμια κλίμακα.

Τεχνητοί υδροβιότοποι επεξεργασίας διασταλάγματος ΧΥΤΑ

Οι (Peverly et al., 1995) κατασκεύασαν στο Cornell University της Αμερικής τεχνητό υδροβιότοπο για την επεξεργασία διασταλάγματος από ΧΥΤΑ χρησιμοποιώντας ως βλάστηση *Phragmites australis*. Η ανάπτυξη του φυτού πραγματοποιήθηκε παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (300 mg/1), BOD (300 mg/1), Fe (30 mg/1) και Mn (1,5 mg/1) ενώ το pH του διασταλάγματος είχε τιμές από 7 έως 7,2. Τα βαρέα μέταλλα δεν μετατοπίστηκαν παραμόνο συσσωρεύτηκαν στους βλαστούς και κυρίως στα ριζώματα σε αυξημένα επίπεδα Fe 3700 mg/kg, Cu 65 mg/kg, Zn 45 mg/kg, Pb 12 mg/kg και Cd 0,2 mg/kg. Τέλος, η μικροανάλυση SEM ακτίνων-χ έδειξε πως πραγματοποιήθηκε συσσώρευση Fe κυρίως στις επιφάνειες του ριζικού συστήματος και σε μικρότερο βαθμό στον εσωτερικό ιστό της ρίζας.

Οι (Dan et al., 2017) κατασκεύασαν στο Osaka University της Ιαπωνίας τεχνητούς υδροβιότοπους κατακόρυφης ροής εργαστηριακής κλίμακας για την επεξεργασία συνθετικού διασταλάγματος ΧΥΤΑ. Η βλάστηση που χρησιμοποιήθηκε ήταν *Phragmites australis* και *Juncus effuses* ενώ ο ένας υδροβιότοπος δεν περιείχε βλάστηση. Οι τεχνητοί υδροβιότοποι κατάφεραν να επιτύχουν υψηλές απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων από το λύμα όπως Zn, Cr, Ni, Cd, Fe, Pb αλλά όχι Mn. Τέλος, τα Cd, Cr, Pb, Ni και Zn συσσωρεύτηκαν σε μεγάλο βαθμό στο ανώτερο στρώμα εδάφους στους υδροβιότοπους με βλάστηση σε σύγκριση με τον υδροβιότοπο που δεν περιείχε βλάστηση δείχνοντας πως τα φυτά βοηθούν στην αποφυγή διείσδυσης των βαρέων μετάλλων στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους.

Οι (Bakhshoodeh et al., 2020) πραγματοποίησαν μια μεγάλη ανασκόπηση 85 διατριβών από 20 χώρες όπου εστιάζει στην απόδοση επεξεργασίας διασταλάγματος ΧΥΤΑ μέσω τριών διαφορετικών τύπων τεχνητών υδροβιότοπων (ελεύθερη επιφανειακή ροή νερού, υπόγεια ροή (οριζόντια και κάθετη) και υβριδικά συστήματα), χρησιμοποιώντας τόσο δεδομένα από μελέτες πεδίου όσο και από μονάδες πιλοτικής κλίμακας. Οι αναφερόμενες μέσες αποδόσεις απομάκρυνσης % των BOD₅, COD, TP, PO₄, Ammonia-N, TKN, TN και TSS, για Οριζόντια/Κάθετη/Υβριδικής/Ελεύθερης επιφάνειας νερού ήταν, αντίστοιχα: 60,1 / 79,7 / 72,2 / 80,6%; 54,5 / 59,2 / 56,2 / 45,4%; 63,5 / 46,2 / -6,4 / 5,5%; 67,7 / 62,1 / 5,2 / -1,6%; 67,2 / 66,7 / 68,9 / 70,0%; 45,4 / 64,2 / 64,9 / 10,6%; 72,1 / 88,2 / 67,3 / 81,7%; και 69,3 / 55,5 / 51,8 / 59,5%. Ακόμη, τα συστήματα κατακόρυφης ροής έδειξαν τις υψηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης μετάλλων πετυχαίνοντας τα εξής 92.4 ± 6%, 90.0 ± 12%, 93.3 ± 5%, 84.1 ± 19%, 89.3 ± 26%, 93.6 ± 5%, and 77.1 ± 13% για Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, Fe, και Mn, αντίστοιχα. Στα συστήματα οριζόντιας ροής οι αποδόσεις απομάκρυνσης για Cr, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, and Mn πήραν τιμές 56.4 ± 34%, 31.6 ± 21%, 13.9 ± 7%, 38.1 ± 40%, 42.7 ± 30, 56.7 ± 26% και 49.0 ± 32% αντίστοιχα.

Τεχνητοί υδροβιότοποι με βιοεξανθράκωμα

Οι (Saeed et al., 2021) κατασκεύασαν στο University of Asia Pacific στο Μπαγκλαντές τέσσερις τεχνητούς υδροβιότοπους κατακόρυφης υποεπιφανειακής ροής με ανακυκλοφορία χρησιμοποιώντας ως πληρωτικό υλικό οργανικό εξανθράκωμα (coco peat) αλλά και δομικά υλικά (τσιμεντόλιθους, τούβλα, άμμο). Η βλάστηση που επιλέχθηκε ήταν *Phragmites australis* και *Chrysopogon zizanioides*. Τέλος, τα μέσα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν COD 55-76%, N 50-93%, P 69-100% και BOD 34-89%.

Οι (Abedi and Mojiri, 2019) κατασκεύασαν δύο τεχνητούς υδροβιότοπους κατακόρυφης υποεπιφανειακής ροής πιλοτικής κλίμακας για την επεξεργασία συνθετικού αστικού λύματος. Η μία μονάδα περιείχε ως υπόστρωμα χαλίκι ενώ η άλλη περιείχε στρώσεις από βιοεξανθράκωμα, ζεόλιθο και χαλίκι. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η δεύτερη μονάδα πέτυχε καλύτερες επιδόσεις στην απομάκρυνση COD, Pb, Mn, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ και φαινόλες φτάνοντας το ποσοστό του 99,9%.

Οι (Chen et al., 2021) κατασκεύασαν τεχνητούς υδροβιότοπους υποεπιφανειακής ροής με άμμο ως πληρωτικό υλικό μαζί με βιοεξανθράκωμα από κέλυφη καρύδας για την επεξεργασία συνθετικού νερού που παράγεται από εξορύξεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το βιοεξανθράκωμα εμφάνισε υψηλές επιδόσεις στην δέσμευση μετάλλων, στην εξουδετέρωση της οξύτητας, στην καλύτερη υποστήριξη ανάπτυξης της βλάστησης και στον μετριασμό μεταφοράς μετάλλων από τις ρίζες των φυτών στους βλαστούς.

Οι (Liang et al., 2021) εξέτασαν μέσω πειράματος πεδίου τις επιδράσεις της προσθήκης βιοεξανθρακώματος σε καλαμιώνες με *Phragmites australis* στο δέλτα του ποταμού Yellow της Κίνας. Οι περιπτώσεις που εξετάστηκαν ήταν η μη χρήση βιοεξανθρακώματος, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στην επιφάνεια του εδάφους και η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στην ριζόσφαιρα σε τρεις τοποθεσίες με διαφορετικά επίπεδα αλατότητας (χαμηλό 1‰, μεσαίο 5‰ και υψηλό 10‰). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στην ριζόσφαιρα βοήθησε σημαντικά στην ανάπτυξη του *Phragmites australis* και ιδιαίτερα το ριζικό του σύστημα. Ακόμη, τόσο στην επιφανειακή προσθήκη βιοεξανθρακώματος όσο και στην προσθήκη του στη ριζόσφαιρα, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε $\text{NO}_3^-\text{-N}$ αλλά και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα ιδιαίτερα στις τοποθεσίες με μεσαία έως υψηλά επίπεδα αλατότητας. Τέλος κατέληξαν πως η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στην ριζόσφαιρα αποτελεί την βέλτιστη επιλογή για την βελτίωση της παραγωγικότητας του *Phragmites australis* σε έδαφος με υψηλά επίπεδα αλατότητας, αλλά αποτελεί και σημαντικό εργαλείο για την αποκατάσταση των υδροβιότοπων του δέλτα του ποταμού Yellow.

Τεχνητοί υδροβιότοποι με χαλίκι ως πληρωτικό υλικό

Ο (Tunçsiper, B. 2020), κατασκεύασε στο Nigde Ömer Halisdemir University της Τουρκίας μια πιλοτική μονάδα τεχνητού υδροβιότοπου επιφανειακής ροής με πληρωτικό υλικό το χαλίκι για την επεξεργασία νερού υδατορεύματος λίμνης πλούσιο σε άζωτο. Τα αποτελέσματα της μελέτης ήταν ικανοποιητικά πετυχαίνοντας μείωση $\text{NH}_4^+\text{-N}$ και $\text{N}_{\text{οργανικό}}$ κατά 75%.

Οι (Witthayaphirom et al, 2020) κατασκεύασαν στην Ταϊλάνδη έναν τεχνητό υδροβιότοπο οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής όπου τέθηκε σε λειτουργία για διάστημα 3 χρόνων. Η κλίνη πληρώθηκε στην είσοδο και στην έξοδο με χαλίκι ενώ στο ενδιάμεσο κομμάτι με άργιλο, άμμο και ρινίσματα σιδήρου. Η βλάστηση που χρησιμοποιήθηκε ήταν *Typha sp.* Η απομάκρυνση του COD στο πέρασμα των 3^{ων} χρόνων λειτουργίας κυμάνθηκε στις τιμές 64,3%, 81,3%, 91,9%, του BOD στις τιμές 69,6%, 82,7%, 93,2%, ενώ η απομάκρυνση αλάτων στις τιμές 68,3%, 72,7%, 85,5%. Ακόμα, η αφαίρεση TN κυμάνθηκε από 61,8% τον πρώτο χρόνο έως 87,5% τον τρίτο χρόνο, ενώ η απομάκρυνση αζώτου μέσω φυτικής μάζας κυμάνθηκε από 7,4 έως 19,4%.

Οι (Billore et al., 1999) κατασκεύασαν στο Vikram University της Ινδίας τεχνητό υδροβιότοπο οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής για την εξυγίανση προεπεξεργασμένων αστικών λυμάτων. Το πληρωτικό υλικό ήταν χαλίκι ενώ η βλάστηση ήταν *Phragmites karka*. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ήταν απομάκρυνση TSS και $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 78% και P και BOD 58-65%.

Τεχνητοί υδροβιότοποι με *Phragmites australis*

Οι (Yang et al., 2021) κατασκεύασαν στο Guizhou University της Κίνας τέσσερις μονάδες τεχνητού υδροβιότοπου κατακόρυφης υποεπιφανειακής ροής με ανακυκλοφορία,

πετυχαίνοντας μέσο ποσοστό απομάκρυνσης COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TP πάνω από 85%. Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το πορώδες σκυρόδεμα ενώ η βλάστηση αποτελούνταν από *Canna indica*, *Phragmites australis* και *Cyperus involucratus*.

Ο (García-Ávila, 2020) κατασκεύασε στο Universidad de Cuenca στο Εκουαδόρ δύο τεχνητούς υδροβιότοπους κατακόρυφης υποεπιφανειακής ροής για επεξεργασία αστικών λυμάτων. Η βλάστηση που χρησιμοποιήθηκε ήταν *Phragmites Australis* και *Cyperus Papyrus*. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το *Phragmites Australis* είχε απομάκρυνση TP 49,4%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 70,7%, BOD_5 75,4%, COD 64,8%, TSS 62,9%. Οι τιμές απομάκρυνσης του *Cyperus Papyrus* ήταν υψηλότερες εκτός από αυτή του TSS.

Οι (Vymazal and Březinová, 2016) εξέτασαν την ποσότητα πρόσληψης βαρέων μετάλλων από την υπέργεια βιομάζα του *Phragmites australis* σε ένα τεχνητό υδροβιότοπο έτσι ώστε να απομακρυνθούν με συγκομιδή. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ποσότητα βαρέων μετάλλων που συσσωρεύεται στην υπέργεια βιομάζα αντιπροσωπεύει συχνά μόνο ένα μικρό κλάσμα του ετήσιου φορτίου εισροής αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό το κλάσμα είναι αρκετά υψηλό όπως για το Zn (έως 59%), σπανιότερα για το Cd (έως 55%) και το Cr (έως 38%). Η ποσότητα των βαρέων μετάλλων που συσσωρεύονται στους βλαστούς των φυτών ως κλάσμα του συνολικού αφαιρούμενου βαρέως μετάλλου είναι μεταβλητή με τιμές 71% για το Cd, 55 για το Cr και 49% για τον Zn.

Οι (Mulkeen et al., 2017) μελέτησαν στο National University of Ireland της Ιρλανδίας τις εποχικές διακυμάνσεις (στο διάστημα Απρίλιος έως Νοέμβριος) που έχουν τα βαρέα μέταλλα και τα θρεπτικά στην βλάστηση των τεχνητών υδροβιότοπων αλλά και τα ποσοστά τους τόσο στην υπέργεια όσο και στην υπόγεια μέρη της βλάστησης. Χρησιμοποιώντας *Phragmites australis* διαπιστώθηκε πως την περίοδο που η υπέργεια βιομάζα ήταν μεγαλύτερη (Αύγουστο), οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και θρεπτικών δεν είχαν τις μέγιστες τιμές τους. Ακόμη παρατηρήθηκε πως στην υπόγεια βιομάζα μετρήθηκαν 66% του P και 80% του Cr και του Ni περισσότερο σε σχέση με την υπέργεια. Τέλος κατέληξαν πως η βέλτιστη περίοδος συγκομιδής της βλάστησης προκειμένου να απομακρυνθούν τα συσσωρευμένα βαρέα μέταλλα και θρεπτικά είναι στο τέλος Αυγούστου ή στις αρχές του Σεπτεμβρίου.

Οι (Akratos et al., 2009) κατασκεύασαν στο Δημοκρήτειο Πανεπιστήμιο στην Ελλάδα, πέντε πιλοτικές μονάδες τεχνητών υδροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής για την επεξεργασία συνθετικού αστικού λύματος έχοντας ως πληρωτικό υλικό λεπτόκοκκο και μέσο χαλίκι. Η βλάστηση που επιλέχθηκε ήταν *Phragmites australis* και *Typha latifolia* ενώ η μία μονάδα δεν περιείχε βλάστηση. Βασικός στόχος του πειράματος ήταν η μοντελοποίηση αφαίρεσης των διάφορων ρύπων μέσω νευρωνικών δικτύων. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι μονάδες πέτυχαν σημαντικές αποδόσεις στην αφαίρεση της οργανικής ύλης η οποία δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία, το πληρωτικό υλικό και το είδος φύτεψης. Ακόμη, η απομάκρυνση TKN και $\text{NH}_4^+\text{-N}$ παρουσίασαν σημαντική επίδραση από την θερμοκρασία. Τέλος, το λεπτόκοκκο χαλίκι φάνηκε πιο αποτελεσματικό σε σχέση με το χοντρόκοκκο στην αφαίρεση TKN και $\text{NH}_4^+\text{-N}$, ενώ το προερχόμενο από ποτάμιες αποθέσεις χαλίκι συνέβαλε σημαντικά στην αφαίρεση φωσφόρου.

Οι (Liu et al., 2018) κατασκεύασαν τεχνητούς υδροβιότοπους οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής με βλάστηση *Phragmites australis* για την μελέτη της απομάκρυνσης φορτίων αζώτου και COD σε διαφορετικές περιόδους ανάπτυξης των φυτών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι αποδόσεις αφαίρεσης των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ και TN ήταν υψηλότερες κατά την ώριμη περίοδο του *Phragmites australis* σε σχέση με την περίοδο ταχείας ανάπτυξης όπου επιτεύχθει μέγιστη απομάκρυνση του COD. Ακόμη, οι υψηλές ποσότητες οργανικής ύλης περιόρισαν την

απομάκρυνση του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ μέσω νιτροποίησης, ενώ τα υψηλά επίπεδα φορτίων αζώτου ενίσχυσε την απομάκρυνση κατά την περίοδο ανάπτυξης του *Phragmites australis*.

Οι (Bragato et al., 2009) εξέτασαν την ικανότητα του *Phragmites australis* να συγκρατήσει τα μέταλλα Cu, Zn, Ni και Cr από τον ποταμό Πάδο στην Ιταλία στοχεύοντας στην βελτίωση της ποιότητας του νερού. Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν πως το επίπεδο των βαρέων μετάλλων ήταν υψηλότερο στα ριζώματα και τους μίσχους από ότι στα φύλλα κατά την διάρκεια της περιόδου ανάπτυξης του *Phragmites australis* ενώ αυξήθηκε αρκετά στα φύλλα τον Δεκέμβριο. Τέλος, κατέληξαν πως το καλάμι *Phragmites australis* μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων ανάλογα με τον χρόνο συγκομιδής των υπέργειων ιστών.

Οι (Vymazal and Březinová, 2016) εξέτασαν την ποσότητα πρόσληψης βαρέων μετάλλων από την υπέργεια βιομάζα του *Phragmites australis* σε ένα τεχνητό υδροβιότοπο έτσι ώστε να απομακρυνθούν με συγκομιδή. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ποσότητα βαρέων μετάλλων που συσσωρεύεται στην υπέργεια βιομάζα αντιπροσωπεύει συχνά μόνο ένα μικρό κλάσμα του ετήσιου φορτίου εισροής αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό το κλάσμα είναι αρκετά υψηλό όπως για το Zn (έως 59%), σπανιότερα για το Cd (έως 55%) και το Cr (έως 38%). Η ποσότητα των βαρέων μετάλλων που συσσωρεύονται στους βλαστούς των φυτών ως κλάσμα του συνολικού αφαιρούμενου βαρέως μετάλλου είναι μεταβλητή με τιμές 71% για το Cd, 55% για το Cr και 49% για τον Zn.

Οι (Purtschert et al., 1996) εξέτασαν την επίδραση της μεθανόλης στην απομάκρυνση $\text{NO}_3^-\text{-N}$ από αστικά λύματα. Δοκιμάστηκε η προσθήκη ποσότητας μεθανόλης σε ένα από τα δύο ρεύματα απονιτροποίησης όπως επίσης και η προσθήκη οξυγόνου στην αναερόβια ζώνη μέσω ανατροφοδοσίας λάσπης. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το κανάλι στο οποίο προστέθηκε μεθανόλη πέτυχε απομάκρυνση $\text{NO}_3^-\text{-N}$ της τάξης του 55% σε σύγκριση με το άλλο κανάλι όπου πέτυχε μόλις 35%.

Οι (Torres et al., 2020) κατασκεύασαν στο Universidad de Cartagena στην Κολομβία τρεις τεχνητούς υδροβιότοπους οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής για την επεξεργασία διασταλάγματος ΧΥΤΑ, ο ένας δεν είχε βλάστηση ενώ για τους άλλους δύο χρησιμοποιήθηκαν *Rhizophora mangle* και *Typha latifolia*. Η απομάκρυνση ρύπων πραγματοποιήθηκε κύριως στις δύο μονάδες που περιείχαν βλάστηση με ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω COD 73-77%, NO_2^- 55-67%, NO_3^- 90-98%.

2.6. Στόχος διπλωματικής εργασίας

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης ρύπων από διαστάλαγμα του ΧΥΤΑ Χανίων με χρήση δύο Τεχνητών Υδροβιότοπων με καλλιέργεια καλαμιού *Phragmites australis* και πληρωτικό υλικό χαλίκι και βιοεξανθράκωμα (biochar). Η σπουδαιότητα της μελέτης αυτής, έγκυται στην ανάγκη ανάπτυξης μιας νέας πιο φιλικής προς το περιβάλλον τεχνολογίας για την διαχείριση ενός αρκετά ρυπογόνου λύματος, αποφεύγοντας έτσι τις φυσικοχημικές επεξεργασίες οι οποίες είναι δαπανηρές τόσο σε οικονομικούς όσο και σε φυσικούς πόρους.

3. Πειραματική διάταξη

3.1. Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Η πειραματική διάταξη της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει δύο πιλοτικές μονάδες τεχνητών υδροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής στις οποίες εφαρμόζεται αραιωμένο διαστάλαγμα προερχόμενο από τον ΧΥΤΑ Χανίων. Οι πιλοτικές μονάδες αποτελούνται από σιδερένιες κλίνες ορθογωνικής διατομής οι οποίες επενδύονται εσωτερικά από πλαστικό υλικό και οι διαστάσεις τους είναι 93cm×45cm×45cm (Μ×Π×Υ). Το πληρωτικό υλικό που επιλέχθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος είναι στην μία κλίνη το χαλίκι (G = Gravel) και στην άλλη το χαλίκι μαζί με 10% κατ' όγκο βιοεξανθράκωμα από κλαδέματα ελαιοδένδρων (GB = Gravel & Biochar), ενώ και οι δύο κλίνες έχουν ως βλάστηση το κοινό καλάμι *Phragmites australis*.

Πίνακας 3. Σχεδιαστικές παράμετροι κλινών τεχνητών υδροβιοτόπων

Παράμετρος	G	GB
Vδεξ. (L)	188,3	
HRT (d)	56,9	56,2
Q (L/d)	3,3	3,4

Κάθε κλίνη διαθέτει ένα εύκαμπτο σωλήνα ο οποίος ξεκινά από το κάτω μέρος του εσωτερικού της και εξέρχεται από αυτήν από το άνω μέρος του τοιχώματος της, κατευθύνοντας την εκροή εντός ενός δοχείου συλλογής. Τέλος, τόσο η εφαρμογή όσο και η συλλογή του λύματος πραγματοποιείται χειρονακτικά χωρίς την χρήση κάποιου αυτοματοποιημένου συστήματος, ενώ υπάρχει και κλίση πυθμένα 1% για την επίτευξη φυσικής ροής.



Εικόνα 23. Οι μονάδες τεχνητών υδροβιότοπων G και GB στα τέλη Απριλίου 2021

3.1.1. Χωροθέτηση πειραματικής διάταξης και κλιματολογικά στοιχεία

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκε στον χώρο του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πιο συγκεκριμένα, το εργαστηριακό μέρος διεξήχθη στο χώρο του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος ενώ ο χώρος που φιλοξενούσε την πειραματική διάταξη είναι ο χώρος του θερμοκηπίου της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος.



Εικόνα 24. Οι μονάδες τεχνητών υγροβιότοπων στο θερμοκήπιο του Πολυτεχνείου Κρήτης

Η πειραματική διάταξη χωροθετείται σε υπαίθριο χώρο του Πολυτεχνείου Κρήτης με συντεταγμένες 35°32'00N, 24°04'12''E και υψόμετρο 137m. Σύμφωνα με τον μετεωρολογικό σταθμό *Chania (LG25)* που βρίσκεται έντος του χώρου της Πολυτεχνειούπολης σε απόσταση μερικών μόλις μέτρων από τις πιλοτικές μονάδες του πειράματος και πιο συγκεκριμένα στις συντεταγμένες 35°30'N, 24°06'E, προκύπτουν τα παρακάτω κλιματολογικά στοιχεία για το διάστημα διεξαγωγής του πειράματος (Απρίλιος – Αύγουστος).

Πίνακας 4. Μετεωρολογικά στοιχεία πεδίου(meteosearch.meteo.gr)

Μήνας	Μέση βροχόπτωση (mm)	Μέση θερμοκρασία (°C)	Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	Επικρατούσα διεύθυνση ανέμου	Μέση ταχύτητα ανέμου (km/h)
Απρίλιος	0,153	16,7	31,2	ΝΔ	9,1
Μάιος	0,206	21,7	37,4	Δ	8,9
Ιούνιος	0,087	24,5	38,8	ΝΔ	6,4
Ιούλιος	0	27,7	43,2	ΝΔ	7,3
Αύγουστος	0,06	28,1	41,6	ΝΔ	7,2

3.1.2. Πειραματική διαδικασία

Το πείραμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας διήρκησε 4,5 μήνες. Κατά την έναρξη της παρούσας εργασίας οι μονάδες βρίσκονται ήδη σε λειτουργία για ένα διάστημα 6 μηνών. Η διεξαγωγή του πειράματος δύναται να χωριστεί σε επιμέρους στάδια το κάθε ένα από τα οποία συντελεί σπουδαίο ρόλο στην διασφάλιση των ιδανικών συθηκών και της κατάλληλης προσαρμογής κάθε εμπλεκόμενου στην διάταξη μέσου, καθ' όλη την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος.

Κατασκευή πιλοτικών μονάδων

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η επιλογή της κατάλληλης τοποθεσίας χωροθέτησης της πειραματικής διάταξης και επιλέχθηκαν οι κατάλληλες δεξαμενές που φιλοξένησαν τον τεχνητό υδροβιότοπο του πειράματος. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η πλήρωση των πιλοτικών μονάδων με χαλίκι και βιοεξανθράκωμα τοποθετώντας το βιοεξανθράκωμα μόνο στην μία από τις δύο δεξαμενές (GB) περίπου στο μέσο του ύψους της. Όσον αφορά την φυτική βλάστηση, επιλέχθηκαν νεαρές ρίζες καλαμιών *Phragmites australis* οι οποίες τοποθετήθηκαν εντός των πιλοτικών μονάδων στις οποίες κατά τις πρώτες ημέρες πραγματοποιήθηκε εφαρμογή νερού με στόχο την ανάπτυξη και ομαλή προσαρμογή της βλάστησης στο νέο περιβάλλον. Τέλος, και οι δύο κλίνες τοποθετήθηκαν υπό κλίση πυθμένα περίπου 1%.



Εικόνα 25. Οι κλίνες G και GB πριν την τοποθέτηση της βλάστησης

Στάδιο ωρίμανσης – σταθεροποίησης

Έπειτα από την τοποθέτηση των καλαμιών στο νέο τους περιβάλλον, απαιτήθηκε ένα χρονικό διάστημα της τάξης των 20 ημερών ούτως ώστε να γίνει προσαρμογή τους στο περιβάλλον τους και να αναπτύξουν ριζικό σύστημα ικανό να τους παρέχει τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία για επιβίωση και ανάπτυξη.



Εικόνα 26. Η κλίνη GB κατά το στάδιο ωρίμανσης

Έναρξη πειράματος

Με το πέρας των 20 ημερών τα καλάμια ήταν πλήρως προσαρμοσμένα πλέον, με το περιβάλλον τους και έτοιμα να ανταπεξέλθουν στις συνθήκες που επικρατούν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η διαδικασία αυτή περιελάμβανε καθημερινό πότισμα των πιλοτικών μονάδων με αραιωμένο λύμα διασταλλάγματος του ΧΥΤΑ και μέτρηση του όγκου της εκροής της κάθε μονάδας δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μία βάση δεδομένων του υδατικού ισοζυγίου της κάθε κλίνης.

Πιο αναλυτικά, κάθε νέο δείγμα διασταλλάγματος κατά την άφιξη του στο εργαστήριο υπόκειτο σε εργαστηριακές μετρήσεις των κύριων ποιοτικών του παραμέτρων όπως επίσης και οι εκροές που συλλέγονται περίπου κάθε 7 έως 10 ημέρες, παρέχοντας μια βάση δεδομένων για την εξέλιξη του πειράματος.

Καθ' όλη στην διάρκεια της εφαρμογής του διασταλλάγματος στις πιλοτικές μονάδες, ο όγκος του λύματος καθώς και οι αραιώσεις μεταβάλλονταν. Πιο συγκεκριμένα, η αραιώση του λύματος κατά το μεγαλύτερο μέρος του πειράματος ήταν $1/4$, δηλαδή 1 μέρος διαστάλαγματος και 3 μέρη νερό, ενώ υπήρξε και ένα μικρό διάστημα όπου πραγματοποιήθηκε αραιώση $1/2$. Ο όγκος του εφαρμοζόμενου στις κλίνες διασταλλάγματος ήταν συνήθως 0,5L (έναντι 1,5L νερού), ενώ στις περιπτώσεις όπου η αραιώση ήταν $1/2$ ο όγκος ανερχόταν στο 1L.

Ακόμη, η διαδικασία εφαρμογής του αραιωμένου λύματος συνοδεύτηκε κατά περιόδους από την προσθήκη των κατάλληλων δόσεων μεθανόλης έτσι ώστε να γίνει αύξηση της διαθέσιμης πηγής άνθρακα εντός των κλινών και να εξεταστεί η συνεισφορά της στην διεργασία της απονιτροποίησης.



Εικόνα 27. Η διαδικασία ποτίσματος

Ολοκλήρωση του πειράματος

Έπειτα από 130 ημέρες καθημερινής εφαρμογής διασταλάγματος και εβδομαδιαίων δειγματοληψιών, η διαδικασία του ποτίσματος ολοκληρώθηκε έχοντας συγκεντρώσει τις απαραίτητες μετρήσεις για την διεξαγωγή ενός πλήρους και έγκυρου συμπεράσματος όσον αφορά την λειτουργία του τεχνητού υδροβιότοπου.

Ανάλυση φυτικής βλάστησης

Με το πέρας του βασικού μέρους του πειράματος, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω μετρήσεις σχετικά με την ανάπτυξη των φυτών και των ρύπων που αυτά απορρόφησαν από την αλληλεπίδραση τους με το διαστάλαγμα.

3.2. Δείγματα και υλικά

3.2.1. Διαστάλαγμα από το ΧΥΤΑ Χανίων

Η εγκατάσταση του Χώρου Υγειονομικής Ταφής Απορριμάτων Χανίων ιδρύθηκε το 1993. Η ανάπτυξη της μονάδας, πραγματοποιήθηκε το 2005 με την χρήση εξειδικευμένου στελεχιακού δυναμικού το οποίο κατάφερε με την προσφορά του να παρέχει σε 7 Δήμους και στην Περιφέρεια των Χανίων ένα καθαρότερο περιβάλλον. Η μονάδα έχει την ικανότητα να επεξεργαστεί απόβλητα 155000 μόνιμων κατοίκων και την τουριστική προσαύξηση της τάξης του 50% κατά τους θερινούς μήνες (κάθε άνθρωπος παράγει περίπου 1,1 kg/ημέρα, στερεά απόβλητα).



Εικόνα 5. Κάτοψη του ΧΥΤΑ Χανίων



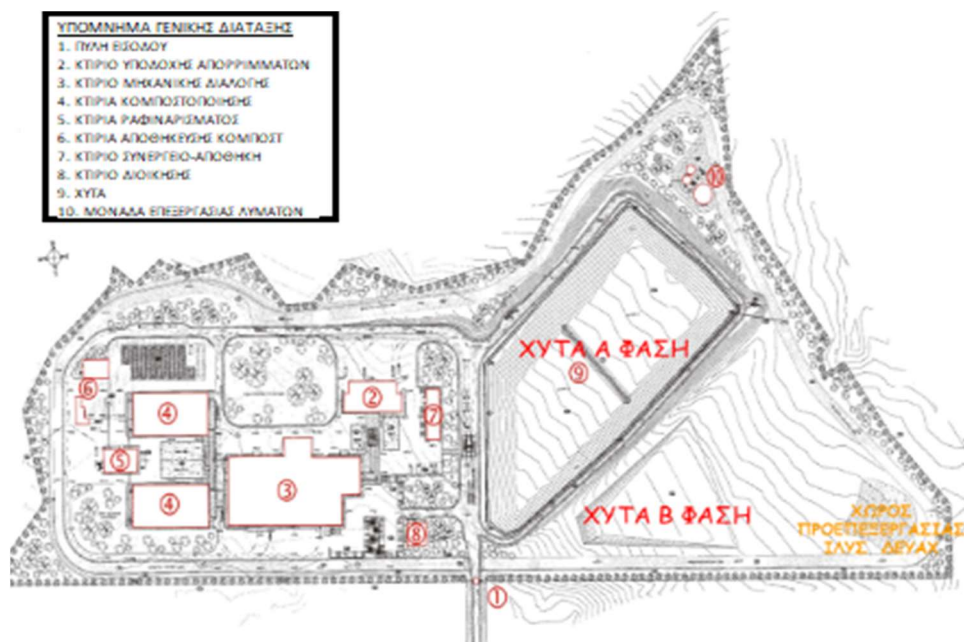
Εικόνα 6. Πλάγια όψη του ΧΥΤΑ Χανίων

Στην συνολική έκταση των 235,5 στρεμμάτων του ΧΥΤΑ βρίσκονται το ΕΜΑΚ (Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης και Κομποστοποίησης) και ο ΧΥΤΑ (Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμάτων). Το ΕΜΑΚ, είναι μία μονάδα περισυλλογής και διαχωρισμού απορριμάτων συνολικής ισχύος 3,3MW όπου διαθέτει ζυγιστήριο κατά την είσοδο των απορριμάτων, μηχανική διαλογή και χειροδιαλογή αποβλήτων, κομποστοποίηση οργανικού υλικού το οποίο με το περας της επεξεργασίας του διατίθεται σε άλλες μονάδες και τέλος τη συσκευή σε συμπιεσμένους κύβους μέσω πρέσας διάφορων διαχωρισμένων υλικών (αλουμίνιο, λευκοσίδηρος, χαρτιά κ.α.) προς την πώληση τους σε εργοστάσια προκειμένου να ανακυκλωθούν.

Όσον αφορά τον ΧΥΤΑ αποτελείται από δύο ενοποιημένες λεκάνες απόθεσης συνολικής έκτασης 39120m² που περιστοιχίζονται από πλευρικές επιφάνειες κλίσεως 1:3 πετυχαίνοντας με αυτόν τον τρόπο την συγκράτηση και στεγανοποίηση του εναποθέτοντος υλικού. Οι πυθμένες των λεκανών έχουν την μορφή W ούτως ώστε στα κατώτερα σημεία του πυθμένα

αγωγοί να συλλέγουν τα στραγγίσματα και να τα οδηγούν στο σύστημα βιολογικού καθαρισμού της εγκατάστασης. Οι λεκάνες, είναι στεγανοποιημένες τόσο στον πυθμένα τους όσο και στα πρηνή τους αποκλείοντας έτσι την διαρροή προς το περιβάλλον. Πλέον ο συγκεκριμένος ΧΥΤΑ έχει περάσει στο τελικό στάδιο λειτουργίας του, έχοντας απομείνει ελάχιστη διαθέσιμη χωρητικότητα.

Τέλος, σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία του 2016 στις εγκαταστάσεις εισήλθαν 75000 τόνοι σύμμεικτα απόβλητα, 13500 τόνοι προδιαλεγμένα ανακυκλώσιμα υλικά, 300 τόνοι γυαλιού, 3000 τόνοι ογκωδών αποβλήτων και 2500 τόνοι προδιαλεγμένο οργανικό υλικό (www.dedisa.gr).

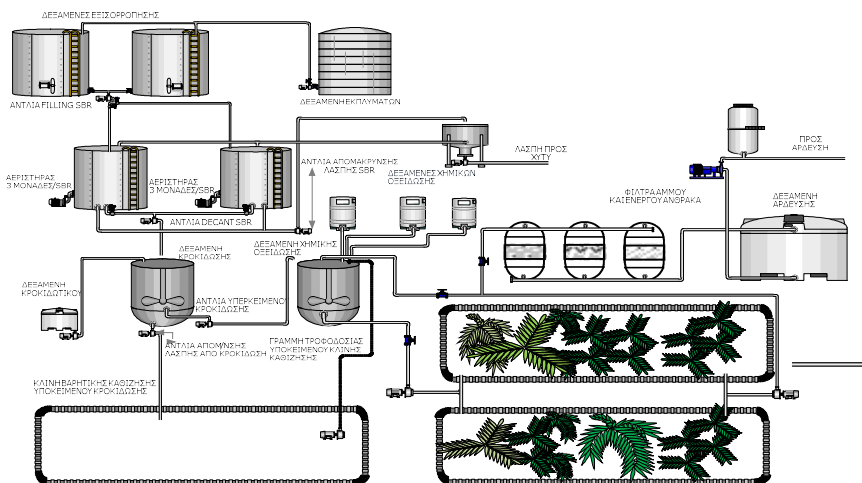


Εικόνα 7. Γενική διάταξη του ΧΥΤΑ Χανίων (www.dedisa.gr)

Το δείγμα διασταλαγμάτων που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία προέρχεται από τον ΧΥΤΑ Χανίων. Η μονάδα επεξεργασίας διασταλαγμάτων στον ΧΥΤΑ Χανίων επεξεργάζεται ετησίως 12.500 m³ στραγγισμάτων. Τα στραγγίσματα έπειτα από την ανύψωση τους, οδηγούνται με την χρήση αντλιών σε δεξαμενές εξισορρόπησης. Τα λύματα που προκύπτουν από τις διάφορες δραστηριότητες της εγκατάστασης όπως χώροι υγιεινής του προσωπικού, καθαριότητα δαπέδου και μηχανών, επιφανειακές απορροές και λύματα από την μονάδα κομποστοποίησης, συλλέγονται από δίκτυο σωληνώσεων και μεταφέρονται στο αντλιοστάσιο εκπλυμάτων στο οποίο βρίσκονται δύο υποβρύχιες αντλίες που οδηγούν τα λύματα στην δεξαμενή εξισορρόπησης. Σε αυτό το στάδιο, τα επιμέρους λύματα ομογενοποιούνται και επιτυγχάνεται εξισορρόπηση ροής. Στην συνέχεια, ακολουθεί η βιολογική επεξεργασία σε δύο αντιδραστήρες διαλείποντος έργου πλήρους ανάμιξης τύπου Batch (SBR) που είναι τοποθετημένοι σε σειρά υπό σταθερή παροχή στους οποίους λαμβάνει χώρα αερισμός, ανάμιξη, καθίζηση, απομάκρυνση του επεξεργασμένου λύματος και απομάκρυνση της ιλύος. Ακόμη οι δεξαμενές μέσω του απαραίτητου εξοπλισμού παρέχουν μετρήσεις pH, αιωρούμενων στερεών, διαλυμένου οξυγόνου και στάθμης των δεξαμενών.

Η εκροή των μερικώς επεξεργασμένων στραγγισμάτων από τις δεξαμενές SBR μεταφέρεται στις δεξαμενές κροκίδωσης στις οποίες, μέσω της προσθήκης αντιδραστηρίων πραγματοποιείται αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων και σχηματισμός κροκίδων, όπου στην συνέχεια καθιζάνουν και απομακρύνονται τα αιωρούμενα και

κολλοειδή στερεά. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η μείωση των βαρέων μετάλλων, της θολρότητας, του οργανικού φορτίου, του χρώματος και των αιωρούμενων στερεών. Η ιλύς που προκύπτει από τη διεργασία της κροκίδωσης οδηγείται σε φυγοκεντρικό διαχωριστήρα για την αφυδάτωσή της. Τα στραγγίσματα έπειτα από την διεργασία της κροκίδωσης οδηγούνται σε διάταξη χημικής οξείδωσης για την απομάκρυνση θειικών, θειώδων, φορμαλδεϋδών, κυανιδίων και φαινόλων, την μείωση βακτηρίων και άλλων παθογόνων οργανισμών. Ακολούθως μέσω αντλιών ξηρού τύπου οδηγούνται στην μονάδα του ενεργού άνθρακα η οποία περιλαμβάνει ένα φίλτρο άμμου – ανθρακίτη, όπου γίνεται κατακράτηση αιωρούμενων στερεών και σε δύο φίλτρα ενεργού άνθρακα όπου πραγματοποιείται η τριτοβάθμια επεξεργασία. Τέλος, τα επεξεργασμένα στραγγίσματα καταλήγουν στην δεξαμενή αποθήκευσης – άρδευσης, απ' όπου μέσω πιεστικού αντλητικού συγκροτήματος τροφοδοτούνται προς το δίκτυο άρδευσης (www.dedisa.gr).



Εικόνα 28. Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας στραγγισμάτων (www.dedisa.gr)

Ο όγκος διασταλάγματος που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία, προήλθε από τις εγκαταστάσεις του ΧΥΤΑ Χανίων και πιο συγκεκριμένα, έπειτα από το στάδιο της κροκίδωσης και πριν από το στάδιο της χημικής οξείδωσης.

3.2.2. Βλάστηση

Η βλάστηση που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα είναι το κοινό καλάμι. Η επιστημονική ονομασία του κοινού καλαμιού είναι *Phragmites australis* (κωδικός ΕΡΡΟ: PHRCO) του γένους *Phragmites* και χαρακτηρίζεται ως ένα φαινοτυπικά, γενετικά και κυτταρολογικά μεταβλητό φυτό. Συνήθως, η ανάπτυξη του φτάνει σε τελικό ύψος κορμού έως 4m (σπανίως 6m) και το μήκος των φύλλων έως τα 70cm.

Η αρχική προέλευση του *Phragmites australis* είναι αβέβαιη, φαίνεται όμως να είναι εξαιρετικά ευρεία έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος της Ευρώπης, της Ασίας και της Αμερικής να το φιλοξενούν εδώ και χιλιετίες. Ακόμη, είναι ένα κοσμοπολίτικο και εξαιρετικά προσαρμοστικό αναδυόμενο φυτό γλυκού αλλά και υφάλμυρου νερού (έως 10000ppm συνολικά διαλυμένα άλατα) και συναντάται σε υγρά τοπία, συστήματα τεχνητών καναλιών, αρδευόμενων και αποστραγγιζόμενων γεωργικών περιοχών και συνήθως βρίσκεται σε συστήματα με μεγάλη ποικιλία θρεπτικών συστατικών από oligοτροφικά έως και ευτροφικά. Συνήθως προτιμά τα στάσιμα ή αργά κινούμενα νερά και περιοχές με υψηλή υδάτινη στάθμη

ή που εποχικά κατακλύζονται. Εμφανίζεται ως περιθωριακό ή παραθαλάσσιο είδος κατά μήκος πολλών υδατορευμάτων και αναπτύσσεται σε βάθη έως και 1 μέτρου. Είναι πιο συνηθισμένο σε πεδινές περιοχές, αλλά μπορεί να συναντηθεί και σε ορεινές περιοχές.

Το ριζικό σύστημα είναι μεγάλο και καλά προσαρμοσμένο στις αναερόβιες συνθήκες που είναι σύνηθες σε βυθισμένα εδάφη, καθώς διαθέτουν ιστούς για να παρέχουν αερισμό από τα φύλλα. Επιπλέον, ο *Phragmites australis* παρουσιάζει ένα συνδιασμό μακριών, παχιών, μη διακλαδισμένων ριζών που διεισδύουν στο υπόστρωμα, καθώς και μικρότερων που διεισδύουν στο νερό και τα επιφανειακά στρώματα του ιζήματος. Μαζί, οι δύο τύποι ριζών μεγιστοποιούν τις πιθανότητες ριζών να προσλάβουν επιτυχώς τα διαθέσιμα θρεπτικά συστατικά, ακόμη και σε συνθήκες που δεν υπάρχει αρκετός διαθέσιμος χώρος, χαρακτηριστικές για το βιότοπο βάλτων καλαμιών. Συνήθως, τα υπόγεια τμήματα (ρίζωμα, ρίζα και βάσεις στελεχών) μπορεί να αποτελούν έως και το 80% της συνολικής βιομάζας.

Ο κύκλος ζωής του *Phragmites australis* χωρίζεται σε τρία στάδια. Ξεκινά με το στάδιο της ανάπτυξης στα μέσα έως τα τέλη της άνοιξης, συνεχίζει με το στάδιο ωρίμανσης όπου ξεκινά στα τέλη του καλοκαιριού και τέλος ακολουθεί το στάδιο της αδράνειας που διαρκεί μερικούς μήνες κατά την διάρκεια του χειμώνα (www.cabi.org). Το *Phragmites australis* είναι ένα ταχέως αναπτυσσόμενο πολυετές φυτό. Μπορεί να αντέξει τιμές pH μεταξύ 4,8 και 8,2 ενώ είναι κατάλληλο για συνθήκες κακού αερισμού καθώς έχει χώρους με αέρα στο ανώτερο τμήμα των ριζών του και στα ριζώματα, που επιτρέπουν τη μεταφορά του αέρα κάτω στις ρίζες (Bakhshoodeh et al., 2020).



Εικόνα 29. *Phragmites australis* (lizzieharper.co.uk)

Το *Phragmites australis* κατέχει σπουδαίο ρόλο στα συστήματα διαχείρισης λυμάτων που χρησιμοποιούν τεχνητούς υγροβιότοπους πετυχαίνοντας απομάκρυνση του αζώτου, παροχή της απαιτούμενης ζήτησης βιολογικού οξυγόνου και μείωση των συνολικών αιωρούμενων στερεών από τα λύματα (www.cabi.org). Ακόμη, μειώνουν την ταχύτητα του ανέμου, επομένως μειώνουν τον κίνδυνο επαναιώρησης, φιλτράρουν μεγάλα αιωρούμενα στερεά, προσλαμβάνουν θρεπτικά συστατικά, απελευθερώνουν οξυγόνο στη στήλη του νερού και παρέχουν επιφάνεια για προσκόλληση περιφύτων (Brix, 1997 ; Vymazal 2013). Σε τεχνητούς υγροβιότοπους υποεπιφανειακής ροής, οι ρίζες και τα ριζώματα παρέχουν επιφάνεια για

προσκόλληση βακτηρίων που εμπλέκονται στις διαδικασίες απομάκρυνσης, (Ciria et al., 2005 ; Kouki et al., 2009; Taylor et al., 2011). Οι ρίζες αποτελούν πρωταρχικές θέσεις για την πρόσληψη θρεπτικών συστατικών (Nymazal and Krörfeloná, 2008), απελευθερώνουν οξυγόνο που δεν καταναλώνεται κατά την αναπνοή όπως και διάφορες αντιμικροβιακές ενώσεις (Brix, 1993).

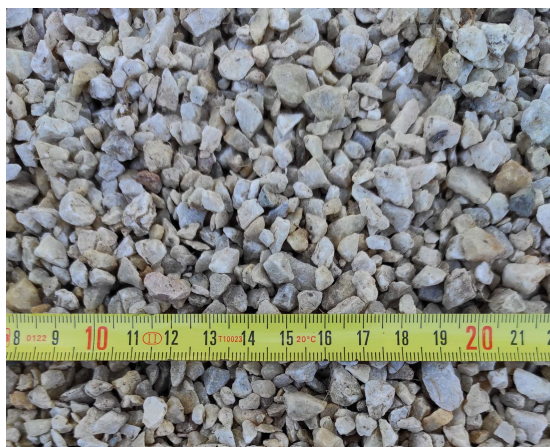
Η επιλογή του συγκεκριμένου φυτού ως βλάστηση των τεχνητών υδροβιότοπων του πειράματος, έγινε με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- είναι καλά προσαρμοσμένα στις τοπικές και οικολογικές συνθήκες της περιοχής
- είναι βιώσιμα στις τοπικές κλιματολογικές συνθήκες και αντέχουν σε τυχόν εισβολές παρασίτων, εντόμων και ασθενειών
- είναι ανθεκτικά σε μία μεγάλη ποικιλία ρύπων που υπάρχουν στα λύματα (οργανική ύλη, άζωτο, βαρέα μέταλλα κ.α.)
- προσαρμόζονται εύκολα στο τοπικό περιβάλλον του τεχνητού υδροβιότοπου και παρουσιάζουν γρήγορη εξάπλωση και ανάπτυξη
- είναι διαθέσιμα στην τοπική αγορά

Εάν η βλάστηση που θα επιλεγεί δεν είναι καλά προσαρμοσμένη στο περιβάλλον, υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης ασθενειών. Σωστή τεχνική αποτελεί η επιλογή της βλάστησης με βάση τα φυτά που συναντώνται σε τοπικούς υδροβιότοπους και μπορούν να αναπτύξουν ένα εκτεταμένο ριζικό σύστημα ούτως ώστε να επιβιώσουν σε κορεσμένο υπόστρωμα (Stefanakis et al., 2014).

3.2.3. Χαλίκια

Τα χαλίκια που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό στις πιλοτικές μονάδες έχουν μέση διάμετρο 4-10mm και πορώδες 30%, προέρχονται από λατομείο και χρησιμοποιούνται συνήθως ως δομικό υλικό. Κατέχουν σπουδαίο ρόλο στην φίλτρωση του λύματος αλλά αποτελούν και ιδανικό μέσο για ανάπτυξη βιοφίλμ. Το πέτρωμα τους είναι ασβεστολιθικό, κύριο συστατικό τους είναι ο ασβεστόλιθος (CaCO_3) και εντάσσεται στην κατηγορία των ιζηματογενών πετρωμάτων. Τα ασβεστολιθικά υλικά θεωρούνται κατάλληλα για να προάγουν την κατακρήμνιση Ca και είναι αρκετά αποδοτικά στην αφαίρεση φωσφόρου μέσω προσρόφησης κυρίως σε τιμές αλκαλικού pH. Επιπλέον, το λεπτόκοκκο χαλίκι επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις στην απομάκρυνση ορθο-φωσφορικών (Akratos et al., 2009).



Εικόνα 30. Χαλίκια της κλίνης G και GB

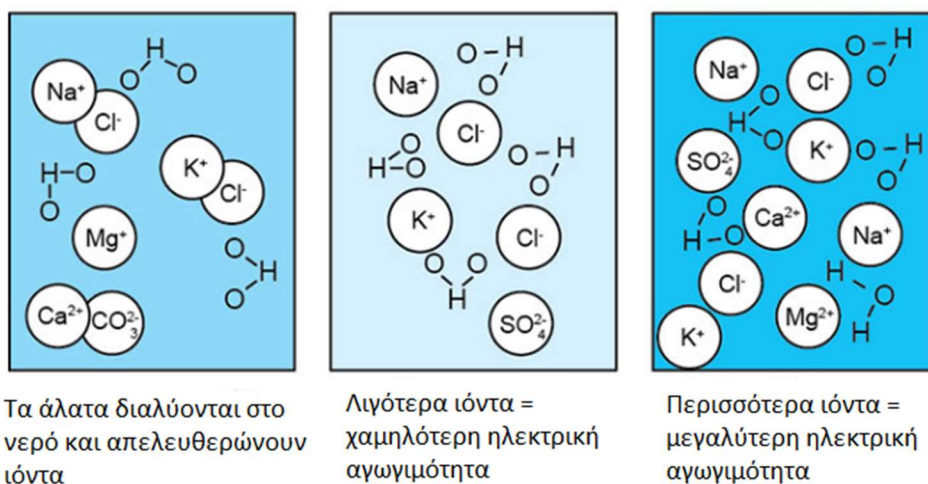
Η χρήση χαλικιού ως πληρωτικό υλικό της κλίνης προσφέρει: (Stefanakis et al., 2014)

- Υποστήριξη της αναπτυσσόμενης βλάστησης
- Φυσική φίλτραυση του εφαρμοζόμενου λύματος
- Υψηλή διαπερατότητα εξασφαλίζοντας μεγάλη υδραυλική αγωγιμότητα και μείωση προβλημάτων φραγής των πόρων (bed clogging)
- Βελτίωση της ποιότητας εξυγίανσης του λύματος
- Ελκυστική επιφάνεια για την ανάπτυξη μικροοργανισμών και την δημιουργία βιοφίλμ
- Ενίσχυση των διεργασιών αφαίρεσης και μετασχηματισμού ρύπων



Εικόνα 31. Ανάπτυξη βιοφίλμ στα χαλίκια των πιλοτικών μονάδων

Ακόμη, η ύπαρξη χαλικιού στο υπόστρωμα των κλινών αναμένεται να αυξήσει την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στις εκροές. Τα άλατα του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) του χαλικιού διαλύονται στην υδάτινη μάζα της κλίνης αυξάνοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα.



Εικόνα 32. Ιόντα και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τροποποιημένη εικόνα (www.qmul.ac.uk)

3.2.4. Βιοεξανθράκωμα

Το βιοεξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα προέρχεται από κλαδέματα ελαιόδενδρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αρχικά τα κλαδιά καθαρίστηκαν από φύλλα και παρακλάδια και στην συνέχεια τεμαχίστηκαν σε κομμάτια διαμέτρου 2 έως 3cm. Έπειτα, τα δείγματα μεταφέρθηκαν στον εργαστηριακό χώρο όπου τοποθετήθηκαν σε δίσκους και εισήχθησαν σε φούρνο ξήρανσης για 48h στους 100°C. Στην συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε καλυμμένες μεταλλικές κάψες και τοποθετήθηκαν εντός του φούρνου πυρόλυσης στους 400°C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με 6°C/min, συνεχή παροχή καθαρού 99% αζώτου με ρυθμό 200ml/min και διάρκεια πυρόλυσης 1h από τη στιγμή που επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Τέλος, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε ξηραντήρα έως την στιγμή της χρήσης τους.



Εικόνα 33. Βιοεξανθράκωμα από κλαδιά ελιάς που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα

Για τον χαρακτηρισμό του βιοεξανθράκωματος (OT400: Olive Tree 400°C) που παράχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στις πιλοτικές μονάδες, διενεργήθηκαν μια σειρά από φυσικοχημικές αναλύσεις. Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη μέτρηση του pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), την απόδοση της πυρόλυσης, την περιεκτικότητα σε τέφρα, τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας S_{BET} , καθώς και την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε άνθρακα, άζωτο και υδρογόνο.

Πίνακας 12. Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό του βιοεξανθράκωματος

	OT ₄₀₀
Yield (%)	61,3
pH	9,0
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$)	226,3
Ash (%)	4,1
S_{BET} (m^2/g^{-1})	0,3
C (%)	89,1
Bulk Density (kg/m^{-3})	3,1
pH _{pzc}	11,2

Γενικά, η ποιότητα του βιοεξανθρακώματος επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία της πυρόλυσης καθώς είναι αυτή που καθορίζει και την δομή του τελικού προϊόντος. Σύμφωνα με τον (Ρεγκούζας, 2017) η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης βελτιώνει και την ποιότητα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος. Πιο αναλυτικά κατά την δημιουργία του επιτεύχθηκε μία αρκετά ικανοποιητική απόδοση της τάξης του 61,3%, βασικό pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα 226,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Ακόμα, σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει τα δείγματά μας είναι το ποσοστό της τέφρας, το ποσοστό δηλαδή των ανόργανων στοιχείων στη δομή του βιοεξανθρακώματος. Οι ανόργανες ενώσεις που εμπεριέχονται στην βιομάζα και ειδικότερα η παρουσία βαρέων μετάλλων, λειτουργούν παρεμποδιστικά στην ικανότητα αποθήκευσης του οργανικού άνθρακα στη δομή του βιοεξανθρακώματος, με αποτέλεσμα ο άνθρακας να απελευθερώνεται σε αέρια μορφή. Το ποσοστό του άνθρακα στο παρόν δείγμα βιοεξανθρακώματος όπως υπολογίστηκε από την στοιχειακή ανάλυση ανέρχεται στο 89,1%, ενώ του αζώτου και του υδρογόνου ανέρχεται μόλις στο 0,2% και 3,4%, αντίστοιχα. Τέλος, η ειδική επιφάνεια S_{BET} είναι ένα χαρακτηριστικό που συνδέεται άμεσα με την προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος. Η τιμή του συγκεκριμένου δείγματος ανέρχεται στα 0,4 m^2/g ενώ η φαινόμενη πυκνότητα στα 3,1 kg/m^3 . Ακόμη, το pH στο οποίο το καθαρό φορτίο της συνολικής επιφάνειας του απορροφητικού μέσου των σωματιδίων είναι ίσο με μηδέν, είναι $\text{pH}_{\text{pzc}} = 11,2$.

Η συνεισφορά του βιοεξανθρακώματος σε μονάδες τεχνητών υγροβιοτόπων φαίνεται να έχει εξεταστεί σε ικανοποιητικό βαθμό πετυχαίνοντας θετικά αποτελέσματα. Οι (Saeed et al., 2021) και (Abedi and Mojiri, 2019) εξέτασαν την συνεισφορά του βιοεξανθρακώματος σε σχέση με μονάδες που δεν περιείχαν με αποτέλεσμα την καλύτερη λειτουργία αυτών με το βιοεξανθράκωμα. Ακόμη, η μελέτη των (Chen et al., 2021) έδειξε πως η παρουσία βιοεξανθρακώματος συνέβαλε στην δέσμευση μετάλλων, στην εξουδετέρωση της οξύτητας αλλά και στην καλύτερη ανάπτυξη της βλάστησης. Τέλος, οι (Liang et al., 2021) εξέτασαν την παρουσία του βιοεξανθρακώματος σε δέλτα ποταμού διαπιστώνοντας την συνεισφορά του στην ανάπτυξη του ριζικού συστήματος της βλάστησης, στην μείωση των συγκεντρώσεων NO_3^- -N αλλά και στην εξομάλυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

3.2.5. Μεθανόλη

Η μεθανόλη γνωστή και ως μεθυλική αλκοόλη αποτελεί τη απλούστερη μορφή αλκοόλης αποτελούμενη από τέσσερα μέρη υδρογόνου, ένα μέρος οξυγόνου και ένα μέρος άνθρακα (CH_3OH), η πυκνότητα της είναι $d=792 \text{ kg}/\text{m}^3$ ενώ επιπλέον χαρακτηρίζεται ως υδατοδιαλυτή και άμεσα βιοδιασπώμενη.

Κατά την είσοδο τους τα υγρά απόβλητα στην μονάδα επεξεργασίας, απελευθερώνουν ποσότητες αμμωνίας. Μέσω βακτηριακής δράσης, η αμμωνία μετατρέπεται σε νιτρικά ιόντα. Ωστόσο, τα νιτρικά ιόντα είναι ανεπιθύμητα στα επεξεργασμένα λύματα. Η παρουσία νιτρικών στα απόβλητα οδηγεί σε φαινόμενα ευτροφισμού, δηλαδή σε μια υπερβολική ανάπτυξη ορισμένων αλγών που μειώνουν τα επίπεδα οξυγόνου, προκαλώντας συνθήκες ασφυξίας στους υδρόβιους οργανισμούς και δημιουργώντας 'νεκρές' ζώνες στους αποδέκτες των λυμάτων.

Για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων, τα επεξεργασμένα λύματα υπόκεινται στη διαδικασία της απονιτροποίησης κατά την οποία τα βακτήρια μετατρέπουν τα νιτρικά

ανιόντα σε ακίνδυνο αέριο άζωτο, το οποίο απομακρύνεται στην ατμόσφαιρα. Η διαδικασία αυτή είναι αναερόβια και απαιτεί μια πηγή οξειδώσιμου άνθρακα ως τροφή των βακτηρίων. Η χρήση της μεθανόλης στο συγκεκριμένο πείραμα έγινε με σκοπό την αύξηση της πηγής άνθρακα εντός της κλίνης του υδροβιότοπου, με ένα βιοαποδομήσιμο διάλυμα για την επίτευξη της αύξησης του πληθυσμού των μικροοργανισμών και κατ' επέκταση της απόδοσης αφαίρεσης των νιτρικών μέσω της διεργασίας της απονιτροποίησης.

Ο υπολογισμός για την δοσολογία της μεθανόλης προέκυψε από την μέση τιμή συγκέντρωσης του νιτρικού αζώτου $\text{NO}_3^- \text{-N}$ των εκροών συνδυαστικά με τον όγκο της εισροής και την αναλογία αραίωσης της. Ως αποτέλεσμα χρειάζεται η αναλογία του BOD_5 προς τη συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου $\text{NO}_3^- \text{-N}$ να είναι 4:1.



Εικόνα 34. Διάλυμα μεθανόλης

3.3. Αναλυτικές μέθοδοι

Ένα μεγάλο κομμάτι της παρούσας εργασίας κατέχουν οι εργαστηριακές αναλύσεις. Μέσω αυτών, έχουμε τη δυνατότητα να διαπιστώσουμε την απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων από την εφαρμοζόμενη εισροή (IN = Initial) συγκρίνοντας το με τις συγκεντρώσεις των ρύπων στις εκροές που προκύπτουν από τις δύο πιλοτικές μονάδες (G, GB). Οι αναλύσεις των δειγμάτων περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό μίας σειράς παραμέτρων όπως COD, BOD₅, Νιτρικά (NO₃⁻-N), Νιτρώδη (NO₂⁻-N), Αμμωνιακά (NH₄⁺-N), TSS, Φωσφορικά (PO₄³⁻-P), Ολικός φώσφορος (TP), Ολικά μέταλλα (TM), pH και Αγωγιμότητα. Ακόμη, ενδιαφέρον παρουσίασε η ανάλυση της φυτικής βλάστησης *Phragmites australis* που χρησιμοποιήθηκε και στις δύο μονάδες (G, GB), συνεπώς πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή ανάλυση στις ρίζες, στα φύλλα και στους κορμούς του *Phragmites australis* προκειμένου να προσδιοριστεί ο βαθμός πρόσληψης Φωσφορικών (PO₄³⁻-P), Ολικών μετάλλων (TM), και Ολικού αζώτου (TN) από την βλάστηση σε κάθε περίπτωση.

3.3.1. Μέθοδοι υδατικών δειγμάτων

i. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Για το προσδιορισμό του COD, χρησιμοποιήθηκε το kit *COD Cell Test HCO39826* φασματοφωτομετρικής μεθόδου για εύρος συγκεντρώσεων 25–1000 mg/l της εταιρίας WTW. Αρχικά τοποθετούνται 2ml δείγματος στα φιαλίδια που περιέχονται στο kit και στην συνέχεια τοποθετούνται σε προθερμασμένη εστία στους 148°C για 2h. Στην συνέχεια αφού έχουν επέλθει τα φιαλίδια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο της εταιρίας *SHIMADZU UV-1202*, όπου έχει ρυθμιστεί στα 610nm και μηδενιστεί με την χρήση του τυφλού διαλύματος. Τέλος γίνεται καταγραφή της απορρόφησης κάθε φιαλιδίου όπου με την χρήση καμπύλης βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε με πρότυπα διαλύματα και παρατίθεται στο Παράρτημα Β, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων.

ii. Προσδιορισμός βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD₅)

Για τον προσδιορισμό του BOD₅, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη φιάλη όγκου 500ml με πιεζομετρικό αισθητήρα *OxiTop* της WTW. Κατά την πειραματική διαδικασία, επιλέχθηκε ο κατάλληλος όγκος δείγματος σύμφωνα με την αναμενόμενη τιμή BOD₅ και τοποθετήθηκε στην φιάλη ενώ στη συνέχεια σφραγίστηκε με τον ηλεκτρονικό αισθητήρα και τοποθετήθηκε σε περιβάλλον 20°C εντός κατάλληλης βάσης που προσέφερε ανάδευση με την χρήση μαγνήτη.

iii. Προσδιορισμός νιτρικών (NO₃⁻-N)

Για τον προσδιορισμό των νιτρικών χρησιμοποιήθηκε το kit *Nitrate Cell Test HCO36730* φασματοφωτομετρικής μεθόδου της WTW για εύρος συγκεντρώσεων 0,5-25,0 mg/l NO₃-N. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες αραιώσεις στα δείγματα και ακολούθησε η διήθηση τους σε φίλτρα μεμβράνης *Whatman* 0,45μm. Στη συνέχεια ακολουθήθηκαν τα απαραίτητα βήματα με την χρήση του kit και η εισαγωγή των δειγμάτων εντός των φιαλιδίων. Τέλος, τα φιαλίδια μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο στα 525nm και με την χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης (βλέπε Παράρτημα Β) υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων.

iv. Προσδιορισμός για νιτρώδη (NO_2^- -N)

Τα νιτρώδη υπολογίστηκαν με την χρήση του kit *Nitrite Cell Test 1.14547.0001* φασματοφωτομετρικής μεθόδου της *Merck* για εύρος συγκεντρώσεων 1,0-90,0 mg/l NO_2 -N. Αρχικά, παρασκευάστηκαν τα διαλύματα και τοποθετήθηκαν στα φιαλίδια του kit για να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις και στην συνέχεια μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο στα 605nm. Τέλος υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων με την χρήση καμπύλης βαθμονόμησης η οποία παρουσιάζεται στο Παράρτημα Β.

v. Προσδιορισμός αμμωνιακών (NH_4^+ -N)

Για τον υπολογισμό των αμμωνιακών των δειγμάτων, έγινε χρήση του kit *Ammonium Test 1.00683.0001* φασματοφωτομετρικής μεθόδου της εταιρείας *Supelco* για εύρος συγκεντρώσεων 2,0-150 mg/l NH_4 -N. Αρχικά, παρασκευάστηκαν διαλύματα με χαρακτηριστικό γαλάζιο χρώμα όπου στην συνέχεια μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο στα 690nm και υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης που παρουσιάζεται στο Παράρτημα Β.

vi. Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

Για τον υπολογισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών αρχικά ζυγίζονται τα υαλόφιλτρα διήθησης τύπου GF/C της εταιρείας *Whatman* και διαμέτρου 47mm πρίν χρησιμοποιηθούν σε ζυγό *SHIMADZU LIBROR AEG-220* ακρίβειας 0,0001g και ύστερα από καλή ανακίνηση των διαλυμάτων διηθείται ποσότητα 75ml στα παραπάνω φίλτρα με την βοήθεια αντλίας κενού της εταιρείας *Vaccubrand* παροχής 3,6 / 4,0 m³/h. Στην συνέχεια τα φίλτρα τοποθετούνται στον φούρνο για ξήρανση στους 103°C για 20 λεπτά. Έπειτα αφού η θερμοκρασία τους φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιείται εκ νέου ζύγιση και προσδιορισμός της ξηρής μάζας τους. Ο υπολογισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιείται με την χρήση του παρακάτω μαθηματικού τύπου.

$$\text{TSS} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{βάρος φίλτρου μετά (g)} - \text{βάρος φίλτρου πριν (g)}}{\text{όγκος διηθημένου δείγματος (L)}} \cdot 1000$$



Εικόνα 35. Διήθηση του διαλύματος για τον προσδιορισμό των στερεών σωματιδίων

vii. Προσδιορισμός Φωσφορικών ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)

Για τον προσδιορισμό των φωσφορικών των δειγμάτων απαιτείται η παρασκευή ενός διαλύματος που θα περιέχει τα παρακάτω συστατικά:

1. Sulfuric Acid 5M : 70mL στα 500mL
2. Ammonium Molybdate : 20g στα 500mL
3. Potassium Antimony Tartrate : 1,3715g στα 500mL
4. Ascorbic Acid : 1,76g στα 100mL

Με το πέρας της παρασκευής των παραπάνω, παρασκευάζεται ένα διάλυμα όγκου 100ml όπου περιέχει τις παρακάτω δοσολογίες:

- 50ml από το (1)
- 15ml από το (2)
- 5ml από το (3)
- 30ml από το (4)

Έπειτα, γίνεται προσθήκη 8ml του παραπάνω διαλύματος σε 50ml διηθημένου δείγματος με φίλτρο 0,45μm. Τέλος, πραγματοποιείται μέτρηση των διαλυμάτων στο φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV-1202 στα 880nm και υπολογισμός με την καμπύλη στο Παράρτημα Β.

viii. Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με την συσκευή CRISON *microPH 2002*. Πριν από τις μετρήσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση της συσκευής μέσω διαλυμάτων με pH 4 και 7. Στην συνέχεια έγινε λήψη μετρήσεων από τα δείγματα βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο της συσκευής σε αυτά και καταγράφοντας τις τιμές τους.



Εικόνα 36. Μέτρηση pH

ix. Προσδιορισμός Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (EC)

Η αγωγιμότητα των δειγμάτων του πειράματος μετρήθηκε μέσω της συσκευής *CRISON microCM 2202* καταβυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στα επιμέρους διαλύματα και καταγράφοντας τις τιμές τους.



Εικόνα 37. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας

x. Προσδιορισμός μετάλλων και μεταλλοειδών

Ο προσδιορισμός των ολικών μετάλλων στο δείγμα διασταλάγματος του ΧΥΤΑ (initial), πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας 1mL πυκνού νιτρικού HNO_3 και 5mL HCl σε 50mL δείγματος. Έπειτα, προστίθεται απιονισμένο νερό έως τελικού όγκου 50mL. Στη συνέχεια το δείγμα διηθείται με φίλτρο μεμβράνης Whatman 0,45μm και τα φιαλίδια τοποθετούνται σε ψυγείο μέχρι τη μέτρησή τους. Η ολική συγκέντρωση μετάλλων προσδιορίστηκε στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου *Agilent* μοντέλο *CX 7500 series*.

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων των δειγμάτων των εκροών λόγω χαμηλής περιεκτικότητας σε στερεά δεν πραγματοποιήθηκε η παραπάνω χώνευση και τα μέταλλα προσδιορίστηκαν με διαφορετική διαδικασία. Αρχικά συλλέχθηκαν 10mL δείγματος διηθημένα με φίλτρο μεμβράνης 0,45μm και στην συνέχεια προστέθηκε 1mL πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3 και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια όπου αποθηκεύτηκαν σε ψυγείο έως την μέτρησή τους. Η συγκέντρωση μετάλλων προσδιορίστηκε στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου *Agilent* μοντέλο *CX 7500 series*

3.3.2. Μέθοδοι για την φυτική βιομάζα

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η μέτρηση του μέγιστου ύψους κορμού και το πλήθος τους και στη συνέχεια έγινε αφαίρεση της φυτικής βλάστησης από τις κλίνες. Ακολούθησε ο διαχωρισμός της σε κορμούς, ρίζες και φύλλα για κάθε επιμέρους πιλοτική μονάδα (G, GB) και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ζύγιση κάθε επιμέρους ομάδας (κορμοί, ρίζες, φύλλα) προσδιορίζοντας την υγρή μάζα τους. Ύστερα από διάστημα ξήρανσης 4 ημερών στους 40°C, προσδιορίστηκε και η ξηρή τους μάζα.

Έπειτα έλαβε χώρα ο τεμαχισμός των επιμέρους κλασμάτων σε μαχαιρόμυλο της εταιρίας *FRITSCH* με διάμετρο εξόδου σωματιδίων <0,5mm όπου πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο *Διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων* της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τέλος, ακολουθήθηκαν οι απαραίτητες πειραματικές διαδικασίες για τον προσδιορισμό των Ολικών Μετάλλων, του Ολικού Φωσφόρου και Ολικού Αζώτου.



Εικόνα 38. Δείγματα φύλλων, ριζών και κορμών πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) ον τεμαχισμό τους

I. Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου (TP)

Ζυγίζουμε 1gr από κάθε δείγμα (κορμοί, ρίζες, φύλλα) και τα τοποθετούμε σε πορσελάνινες κάψες οι οποίες στην συνέχεια εισέρχονται σε φούρνο *High Therm* της εταιρείας *Linn* στους 500°C για 4h. Έπειτα, από 24h τα δείγματα εξέρχονται από τον φούρνο, τους προστίθεται ποσότητα 10mL HCl 1M και τοποθετούνται σε θερμαντικό μάτι στους 150°C έως ότου διαλυτοποιηθούν τα στερεά. Στην συνέχεια, προστίθεται απιονισμένο νερό έως ότου ο τελικός όγκος να φτάσει περίπου στα 12mL και στην συνέχεια εισέρχονται στη φυγόκεντρο για 4min στα 4000rpm. Ακολουθεί η ρύθμιση του pH στο εύρος 6 έως 8, συμπληρώνεται έως τα 25mL με απιονισμένο νερό και προστίθεται 4mL από το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στη μέτρηση των φωσφορικών. Τέλος, αφού διηθηθούν σε φίλτρο μεμβράνης 0,45μm μετρούνται στο φασματοφωτόμετρο της εταιρείας *SHIMADZU UV-1202* στα 880nm και υπολογίζονται μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης που παρουσιάζεται στο Παράρτημα Β.

II. Προσδιορισμός ολικών μετάλλων (TM)

Αρχικά, ζυγίστηκαν 0,5gr από το κάθε τεμαχισμένο κλάσμα στα οποία προστέθηκαν 10mL πυκνού νιτρικού οξέως. Έπειτα, χωνεύθηκαν στους 120°C για 2h, διηθήθηκαν με φίλτρο μεμβράνης 0,45μm και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό έως τελικού όγκου 10mL. Τέλος, τοποθετήθηκαν 1mL χωνευμένου δείγματος σε φιαλίδια που περιείχαν 9mL απιονισμένου νερού και πραγματοποιήθηκε η μέτρησή τους. Η συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων προσδιορίστηκε στο σύστημα φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου *Agilent* μοντέλο *CX 7500 series*, στο εργαστήριο *Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών* της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. (η καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο Παράρτημα Β)

III. Προσδιορισμός ολικού αζώτου (TN)

Αρχικά, ζυγίστηκαν 0,5gr από τα κονιορτοποιημένα δείγματα, προστέθηκαν 10mL H_2SO_4 και 10 σταγόνες H_2O_2 και πραγματοποιήθηκε χώνευση στους 350°C για 30min. Με το πέρας των 30min προστέθηκαν άλλες 10 σταγόνες H_2O_2 και αφού πέρασαν άλλα 30min ολοκληρώθηκε ο πρώτος κύκλος της διαδικασίας. Ακολούθησαν άλλοι δύο όμοιοι κύκλοι. Έπειτα, αφού επήλθαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προστέθηκε στο κάθε δείγμα απιονισμένο νερό έως τελικό όγκο 14mL και πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση για 4min στα 4000rpm. Έπειτα, χρησιμοποιήθηκε 1mL δείγματος και ακολουθήθηκε η διαδικασία του kit *Nitrogen (Total) Cell Test 1.4763.0001* φασματοφωτομετρικής μεθόδου της *Merck* για εύρος συγκεντρώσεων 10-1500 mg/L N. Τέλος, τα δείγματα φωτομετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο της *Merck Nova 60* που περιείχε την καμπύλη βαθμονόμησης και παρείχε μετρήσεις σε μορφή συγκεντρώσεων mg/L.

4. Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1. Φυτική βιομάζα

Με την ολοκλήρωση όλων των απαραίτητων μετρήσεων για την διεξαγωγή του πειράματος, ακολούθησε η ανάλυση της φυτικής βιομάζας. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του πλήθους των κορμών του *Phragmites australis* σε κάθε κλίνη βρίσκοντας 56 στην κλίνη G έναντι 97 στην κλίνη GB, αποτέλεσμα που δηλώνει την ύπαρξη καταλληλότερων συνθηκών εξάπλωσης του *Phragmites australis* στην κλίνη GB. Επιπλέον, η κλίνη GB βρέθηκε να κατέχει και τον υψηλότερο κορμό ο οποίος μετρήθηκε στα 2,45m ενώ αυτός της G μετρήθηκε στα 1,97m. Τα αποτελέσματα αυτά, οδηγούν στο συμπέρασμα πως η παρουσία του βιοεξανθρακώματος είναι υπεύθυνη για αυτές τις διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις δύο κλίνες καθώς παρέχει τις κατάλληλες συνθήκες τόσο για την ανάπτυξη όσο και για την εξάπλωση του *Phragmites australis*.

Στην συνέχεια, συλλέχθηκαν δείγματα κορμών, ριζών και φύλλων τα οποία τεμαχίστηκαν για να εξεταστεί η συμβολή τους στην απορρόφηση μετάλλων, φωσφόρου και αζώτου.

Πίνακας 5. Μετρήσεις φυτικής βιομάζας

Παράμετρος	G		GB	
	Υπόγεια βιομάζα	Υπέργεια βιομάζα	Υπόγεια βιομάζα	Υπέργεια βιομάζα
Υγρή βιομάζα (kg/m ²)	9,10	4,16	9,46	6,71
Ξηρή βιομάζα (kg/m ²)	4,73	2,48	4,50	3,28
Πλήθος κορμών	56		97	
Μέγιστο ύψος κορμού (m)	1,97		2,45	

Πίνακας 6. Αποτελέσματα ανίχνευσης μετάλλων και μεταλλοειδών στην φυτική βιομάζα

Παράμετρος	Κορμοί		Ρίζες		Φύλλα	
	G	GB	G	GB	G	GB
B(mg/kg)	3,9	2,1	16,5	14,4	55,2	32,3
Mg(mg/kg)	330,4	157,9	933,1	938,9	1351,8	1067,8
K(mg/kg)	4609,9	2279,5	8456,2	7644,6	5733,8	5596,2
Ca(mg/kg)	1870,8	1745,5	20935,3	14973,7	4830,1	3865,6
Cr(mg/kg)	0,5	0,4	1,7	1,8	0,3	0,3
Mn(mg/kg)	9,1	2,4	24,4	26,6	71,2	54,4
Fe(mg/kg)	30,0	19,9	1808,1	526,1	47,5	51,8
Co(mg/kg)	0,1	0,1	1,6	0,7	0,1	0,1
Ni(mg/kg)	-	0,6	2,5	1,2	0,0	-
Cu(mg/kg)	3,7	1,0	7,2	5,3	2,7	3,0
Zn(mg/kg)	160,9	32,9	59,5	80,0	45,1	44,6
As(mg/kg)	-	-	-	-	-	-
Mo(mg/kg)	0,4	0,1	0,7	1,1	0,2	0,4
Cd(mg/kg)	-	-	-	-	-	-
Hg(mg/kg)	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0
Pb(mg/kg)	0,1	-	1,4	1,3	0,1	0,2

Πίνακας 7. Αποτελέσματα ανίχνευσης ολικού φωσφόρου στην φυτικά βιομάζα

Πρόσληψη TP από την φυτική βιομάζα	Κορμοί		Ρίζες		Φύλλα	
	G	GB	G	GB	G	GB
mg/kg	166,17	125,05	13,73	4,65	176,13	187,00

Πίνακας 8. Αποτελέσματα ανίχνευσης ολικού αζώτου στην φυτικά βιομάζα

Πρόσληψη TN από την φυτική βιομάζα	Κορμοί		Ρίζες		Φύλλα	
	G	GB	G	GB	G	GB
mg/kg	1316	532	364	1204	2044	952

Ο κύριος ρόλος των φυτών σε τεχνητούς υγροβιότοπους είναι η πρόσληψη και αποθήκευση θρεπτικών ουσιών και βαρέων μετάλλων, η λειτουργία τους σαν πηγή άνθρακα για τον μικροβιακό μεταβολισμό, η παροχή περιοχών προσκόλλησης για τα μικρόβια πάνω στο εκτεταμένο ριζικό τους σύστημα και η μεταφορά οξυγόνου μέσω των ριζών (Στεφανάκης, 2011). Έχει παρατηρηθεί ότι η απευθείας λήψη θρεπτικών, όπως άζωτο και φώσφορος, από τα φυτά είναι αυξάνεται καθώς τα φυτά αναπτύσσονται. Εάν η γηρασμένη βιομάζα δεν αφαιρεθεί από το σύστημα, τόσο τα θρεπτικά συστατικά όσο και τα βαρέα μέταλλα διοχετεύονται πίσω στο νερό.

4.1.1. Μέταλλα και μεταλλοειδή

Σύμφωνα και με τους (Dan et al., 2017) η ύπαρξη βλάστησης στους τεχνητούς υγροβιότοπους συμβάλλει στην συγκράτηση των μετάλλων στα ανώτερα στρώματα του εδάφους εμποδίζοντας την διείσδυσή τους βαθύτερα στο έδαφος, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στην φυτική βλάστηση.

Με το πέρασ των μετρήσεων διαπιστώθηκε η απορρόφηση των μετάλλων στα επιμέρους μέλη της φυτικής βλάστησης. Πιο αναλυτικά, τα κύρια στοιχεία που εντοπίστηκαν στον κορμό των *Phragmites australis* είναι τα Mg, K, Ca, Fe και Zn με την υψηλότερες συγκεντρώσεις να είναι αυτές του K και του Ca, με το K να λαμβάνει την τιμή 4609,9 mg/kg στην κλίνη G και 2279,5 mg/kg στην κλίνη GB ενώ το Ca την τιμή 1870,8 mg/kg στην κλίνη G και 1745,5 mg/kg στην κλίνη GB.

Πίνακας 9. Συγκέντρωση (mg/L) μετάλλων και μεταλλοειδών σε κορμούς, ρίζες και φύλλα για τις μονάδες G και GB

Παράμετρος	Κορμοί		Ρίζες		Φύλλα	
	G	GB	G	GB	G	GB
B(mg/kg)	3,9	2,1	16,5	14,4	55,2	32,3
Mg(mg/kg)	330,4	157,9	933,1	938,9	1351,8	1067,8
K(mg/kg)	4609,9	2279,5	8456,2	7644,6	5733,8	5596,2
Ca(mg/kg)	1870,8	1745,5	20935,3	14973,7	4830,1	3865,6
Cr(mg/kg)	0,5	0,4	1,7	1,8	0,3	0,3
Mn(mg/kg)	9,1	2,4	24,4	26,6	71,2	54,4
Fe(mg/kg)	30,0	19,9	1808,1	526,1	47,5	51,8
Co(mg/kg)	0,1	0,1	1,6	0,7	0,1	0,1
Ni(mg/kg)	-	0,6	2,5	1,2	0,0	-
Cu(mg/kg)	3,7	1,0	7,2	5,3	2,7	3,0
Zn(mg/kg)	160,9	32,9	59,5	80,0	45,1	44,6
As(mg/kg)	-	-	-	-	-	-
Mo(mg/kg)	0,4	0,1	0,7	1,1	0,2	0,4
Cd(mg/kg)	-	-	-	-	-	-
Hg(mg/kg)	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0
Pb(mg/kg)	0,1	-	1,4	1,3	0,1	0,2

Στις ρίζες εντοπίστηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τα στοιχεία B, Mg, K, Ca, Mn, Fe και Zn με τις μεγαλύτερες τιμές να παρατηρούνται στα Ca και K, με το Ca να φτάνει τα 20935,3 mg/kg και 14973,7 mg/kg ενώ το K να φτάνει τα 8456,2 mg/kg και 7644,6 mg/kg στις κλίνες G και GB αντίστοιχα. Τέλος, στα φύλλα του *Phragmites australis*, τα κύρια μέταλλα που απορροφήθηκαν είναι τα B, Mg, K, Ca, Mn, Fe και Zn. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν και σε αυτήν την περίπτωση στα στοιχεία K και Ca λαμβάνοντας τις τιμές 5733,8 mg/kg και 5596,2 mg/kg για το K και 4830,1 mg/kg και 3865,6 mg/kg για το Ca στις κλίνες G και GB αντίστοιχα.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων παρατηρούνται στις ρίζες του *Phragmites australis* καθώς είναι το μέλος του φυτού το οποίο υποδέχεται και προωθεί τα μέταλλα στα υπόλοιπα μέλη της βλάστησης. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται πως τα στοιχεία K, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Hg και Pb παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στις ρίζες της φυτικής βιομάζας με τα K, Ca και Fe να κατέχουν τις υψηλότερες τιμές. Στα φύλλα της φυτικής βλάστησης τα στοιχεία B, Mg και Mn κυριαρχούν καθώς φαίνεται να κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις από οποιοδήποτε άλλο μέλος του *Phragmites australis* ενώ στον κορμό κυρίαρχο στοιχείο είναι ο Zn. Τα αποτελέσματα αυτά επαληθεύονται και από άλλες εργασίες όπως αυτή των (Mulkeen et al., 2017) όπου μελετά την επιβαρυμένη αυτή θέση των ριζών του *Phragmites australis* απέναντι στα μέταλλα καταλήγοντας πως συγκεντρώσεις αρκετών στοιχείων μετρήθηκαν έως και 80% υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους στην υπέργεια βιομάζα του φυτού. Ακόμη, κατέληξαν πως η βέλτιστη περίοδος συγκομιδής της βλάστησης προκειμένου να απομακρυνθούν τα συσσωρευμένα μέταλλα και θρεπτικά είναι το τέλος Αυγούστου ή οι αρχές του Σεπτεμβρίου. Άλλη μία μελέτη (Bragato et al., 2009) όπου διεξήχθει με την χρήση του *Phragmites australis*, κατέληξε στην ίδια συμπεριφορά του φυτού παρατηρώντας πως κατά την διάρκεια της περιόδου ανάπτυξης οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ήταν υψηλότερες στα ριζώματα σε σχέση με τα φύλλα, ενώ τον Δεκέμβριο η συγκέντρωση των μετάλλων στα φύλλα αυξήθηκε σημαντικά. Συνεπώς, η απομάκρυνση μετάλλων μέσω του *Phragmites australis* μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά ανάλογα με την περίοδο συγκομιδής της βιομάζας του.

4.1.2. Ολικός Φώσφορος (TP)

Με την λήψη των μετρήσεων, διαπιστώνεται πως τόσο στην κλίνη G όσο και στην GB η μέγιστη τιμή πρόσληψης TP παρουσιάζεται στα φύλλα των *Phragmites australis* με τιμές 176,13 mg/kg και 187 mg/kg, ενώ εξίσου υψηλές χαρακτηρίζονται και οι τιμές στους κορμούς που ανέρχονται στα 166,17 mg/kg και 125,05 mg/kg αντίστοιχα για τις G και GB.

Πίνακας 10. Συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου στη φυτική βιομάζα

Πρόσληψη TP	Κορμοί		Ρίζες		Φύλλα	
	G	GB	G	GB	G	GB
mg/kg	166,17	125,05	13,73	4,65	176,13	187,00

Γενικότερα, παρατηρείται πως στους κορμούς και στο ριζικό σύστημα οι τιμές της G μετρήθηκαν υψηλότερες από αυτές της GB ενώ στα φύλλα η GB κατείχε υψηλότερες τιμές. Αυτή η διαπίστωση φαίνεται να οφείλεται στην ύπαρξη βιοεξανθρακώματος στην κλίνη GB όπου λειτούργησε ως δεσμευτής του TP αφήνοντας έτσι στην βλάστηση μικρότερη διαθέσιμη ποσότητα προς δέσμευση, ενώ στην δεύτερη περίπτωση λειτούργησε ως εδαφοβελτιωτικό για την βλάστηση προσφέροντας περισσότερα θρεπτικά και επιτρέποντας έτσι γρήγορη και εκτεταμένη ανάπτυξη του *Phragmites australis* σε θρεπτικά.

Η πρόσληψη είναι πιο έντονη κατά τους πρώτους μήνες της άνοιξης, περίοδος κατά την οποία αναγεννώνται οι νέοι βλαστοί (Reddy et al., 1999). Σύμφωνα με τους (Stefanakis et al., 2014) η ποσότητα φωσφόρου που αφαιρείται από τα φυτά και η επακόλουθη συγκομιδή της παραγόμενης φυτικής βιομάζας είναι αρκετά μικρή συγκριτικά με τη συνολική αφαιρούμενη ποσότητα, λαμβάνοντας επίσης υπόψη ότι το κύριο μέρος που προσλαμβάνει φώσφορο εντοπίζεται στο ριζικό σύστημα στην υπόγεια βιομάζα.

4.1.3. Ολικό άζωτο (TN)

Σύμφωνα με τις μετρήσεις, παρατηρείται μία διακύμανση των. Πιο αναλυτικά, η μεγαλύτερη συγκέντρωση TN φαίνεται να παρουσιάζεται στα φύλλα του *Phragmites australis* στην κλίνη G με τη τιμή να φτάνει τα 2044 mg/kg, ενώ στην κλίνη GB η μέγιστη συγκέντρωση εντοπίζεται στο ριζικό σύστημα με τιμή 1204 mg/kg.

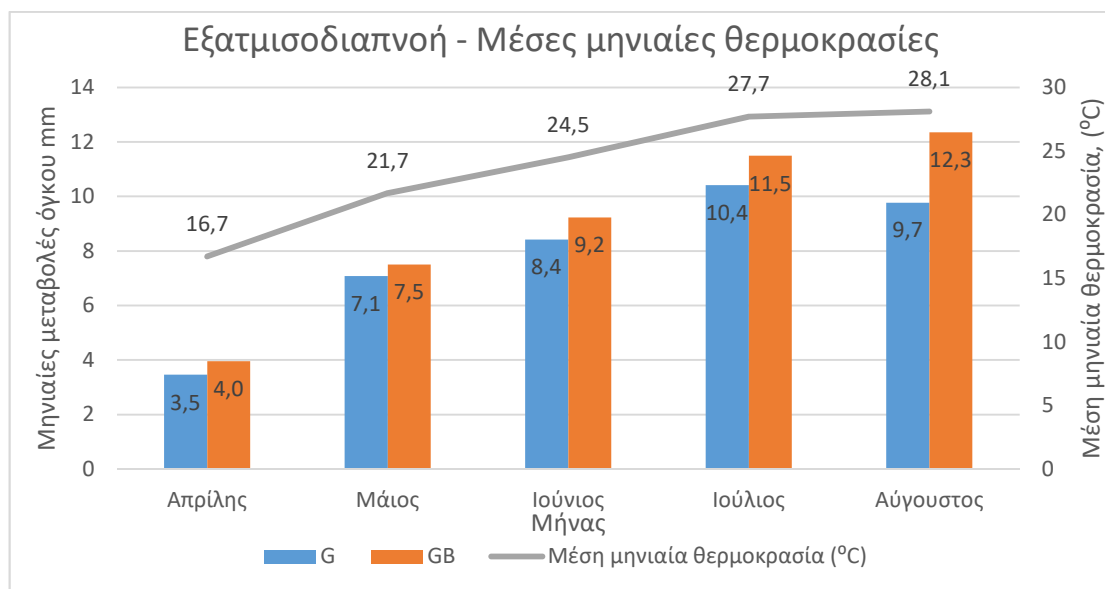
Πίνακας 11. Συγκεντρώσεις ολικού αζώτου στην φυτική βιομάζα

Πρόσληψη TN από την φυτική βιομάζα	Κορμοί		Ρίζες		Φύλλα	
	G	GB	G	GB	G	GB
mg/kg	1316	532	364	1204	2044	952

Γενικότερα, τόσο στους κορμούς όσο και στα φύλλα των καλαμιών της κλίνης G οι τιμές είναι υψηλότερες από αυτές της GB ενώ στις συγκεντρώσεις των ριζών η συμπεριφορά αυτή αντιστρέφεται με τις τιμές της κλίνης GB να είναι μεγαλύτερες. Συνεπώς, οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα πως η ύπαρξη βιοεξανθρακώματος εντός της κλίνης προσροφά και αποθηκεύει ποσότητες TN κοντά στο ριζικό σύστημα εμποδίζοντας μερικώς την μεταφορά του στους κορμούς και στα φύλλα. Ακόμη, η ύπαρξη βιοεξανθρακώματος στο υπόστρωμα συμβάλλει στην εκτεταμένη ανάπτυξη του ριζικού συστήματος (Liang et al., 2021) το οποίο, επόμενο είναι, να συσσωρεύει μεγαλύτερη ποσότητα TN. Και σε αυτήν την περίπτωση σημειώνεται πως η βέλτιστη περίοδος για να αφαιρεθεί TN από το σύστημα είναι το διάστημα από τέλος Αυγούστου έως αρχές Σεπτεμβρίου.

4.2. Υδατικό ισοζύγιο

Το υδατικό ισοζύγιο που πολλές φορές ταυτίζεται με την εξατμισοδιαπνοή του συστήματος αποτελεί σημαντικό παράγοντα για το σύστημα του τεχνητού υγροβιότοπου καθώς είναι αυτό που καθορίζει τον ρυθμό εφαρμογής του λύματος και κατ' επέκταση την απαιτούμενη χωρική έκταση της μονάδας. Η μέση ημερήσια παροχή (Q) που εφαρμόστηκε για την κλίνη G ήταν 3,3 L/d και για την GB 3,4 L/d.



Διάγραμμα 1. Διάγραμμα μέσης μηνιαίας εξατμισοδιαπνοής για τις μονάδες G και GB και μέσης μηνιαίας θερμοκρασίας

Οι ανάγκες εξατμισοδιαπνοής των φυτών κατά το διάστημα των μετρήσεων ήταν αρκετά υψηλές καθώς το πείραμα διεξήχθη κατά τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες όπου χαρακτηρίζονται από τις υψηλότερες ετήσιες θερμοκρασίες, ενώ οι βροχοπτώσεις ήταν μηδαμινές με την υψηλότερη μηνιαία τιμή να φτάνει τα 6,4mm βροχής κατά τον μήνα Μάιο. Γενικότερα, οι ανάγκες εξατμισοδιαπνοής εξαρτώνται από την ηλιακή ακτινοβολία, την θερμοκρασία και την ταχύτητα του ανέμου.

Πιο αναλυτικά, η θέση των πιλοτικών μονάδων επέτρεπε την επαφή τους με την άμεση ηλιακή ακτινοβολία κατά το μεγαλύτερο μέρος της ημέρας. Ακόμη, οι μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες που επικρατούσαν στο πεδίο κυμαίνονταν από 16,7°C τον Απρίλιο έως 28,1°C τον Αύγουστο ευνοώντας τις συνθήκες εξάτμισοδιαπνοής. Τέλος, οι άνεμοι που επικρατούσαν κρίνονται αρκετά ασθενής της τάξης των 2bf και κυμαίνονταν από 6,4 έως 9,1 km/h.

Με μία πρώτη ματιά στις μετρήσεις, παρατηρείται πως η κλίνη GB απομακρύνει καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος μεγαλύτερη ποσότητα νερού μέσω της εξατμισοδιαπνοής σε σχέση με την κλίνη G. Από την έναρξη των μετρήσεων τον μήνα Απρίλιο και ενώ η βλάστηση είχε ήδη τοποθετηθεί στις κλίνες για διάστημα 6 μηνών, η ανάπτυξη των *Phragmites australis* στην μονάδα GB ήταν ταχύτερη και αποτελεσματικότερη σε σχέση με την ανάπτυξη στην κλίνη G. Αυτή η υπεροχή της GB στην φυτική βιομάζα, που πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη βιοεξανθρακώματος εντός της κλίνης, συνεχίστηκε έως το πέρας του πειράματος έχοντας ως αποτέλεσμα η μονάδα GB να έχει υψηλότερες τιμές εξατμισοδιαπνοής σε σχέση με την G. Ακόμη, η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να είναι ανάλογη με τις ανάγκες

εξατμισοδιαπνοής κατά τους ενδιάμεσους μήνες (Μάιο, Ιούνιο και Ιούλιο) επιβεβαιώνοντας έτσι την άρικτη τους σχέση.

Αρχικά, τον μήνα Απρίλιο παρατηρείται η μικρότερη δραστηριότητα εξατμισοδιαπνοής ολόκληρης της περιόδου του πειράματος με τις τιμές να φτάνουν ημερησίως τα 3,5 L για την G και τα 4,0 L για την GB. Η μηνιαία βροχόπτωση κρίνεται αρκετά χαμηλή όπως και η ταχύτητα του ανέμου μόλις 4,6mm και (9,1bf) αντίστοιχα για να επηρεάσει σημαντικά το ισοζύγιο παρόλα αυτά η βροχόπτωση συμπεριλήφθηκε στους υπολογισμούς. Η μικρή αυτή τιμή ημερήσιας εξατμισοδιαπνοής σε σχέση με τις τιμές των υπόλοιπων μηνών πιθανόν να οφείλεται στην χαμηλή μέση θερμοκρασία 16,7°C που επικρατούσε εκείνον τον μήνα καθιστώντας τόσο την εξάτμιση όσο και τις ανάγκες της βλάστησης χαμηλές.

Τον μήνα Μάιο, η εικόνα της εξατμισοδιαπνοής δείχνει να βελτιώνεται και ο υδάτινος όγκος που έχει απομακρυνθεί να διπλασιάζεται φτάνοντας τα 7,1 L στην κλίση G και τα 7,5 L στην κλίση GB. Τα αποτελέσματα αυτά μοιάζουν λογικά συσχετίζοντας τα με την μέση μηνιαία θερμοκρασία που αυξήθηκε σημαντικά φτάνοντας τους 21,7°C, την μικρή μηνιαία βροχόπτωση (6,4mm) και τους χαμηλής ταχύτητας ανέμους (8,9 km/h).

Γενικότερα, κατά την διάρκεια των δύο παραπάνω ανοιξιάτικων μηνών λαμβάνει χώρα το στάδιο της ανάπτυξης του *Phragmites australis* συνεπώς οι ανάγκες σε εξατμισοδιαπνοή μεγιστοποιούνται με το φυτό να λαμβάνει υψηλές ποσότητες ύδατος για την εξασφάλιση της ομαλής ανάπτυξης της βιομάζας του. Συνεπώς, κατά τους δύο αυτούς μήνες ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης ύδατος από τις κλίνες είναι η πρόσληψη από το καλάμι *Phragmites australis*.

Κατά τον πρώτο μήνα του καλοκαιριού, η αύξηση της μέσης μηνιαίας θερμοκρασίας κλιμακώθηκε φτάνοντας 24,5°C, τιμή αρκετά υψηλή για την αύξηση των ρυθμών εξατμισοδιαπνοής πετυχαίνοντας απομάκρυνση άνω των 8,4 L ύδατος και στις δύο κλίνες. Αυτή η υψηλή απόδοση ευνοήθηκε κατά κύριο λόγο από την θερμοκρασία, αλλά και από την απώλεια βροχόπτωσης όπου θα εμπλούτιζε τις υδάτινες αποθήκες της κάθε κλίνης και θα μείωνε τις απαιτήσεις του *Phragmites australis* σε νερό. Ακόμη, ωφέλιμοι θεωρούνται και οι ΝΔ άνεμοι όπου έπνεαν κατά κανόνα καθ' όλη την διάρκεια του μήνα δημιουργώντας μία ζεστή και ξηρή ατμόσφαιρα ιδανική για δέσμευση υδατινού όγκου μέσω εξάτμισης.

Τον Ιούλιο, σημειώθηκε η ανώτερη απόδοση εξατμισοδιαπνοής για την κλίση G φτάνοντας τα 10,4 L ημερησίως, παρ' όλα αυτά η κλίση GB και σε αυτήν την περίπτωση έλαβε υψηλότερη τιμή φτάνοντας τα 11,5 L. Οι τιμές αυτές μοιάζουν λογικές αναλογιζόμενοι τις επικρατούσες θερμοκρασίες με την μέση μηνιαία να φτάνει τους 27,7°C και την μέγιστη θερμοκρασία του μήνα αλλά και ολόκληρου του έτους να φτάνει τους 43,2°C. Και σε αυτήν την περίπτωση οι ΝΔ άνεμοι που επικρατούν συμβάλλουν στην δέσμευση υδατινού όγκου από τις κλίνες στην ατμόσφαιρα μεγιστοποιώντας έτσι τις αποδόσεις.

Τέλος, κατά τον μήνα Αύγουστο παρατηρείται η υψηλότερη τιμή μέσης ημερήσιας εξατμισοδιαπνοής για την κλίση GB αλλά και συνολικά ολόκληρου του πειράματος φτάνοντας τα 12,3 L, ενώ η κλίση G τα 9,8 L. Η υψηλή αυτή απόδοση της GB στην απομάκρυνση υδατινού όγκου φανερώνει την αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης μονάδας στην επεξεργασία διασταλάγματος ελαχιστοποιώντας την απαιτούμενη διαθέσιμη έκταση.

Κατά την διάρκεια των παραπάνω καλοκαιρινών μηνών, το καλάμι *Phragmites australis* βρίσκεται στο στάδιο ωρίμανσης κατά το οποίο οι ποσότητες πρόσληψης υδατινού όγκου είναι αρκετά υψηλές αλλά όχι μέγιστες και ο κύριος παράγοντας απομάκρυνσης ύδατος είναι η δέσμευση υδατινού όγκου στην ατμόσφαιρα όπου εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος και πιά συγκεκριμένα από την θερμοκρασία και το ποσοστό υγρασίας.

4.3. Φυσικοχημικές αναλύσεις διασταλάγματος

4.3.1. Χαρακτηρισμός εισροής

Το διαστάλαγμα του ΧΥΤΑ Χανίων που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα συλλεγόταν αμέσως μετά από την διεργασία της κροκίδωσης όπου πραγματοποιείται αποσταθεροποίηση και τελικώς απομάκρυνση των αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων, μείωση της θολερότητας του χρώματος, του οργανικού φορτίου και των βαρέων μετάλλων. Ακολουθούν οι πίνακες χαρακτηρισμού των παραμέτρων της εισροής αλλά και των μετάλλων των εισροών.

Πίνακας 13. Μέσες τιμές των παραμέτρων της εισροής

Παράμετροι	Μέση τιμή
COD (mg/L)	981,64 ± 427,6
BOD₅ (mg/L)	68,0 ± 82,2
NO₃-N (mg/L)	1034,6 ± 196,8
NO₂-N (mg/L)	144,9 ± 30,0
NH₄-N (mg/L)	131,5 ± 34,0
TSS (mg/L)	197,6 ± 87,1
pH	6,3 ± 0,28
Αγωγιμότητα (mS/cm)	6,5 ± 2,3
BOD₅/COD	0,07

Μία από τις σημαντικές παραμέτρους που εξετάζεται σε κάθε λύμα που υπόκειται σε επεξεργασία είναι ο λόγος BOD₅/COD και δηλώνει τον βαθμό βιοαποδομησιμότητας του λύματος. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ο λόγος BOD₅/COD ισούται με 0,07 τιμή αρκετά χαμηλή υποδηλώνοντας την μικρή βιοαποδομησιμότητα του λύματος καθώς και την υψηλή σταθερότητα που έχει επέλθει στο σύστημα του ΧΥΤΑ όντας στα τελευταία χρόνια λειτουργίας του.

Αναφορικά με τη σχετικά αυξημένη συγκέντρωση του NO₃⁻-N, συμπεραίνεται ότι επικρατούν κυρίως αερόβιες συνθήκες, γι' αυτό και τα νιτρικά βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η σχετικά χαμηλή τιμή του NO₂⁻-N επιβεβαιώνει το συμπέρασμα αυτό. Πιθανός λόγος χαμηλής τιμής συγκέντρωσης NO₂⁻-N μπορεί να είναι επίσης και η έλλειψη επαρκούς ποσότητας βιολογικής πηγής άνθρακα. Όσον αφορά το NH₄⁺-N κυμαίνεται και αυτό σε χαμηλά επίπεδα, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με το pH αλλά και τη θερμοκρασία που επικρατεί στη φάση αυτή. Επίσης, τα PO₄³⁻-P εντοπίζονται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, ενώ, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, κρίνεται και αυτή χαμηλής τιμής συγκριτικά με μελέτες ολοκληρωμένου συστήματος του ΧΥΤΑ Χανίων.

Ακόμη, η σχετικά υψηλή συγκέντρωση TSS οφείλεται στην διεργασία της κροκίδωσης από την οποία προέρχεται το λύμα και στην οποία δημιουργούνται μεγαλύτερα συσσωματώματα που πρόκειται να καθιζάνουν. Τέλος, μία ακόμα παράμετρος η οποία δηλώνει το βαθμό σταθεροποίησης του ΧΥΤΑ είναι το pH το οποίο στο συγκεκριμένο λύμα κυμαίνεται σε τιμές όπου συναντώνται στο στάδιο της μεθανογένεσης (6 έως 8).

Πίνακας 14. Μέσες τιμές των μετάλλων στην εισροή

Παράμετρος	Μέση τιμή (mg/L)
B	2,04 ± 0,66
Mg	37,13 ± 13,29
K	662,65 ± 486,85
Ca	458,00 ± 207,96
Cr	0,19 ± 0,10
Mn	0,08 ± 0,05
Fe	2,18 ± 2,94
Co	0,03 ± 0,01
Ni	0,17 ± 0,01
Cu	0,52 ± 0,47
Zn	0,70 ± 0,63
As	-
Mo	0,11 ± 0,08
Cd	-
Hg	0,02 ± 0,01
Pb	0,02

Με την αύξηση ηλικίας του ΧΥΤΑ αυξάνονται και τα οξειδωμένα συστατικά που είναι προϊόντα αποικοδόμησης της μικροβιακής δραστηριότητας. Ωστόσο, η συγκέντρωση των ανόργανων συστατικών των διασταλαγμάτων όπως το Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ , Fe, Mn, Cl μειώνεται με την αύξηση ηλικίας του ΧΥΤΑ. Τα περισσότερα κατιόντα όπως Ca, Mg, Fe, Mn είναι ελάχιστα στη φάση της μεθανογένεσης, λόγω του pH και της χαμηλής περιεκτικότητας της διαλυμένης οργανικής ύλης. Το K δε διαφοροποιείται μεταξύ της όξινης και της μεθανογενούς φάσης (Παπασταύρου, 2007). Η προσρόφηση, η συμπλοκοποίηση και η καθίζηση δεν επηρεάζουν σημαντικά το συστατικό αυτό. Σε αυτό οφείλεται και η σχετικά υψηλή τιμή του συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα του Πίνακα 14. Επίσης, με βάση έρευνες τα βαρέα μέταλλα όπως Cr, C, Fe, Zn έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε αρχικό στάδιο, όμως αυτές οι συγκεντρώσεις μειώνονται γρηγορότερα με την ηλικία τους ΧΥΤΑ σε σχέση με άλλα ανόργανα συστατικά (Lo et al., 1996). Τέλος, μέταλλα όπως Hg και Co εντοπίζονται σπάνια σε διασταλάγματα, καθώς και το μεταλλοειδές As (Christensen et al., 2001). Παρατηρείται επίσης ότι η συγκέντρωση για Cd και Pb είναι μη ανιχνεύσιμη.

4.3.2. Χαρακτηρισμός εκροών

4.3.2.1. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνου (COD)

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται πως η κλίνη GB χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές απομάκρυνσης COD φτάνοντας το 52,7% συγκριτικά με την κλίνη G όπου έφτασε μόλις στο 43,3% φανερώνοντας με αυτό τον τρόπο της συμβολή του βιοεξανθρακώματος. Πιο αναλυτικά, η επίτευξη υψηλότερης απόδοσης από την κλίνη GB, επιβεβαιώνεται και από τους (Zhou et al., 2018a) και (Zhou et al., 2018b) κατά τους οποίους, αυτό το αποτέλεσμα οφείλεται στην παρουσία πολλαπλών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος όπως νιτρο-, χλωρο-, υδροξύλιο, αμίνη, καρβονύλιο και καρβοξυλικό οξύ που ενισχύουν την ηλεκτροστατική προσρόφηση της οργανικής ύλης. Ακόμη το πορώδες του βιοεξανθρακώματος ευνοεί τις συνθήκες για ανάπτυξη αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών οι οποίοι προσκολλώνται πάνω του, πολλαπλασιάζονται και προωθούν την απομάκρυνση του COD.

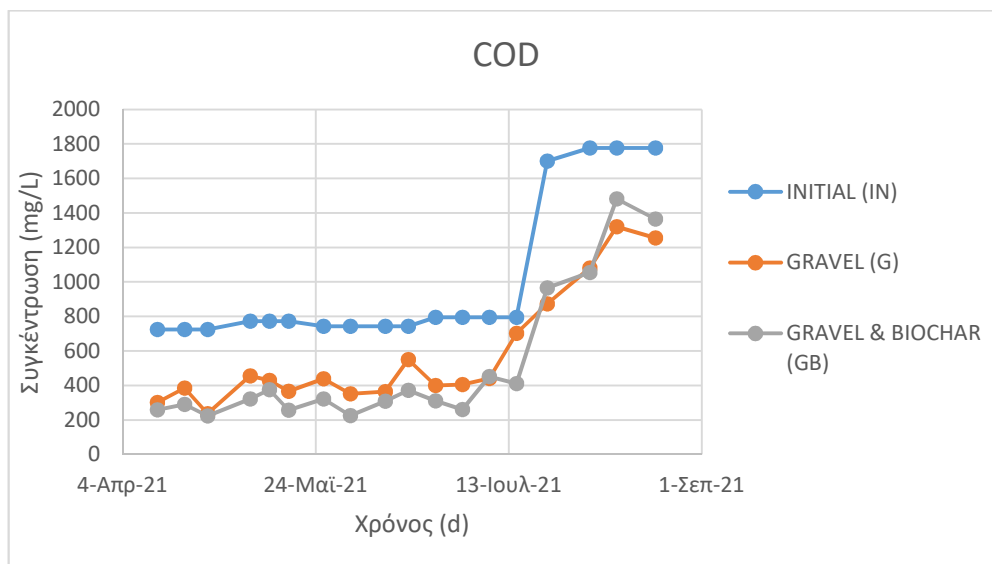
Πίνακας 15. Αποτελέσματα μετρήσεων του COD

COD	IN	G	GB
Μέση τιμή συγκεντρώσεων (mg/L)	981,6 ± 427,6	575,2 ± 331,9	514,1 ± 404,6
Εύρος τιμών συγκεντρώσεων (mg/L)	725 - 1776	236 - 1320	224 - 1482
Μέση τιμή απομάκρυνσης (%)	-	43,3 ± 13,3	52,7 ± 15,0
Εύρος τιμών απομάκρυνσης (%)	-	11,7 - 67,4	16,6 - 69,5

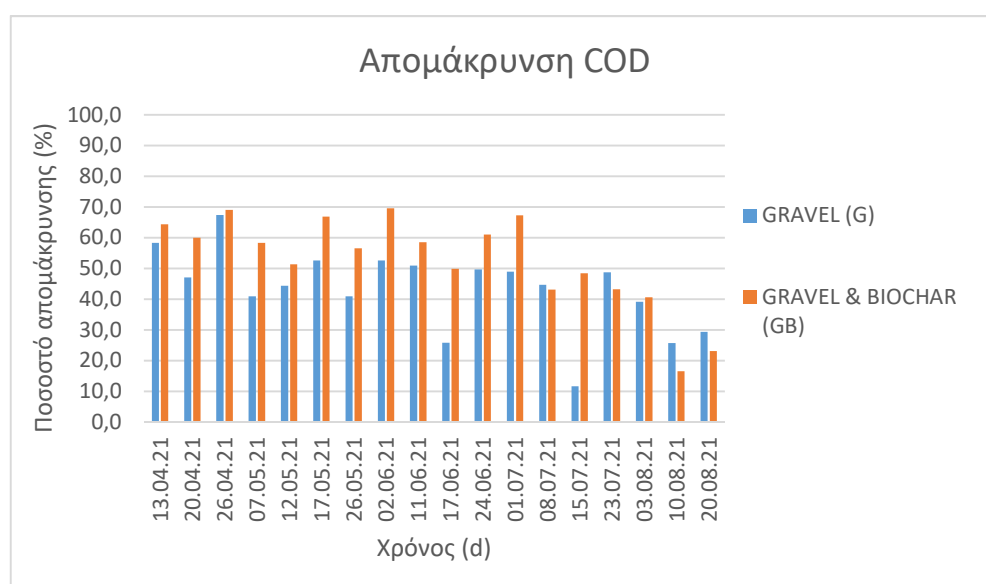
Συγκρίνοντας τις τιμές απομάκρυνσης COD με αυτές άλλων μελετών, επιβεβαιώνεται η μέτρια απόδοση στην συγκεκριμένη εργασία. Οι (Bakhshoodeh et al., 2020) μέσα από μια εκτεταμένη αναζήτηση που πραγματοποίησαν σε συστήματα τεχνητών υγροβιοτόπων, κατέληξαν στην ενδεικτική τιμή απομάκρυνσης του 79,7% του COD σε μονάδες οριζόντιας ροής, τιμή αρκετά υψηλή συγκρινόμενη με τις αποδόσεις των μονάδων της συγκεκριμένης εργασίας.

Αναλυτικά, κατά τους ανοιξιάτικους μήνες παρατηρείται μία σταθερή συμπεριφορά του συστήματος χαρακτηριζόμενη από σταθερό φορτίο εισροής και αναμενόμενες αποδόσεις απομακρύνσεων. Αυτή η συμπεριφορά φαίνεται να αλλάζει κατά την καλοκαιρινή περίοδο όπου οι τιμές του COD της εισροής παρουσιάζονται αυξημένες όπως επίσης και οι συγκεντρώσεις των εκροών των δύο κλινών. Θεωρώντας το ποσοστό απομάκρυνσης COD του συστήματος σταθερό αλλα και λαμβάνοντας υπόψη ότι το COD δεν επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία καθώς η απομάκρυνση του πραγματοποιείται μέσω μικροβιακής δραστηριότητας αερόβιων αλλά και αναερόβιων βακτηρίων, η συμπεριφορά των μονάδων φαίνεται να εντοπίζεται στην αυξημένη συγκέντρωση του COD στην εισροή που ενδέχεται να οφείλεται στην έλλειψη βροχοπτώσεων κατά τους καλοκαιρινούς μήνες στον χώρο του ΧΥΤΑ με αποτέλεσμα το διαστάλαγμα να χαρακτηρίζεται ως συμπυκνωμένο και υψηλά ρυπογόνο.

Τέλος, οι υψηλοί υδραυλικοί χρόνοι HRT που έχουν επιλεγεί τόσο για την κλίνη G (56,9 d) όσο και για την GB (56,2 d), αποτελούν παράγοντα που συμβάλλει στην βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης τόσο του COD όσο και του BOD₅.



Διάγραμμα 2. Συγκεντρώσεις COD εισροής και εκροών



Διάγραμμα 3. Απομακρύνσεις COD των μονάδων G και GB

4.3.2.2. Βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD₅)

Οι τιμές του BOD₅ που μετρήθηκαν κατά τις πρώτες εργαστηριακές αναλύσεις του πειράματος έδειξαν πως οι συγκεντρώσεις τόσο στις εκροές της G όσο και της GB ήταν κατώτερες των ανιχνεύσιμων ορίων. Για τον λόγο αυτό, οι μετρήσεις του BOD₅ δεν μετρώνταν σε εβδομαδιαία βάση αλλά σε μεγαλύτερα διαστήματα για την παρακολούθηση της εξέλιξης των τιμών. Ύστερα από ένα μεγάλο διάστημα περιοδικών μετρήσεων παρατηρήθηκε πως οι τιμές εξακολουθούσαν να είναι αρκετά χαμηλές και η μέτρηση τους κρίθηκε άσκοπη.

Η βιοδιασπώμενη οργανική ύλη που μετράται μέσω του BOD₅ προέρχεται κυρίως από την εισροή του λύματος αλλά και σε μικρότερο βαθμό από τις εναποθέσεις ξηρής φυτικής βιομάζας. Αυτή η πηγή άνθρακα που διατίθεται εντός των κλινών, αποτελεί την κινητήρια δύναμη για την διεργασία της απονιτροποίησης κατά την οποία οι μικροοργανισμοί

καταναλώνουν τον άνθρακα αλλά και τα NO_3^- -N. Συνεπώς, υψηλές αποδόσεις απονιτροποίησης σημαίνουν αυτομάτως και υψηλές αποδόσεις στην απομάκρυνση του BOD_5 .

Ο παράγοντας θερμοκρασίας φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση του οργανικού υλικού καθώς εξαρτάται πρωτίστως από την μικροβιακή δραστηριότητα αερόβιων και αναερόβιων βακτηρίων τα οποία επιβιώνουν σε θερμοκρασίες έως και 5°C . (Akratos & Tsihrintzis, 2007) Αυτές οι χαμηλές θερμοκρασίες υπερκαλύπτονται τους μήνες του πειράματος με την χαμηλότερη μέση μηνιαία θερμοκρασία να ανέρχεται στους $16,7^\circ\text{C}$ ενώ η χαμηλότερη ημερήσια τιμή στους $10,9^\circ\text{C}$.

4.3.2.3. Νιτρικά (NO_3^- -N)

Λόγω των υψηλών τους συγκεντρώσεων στο λύμα διασταλάγματος, τα NO_3^- -N αποτελούν τον βασικό ρύπο του καλούνται να απομακρύνουν οι δύο μονάδες G και GB. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων η απομάκρυνση των NO_3^- -N και στις δύο πιλοτικές μονάδες θεωρείται αποτελεσματική, ενώ η απόδοση της GB (93,4%) κρίνεται καλύτερη από αυτή της G (78,2%). Κύριος μηχανισμός αφαίρεσης των NO_3^- -N είναι η απονιτροποίηση κατά την οποία απαιτούνται τρεις βασικές συνθήκες, επαρκή πηγή άνθρακα, αναερόβιες συνθήκες και θερμοκρασιακές συνθήκες άνω των 15°C .

Πίνακας 16. Αποτελέσματα μετρήσεων του νιτρικού αζώτου

NO_3^- - N	IN	G	GB
Μέση τιμή συγκεντρώσεων (mg/L)	$1034,6 \pm 196,8$	$229 \pm 188,3$	$69,5 \pm 59,1$
Εύρος τιμών συγκεντρώσεων (mg/L)	$832,1 - 1305,5$	$28,3 - 708,7$	$0 - 198,8$
Μέση τιμή απομάκρυνσης (%)	-	$78,2 \pm 16,2$	$93,4 \pm 5,8$
Εύρος τιμών απομάκρυνσης (%)	-	$45,7 - 97,7$	$78,7 - 100$

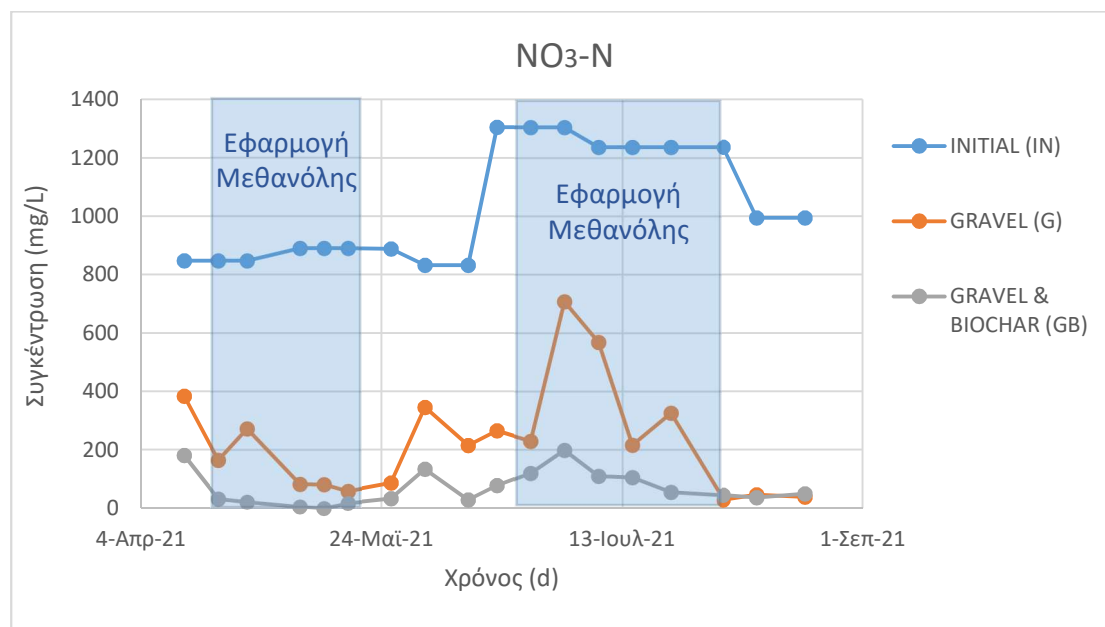
Οι αναερόβιες συνθήκες επιτυγχάνονται από την φύση του τεχνητού υδροβιότοπου οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής κατά την λειτουργία του οποίου αερόβιες συνθήκες επικρατούν μόνο σε πολύ μικρό βαθμό στα ανώτερα στρώματα καθώς και σε άλλες μικροπεριοχές. Όσο αναφορά τις θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούσαν την περίοδο διεξαγωγής του πειράματος θεωρούνται οι πλέον κατάλληλες για την διεργασία της απονιτροποίησης, καθώς οι μέσες θερμοκρασίες κυμαίνονταν από $16,7^\circ\text{C}$ τον Απρίλιο και έφταναν έως και $28,1^\circ\text{C}$ τον Αύγουστο ευνοώντας έτσι την μικροβιακή δράση και την ανάπτυξη των φυτών. Τέλος, η πηγή άνθρακα, η οποία δρά και ως περιοριστικός παράγοντας για την απονιτροποίηση, προέρχεται κυρίως από το διαστάλαγμα, από φυτικά κατάλοιπα καθώς και από άλλα φυσικά οργανικά στοιχεία που περιέχονται στο σύστημα. Σημαντικό ρόλο στη ενίσχυση της πηγής άνθρακα κατείχε τόσο το βιοεξανθράκωμα που τοποθετήθηκε στην κλίνη της GB όσο και η μεθανόλη που εφαρμόστηκε κατά διαστήματα.

Πιο αναλυτικά, παρατηρείται πως κατά τα διαστήματα 23 Απριλίου έως 26 Μαΐου και από 2 Ιουλίου έως και 19 Αυγούστου όπου εφαρμόστηκε μεθανόλη στις δύο κλίνες του πειράματος, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- -N στις εκροές των κλινών κυμαίνονται σε αρκετά χαμηλές

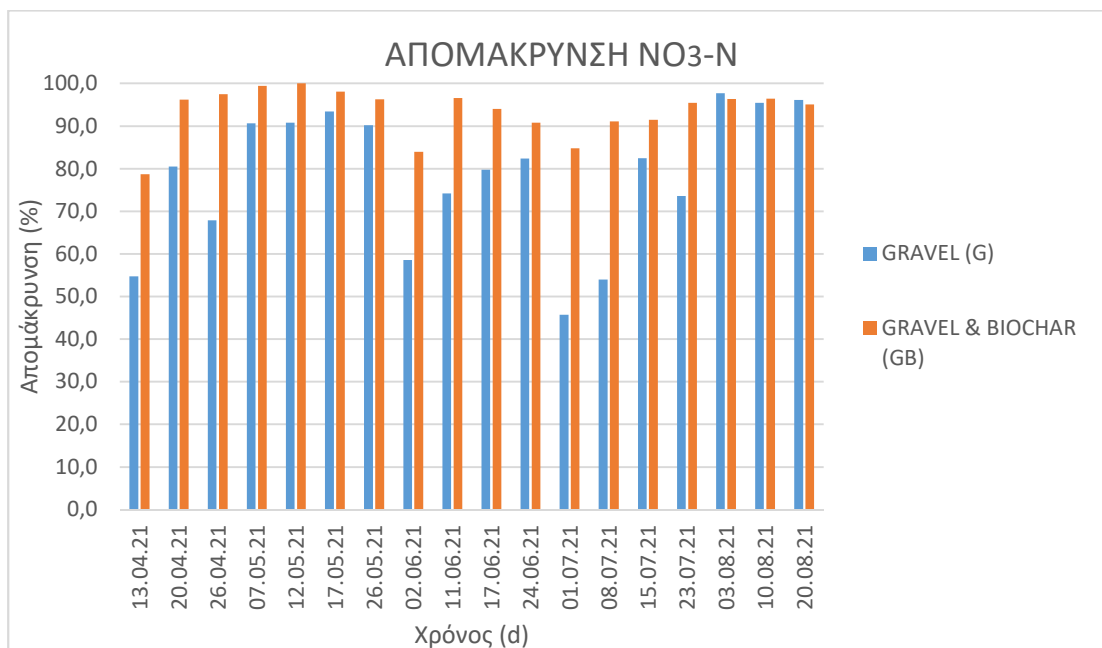
συγκεντρώσεις. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις NO_3^- -N στις εκροές, στα διαστήματα μη εφαρμογής μεθανόλης δείχνουν μία ανοδική τάση επιβεβαιώνοντας την συμβολή της μεθανόλης στην διεργασία της απονιτροποίησης αλλά και την θέση του άνθρακα ως περιοριστικού παράγοντα.

Επιπλέον, πέραν της απονιτροποίησης σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των NO_3^- -N κατέχει και η πρόσληψη από την βλάστηση *Phragmites australis* όπου σύμφωνα και με τους (Liu et al., 2018) οι υψηλότερες αποδόσεις επιτυγχάνονται κατά την περίοδο ωρίμανσης του *Phragmites australis* δηλαδή στα μέσα του καλοκαιριού (μέσα Ιουλίου). Αυτό, επιβεβαιώνεται και από το παρακάτω Διάγραμμα 5. , στο οποίο παρουσιάζεται αυξημένη απομάκρυνση NO_3^- -N και στις δύο κλίνες με ποσοστό άνω του 80% από τα μέσα Ιουλίου έως και το πέρας του πειράματος. Η συγκεκριμένη περίοδος επηρεάζεται από την μεθανόλη που εφαρμόζεται στις κλίνες.

Ακόμη, η εφαρμογή της μεθανόλης στις κλίνες του πειράματος κρίνεται πως κατείχε καθοριστικό ρόλο για την βελτιστοποίηση των αποδόσεων απομάκρυνσης των NO_3^- -N γεγονός που δοκιμάστηκε και επιβεβαιώθηκε και από τους (Purtschert et al., 1996). Τέλος, οι αποδόσεις απομάκρυνσης NO_3^- -N που σημείωσαν οι πιλοτικές μονάδες της παρούσας εργασίας θα μπορούσαν να συγκριθούν και με αυτές των (Torres et al., 2020) όπου χρησιμοποιώντας ως βλάστηση *Rhizophora mangle* και *Typha latifolia*. ανήλθαν σε ποσοστά 90% και 98% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4. Συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου εσορής και εκροών



Διάγραμμα 5. Απομακρύνσεις νιτρικού αζώτου των μονάδων G και GB

4.3.2.4. Νιτρώδη (NO₂⁻-N)

Σύμφωνα με τις παραπάνω μετρήσεις η απομάκρυνση των NO₂⁻-N και στις δύο κλίνες είναι πολύ υψηλή φτάνοντας στην G 94,9% και στην GB 99%, ενώ και σε αυτήν την περίπτωση την βέλτιστη απόδοση την έχει η κλίνη GB. Καθόλη τη διάρκεια του πειράματος τα ποσοστά απομάκρυνσης για τη μονάδα GB κυμαίνονταν σε υψηλά επίπεδα, με εξαίρεση τον Ιούνιο που παρατηρήθηκε μια σχετική πτώση στο ποσοστό. Οι συνθήκες που επικρατούσαν στο σύστημα κατά τους μήνες Απρίλιο, Μάιο και Ιούλιο φαίνεται να είναι αυτές με τις υψηλότερες αποδόσεις.

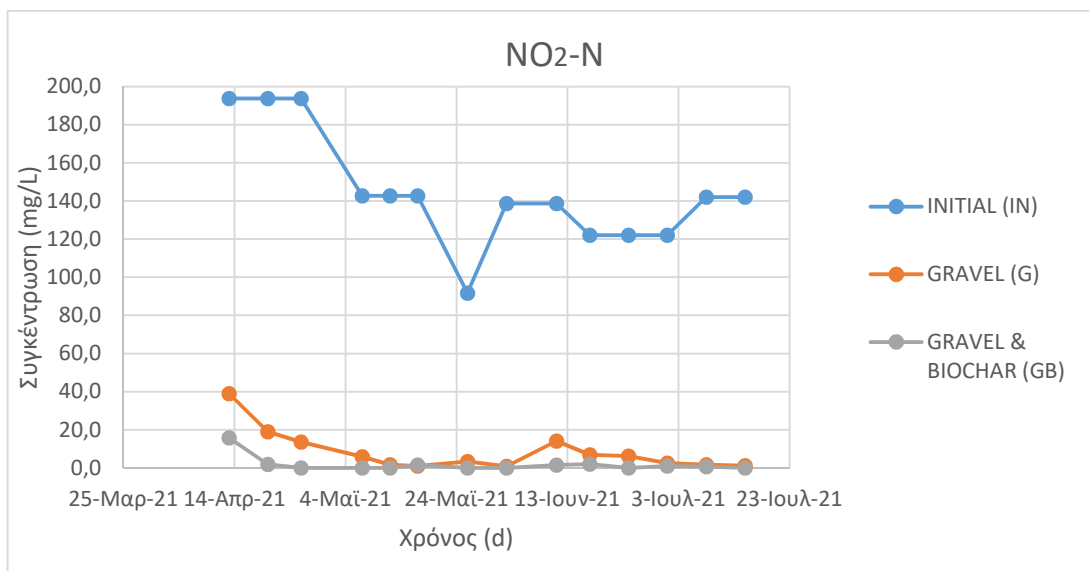
Πίνακας 17. Αποτελέσματα μετρήσεων των νιτρώδων αζώτου

NO ₂ ⁻ - N	IN	G	GB
Μέση τιμή συγκεντρώσεων (mg/L)	144,9 ± 30	8,3 ± 10,5	1,7 ± 4,1
Εύρος τιμών συγκεντρώσεων (mg/L)	91,6 – 193,8	0,8 – 38,9	0 – 15,8
Μέση τιμή απομάκρυνσης (%)	-	94,9 ± 5,4	99 ± 2,1
Εύρος τιμών απομάκρυνσης (%)	-	79,9 – 99,5	91,9 - 100

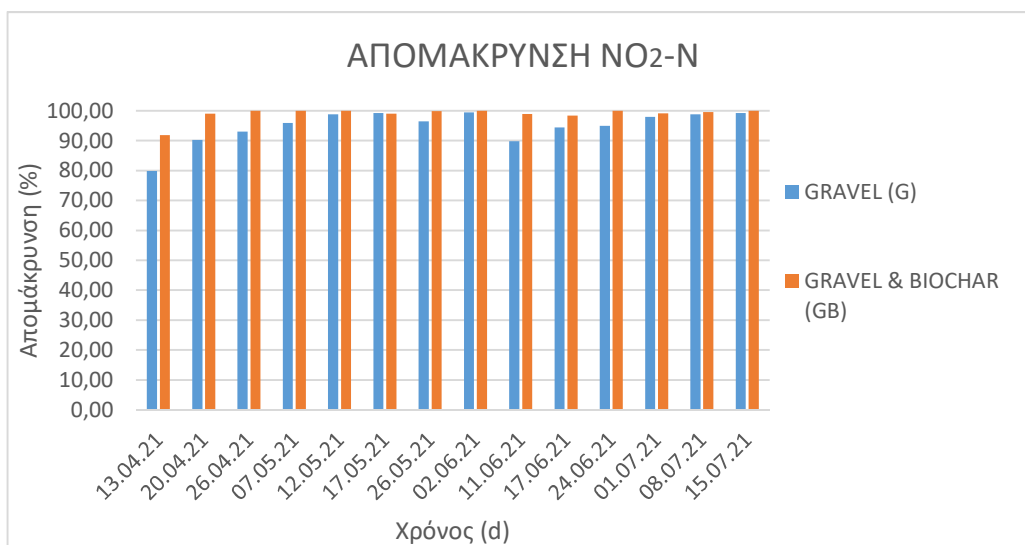
Οι τιμές συγκέντρωσης των NO₂⁻-N στις κλίνες έχουν άμεση συσχέτιση με τις τιμές συγκέντρωσης των NO₃⁻-N και την πορεία της απονιτροποίησης στο σύστημα των μονάδων. Πιο αναλυτικά, τα NO₂⁻-N αποτελούν ενδιάμεσο προϊόν του κύκλου του αζώτου και πολλές φορές η συγκέντρωσή τους στο σύστημα χρησιμοποιείται ως δείκτης για τον προσδιορισμό της απομάκρυνσης των NO₃⁻-N από το σύστημα. Αυτό επιβεβαιώνεται τόσο από την συνάφεια

των μετρήσεων των NO_3^- -N με των NO_2^- -N όσο και από την παρόμοια συμπεριφορά των συγκεντρώσεων κατά τα διαστήματα προσθήκης μεθανόλης.

Πιο συγκεκριμένα, κατά το πρώτο διάστημα εφαρμογής μεθανόλης (23 Απριλίου έως 26 Μαΐου) η κλίνη G λαμβάνει τιμές άνω του 93% και η GB άνω του 99%, ενώ κατά το δεύτερο διάστημα (2 Ιουλίου έως και 19 Αυγούστου) η απόδοση της G λαμβάνει τιμές άνω του 98% και της GB άνω του 99%. Η απομάκρυνση NO_2^- -N στην συγκεκριμένη εργασία κρίνεται επιτυχής με ποσοστά αρκετά υψηλά συγκριτικά με όμοιες εργασίες όπως αυτή των (Torres et al., 2020) όπου οι πιλοτικές μονάδες του πειράματος απομάκρυναν μόλις το 55-67% των NO_2^- -N.



Διάγραμμα 6. Συγκεντρώσεις νιτρώδους αζώτου εισροής και εκροών



Διάγραμμα 7. Απομακρύνσεις νιτρώδους αζώτου των μονάδων G και GB

4.3.2.5. Αμμωνιακά ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων διαπιστώνεται πως οι συγκεντρώσεις εκροών $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ της κλίνης G είναι υψηλότερες από αυτές της κλίνης GB. Γενικότερα, τόσο η G όσο και η GB κρίνονται αρκετά αποτελεσματικές στην απομάκρυνση $\text{NH}_4^+\text{-N}$ με ποσοστά απομάκρυνσης άνω του 82%. Σύμφωνα με τους (Abedi and Mojiri, 2019) η κλίνη που περιέχει βιοεξανθράκωμα επιτυγχάνει μεγαλύτερες αποδόσεις γεγονός που επαληθεύεται και από το συγκεκριμένο πείραμα καθώς η κλίνη GB θεωρείται πιο αποτελεσματική από την G επιτυγχάνοντας υψηλότερες απομακρύνσεις $\text{NH}_4^+\text{-N}$, της τάξης του 87,6% έναντι 82,3%.

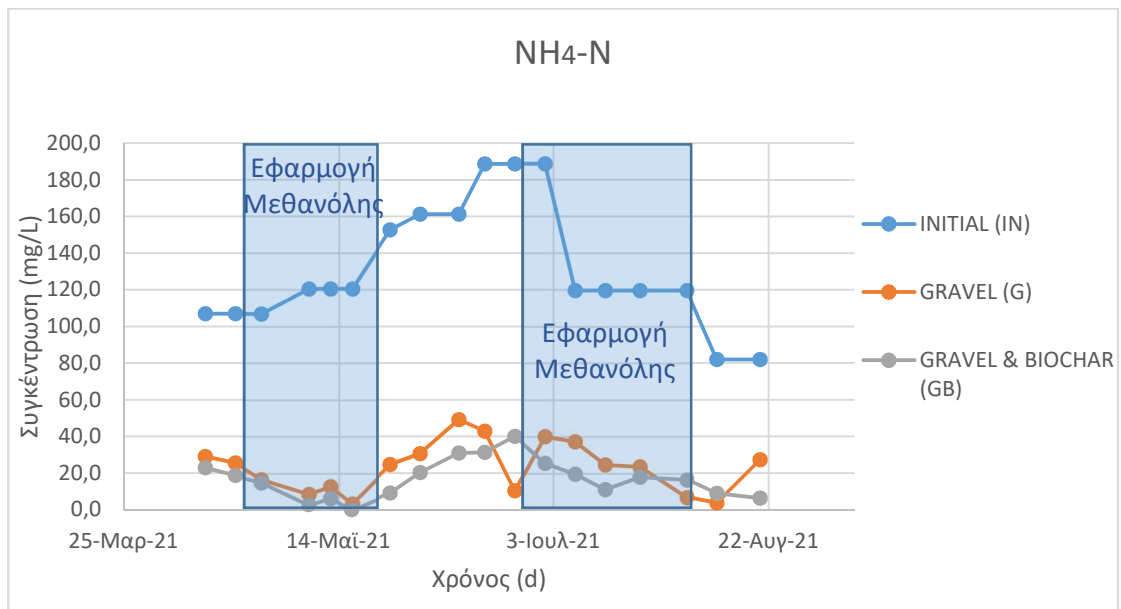
Πίνακας 18. Αποτελέσματα μετρήσεων των αμμωνιακών αζώτου

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	IN	G	GB
Μέση τιμή συγκεντρώσεων (mg/L)	131,5 ± 34	23,2 ± 13,8	16,9 ± 10,7
Εύρος τιμών συγκεντρώσεων (mg/L)	82 – 188,7	3,6 – 49,2	0 – 40
Μέση τιμή απομάκρυνσης (%)	-	82,3 ± 9,8	87,6 ± 6,2
Εύρος τιμών απομάκρυνσης (%)	-	66,7 – 97,1	78,6 - 100

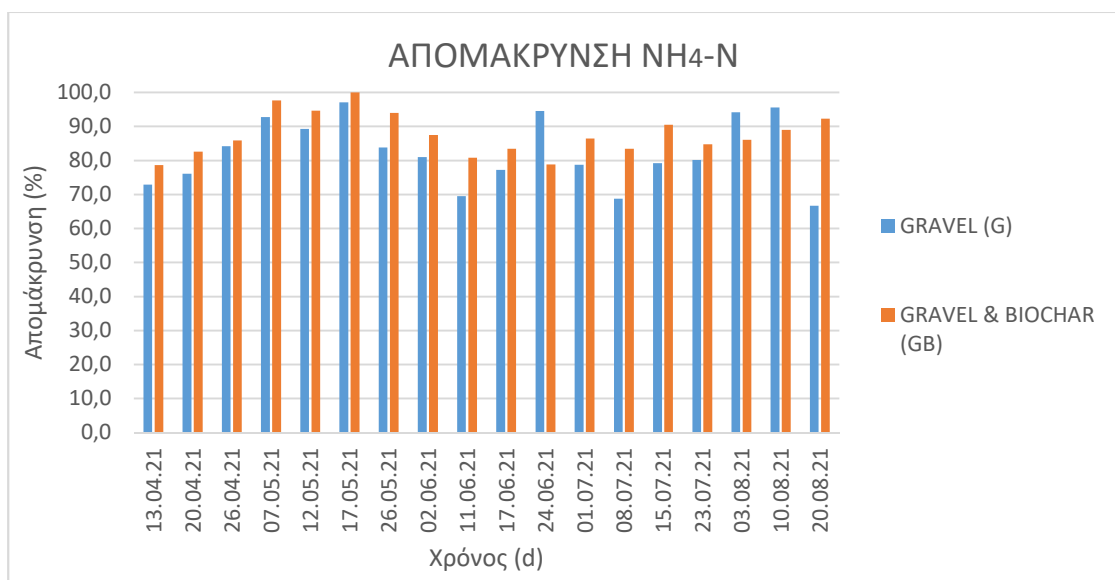
Κύριος μηχανισμός αφαίρεσης της αμμωνίας είναι η νιτροποίηση όπου πραγματοποιείται σε αερόβιες συνθήκες ή σε συνθήκες με ελάχιστο διαλυμένο οξυγόνο. Η νιτροποίηση εξαρτάται από την μεταβολή της θερμοκρασίας του συστήματος με βέλτιστες τιμές να λαμβάνει άνω των 15°C όπου πραγματοποιείται και η μεγαλύτερη μικροβιακή δραστηριότητα νιτροποιητών. Ακόμη, σε θερμοκρασίες άνω των 15°C πραγματοποιείται επίσης η ανάπτυξη των φυτών που παρέχουν το απαραίτητο διαλυμένο οξυγόνο για την νιτροποίηση στο σύστημα. Στο συγκεκριμένο σύστημα τεχνητού υδροβιότοπου υποεπιφανειακής ροής η διεργασία της νιτροποίησης διεξάγεται στα ανώτερα στρώματα κοντά στην επιφάνεια και σε μικροπεριοχές που παρέχουν οξυγόνο στα ριζώματα του φυτού.

Οι αποδόσεις απομάκρυνσης $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ και στις δύο κλίνες του συστήματος εμφανίζουν όμοιες διακυμάνσεις ανά διαστήματα. Παρατηρείται, πως οι μέγιστες αποδόσεις εμφανίζονται τον μήνα Μάιο με τις κλίνες G και GB να λαμβάνουν τιμές 97,1% και 100% αντίστοιχα. Ακόμη, τα υψηλά ποσοστά οργανικής ύλης λειτουργούν αρνητικά στην διεργασία της νιτροποίησης λόγω των ανταγωνιστικών σχέσεων των νιτροποιητών με τα μικρόβια που οξειδώνουν την οργανική ύλη όσο αναφορά το οξυγόνο. Συνεπώς, κατά το διάστημα εισαγωγής μεθανόλης στο σύστημα ο μηχανισμός της νιτροποίησης δεν λειτουργούσε αποδοτικά γεγονός που θα επέτρεπε στην συγκέντρωση του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ να λάβει υψηλές τιμές. Ο παραπάνω ισχυρισμός επιβεβαιώνεται παρατηρώντας στο Διάγραμμα 8. την πορεία των τιμών των συγκεντρώσεων κατά τα διαστήματα εφαρμογής μεθανόλης.

Σύμφωνα με την εκτεταμένη μελέτη των (Bakhshoodeh et al., 2020) για την εφαρμογή διασταλάγματος ΧΥΤΑ σε συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων, η μέση απόδοση απομάκρυνσης $\text{NH}_4^+\text{-N}$ από υδροβιότοπους οριζόντιας ροής ανέρχεται σε 67,2%. Συγκρίνοντας την παραπάνω τιμή με τις αποδόσεις απομάκρυνσης της παρούσας εργασίας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως οι αποδόσεις του πειράματος κρίνονται αρκετά υψηλές.



Διάγραμμα 8. Συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου εισροής και εκροών



Διάγραμμα 9. Απομακρύνσεις αμμωνιακού αζώτου των μονάδων G και GB

4.3.2.6. Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)

Τα αποτελέσματα των κλινών στην απομάκρυνση των TSS έφτασαν σε ικανοποιητικά επίπεδα. Πιο αναλυτικά, για την κλίνη G η τιμή απομάκρυνσης ανήλθε στα 72,2% ενώ στην κλίνη GB στα 66,3%.

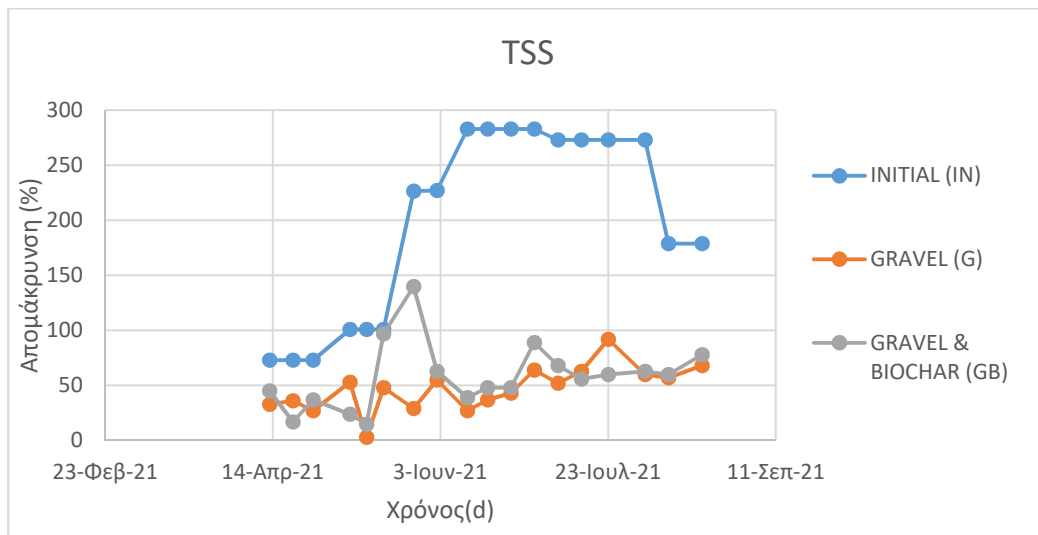
Πίνακας 19. Αποτελέσματα μετρήσεων των TSS

TSS	IN	G	GB
Μέση τιμή συγκεντρώσεων (mg/L)	197,6 ± 87,1	47,1 ± 20,1	58,2 ± 30,3
Εύρος τιμών συγκεντρώσεων (mg/L)	73 – 283	3 – 92	15 – 140
Μέση τιμή απομάκρυνσης (%)	-	72,2 ± 14,8	66,3 ± 21,6
Εύρος τιμών απομάκρυνσης (%)	-	47,5 – 97	4 – 86,2

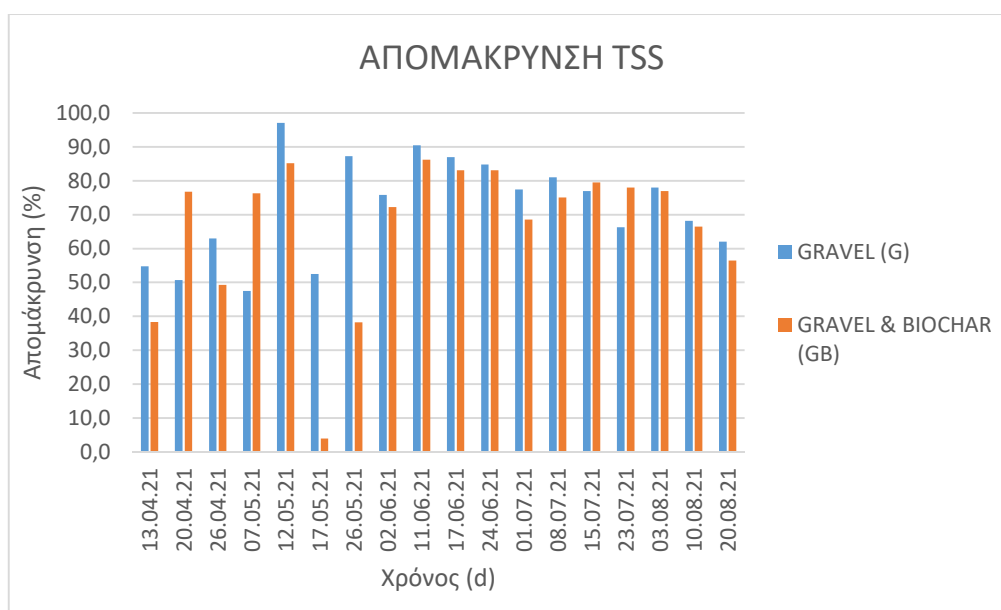
Πιο αναλυτικά, παρατηρείται πως η απόδοση απομάκρυνσης των TSS στην κλίνη G είναι υψηλότερη από την απόδοση στην κλίνη GB. Θεωρώντας ως κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης των TSS την φίλτρωση διαμέσου των πόρων, το παραπάνω γεγονός φαίνεται να οφείλεται στην ομοιομορφία του πληρωτικού υλικού της G όπου η εξ' ολοκλήρου πλήρωση της με χαλίκι βελτιστοποιεί την φίλτρωση. Αντίθετα, η πλήρωση της GB με χαλίκι και βιοεξανθράκωμα, υλικά διαφορετικής διαμέτρου, διαταράσσει την ομοιομορφία του πληρωτικού υλικού σχηματίζοντας μεγαλύτερα κενά πόρων στο υπόστρωμα επιτρέποντας έτσι την διείσδυση TSS στα κατώτερα στρώματα της κλίνης και στην συνέχεια στην έξοδο αυτής.

Ακόμη ένας τρόπος απομάκρυνσης των TSS, είναι η προσρόφησή τους στο βιοφίλμ που έχει αναπτυχθεί στις επιφάνειες των πληρωτικών υλικών αλλά και του ριζικού συστήματος του *Phragmites australis*. Τέλος, το ριζικό σύστημα της βλάστησης βοηθά στην παρεμπόδιση της επαναιώρησης των σωματιδίων και τελικά την ανάμιξη της στήλης νερού της κλίνης.

Γενικότερα, οι τιμές απομάκρυνσης των TSS από τις δύο κλίνες του πειράματος κυμαίνονται σε ικανοποιητικά επίπεδα και σε μικρές αποκλίσεις από την τιμή (69,3%) που προέκυψε από την ανασκόπηση των (Bakhshoodeh et al., 2020) για υδροβιότοπους οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής. Ακόμη, οι πιλοτικές μονάδες G και GB της παρούσας εργασίας, συγκρινόμενες με αυτές του (García-Ávila, 2020), όπου ως κοινό χαρακτηριστικό είχαν την βλάστηση *Phragmites australis*, κρίνονται ως ελαφρώς αποτελεσματικότερες στην απομάκρυνση των TSS καθώς οι αποδόσεις τους ξεπερνάνε το 62,9% του (García-Ávila, 2020).



Διάγραμμα 10. Συγκεντρώσεις TSS εισροής και εκροών



Διάγραμμα 11. Απομακρύνσεις TSS των μονάδων G και GB

4.3.2.7. Φωσφορικά ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)

Κατά τις αρχικές μετρήσεις των συγκεντρώσεων των ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) σε εβδομαδιαία βάση, διαπιστώθηκε πως λαμβάνουν τιμές κατώτερες των μετρήσιμων ορίων. Για τον λόγο αυτό, επιλέχθηκε η μέτρηση τους να γίνεται ανά τακτά διαστήματα για την παρακολούθηση της εξέλιξης των τιμών τους. Οι μετρήσεις που ακολούθησαν επιβεβαίωσαν το αρχικό συμπέρασμα καθώς διατηρούσαν τις μικρές τιμές τους γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην χαμηλή τιμή των ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) στο δείγμα εισροής όπου έφτανε μόλις $0.75 \pm \text{mg/L}$.

Η απομάκρυνση του φωσφόρου σε τεχνητούς υδροβιότοπους σύμφωνα με τους (Akratos et al., 2007), είναι αποτέλεσμα της αφαίρεσης τους μέσω βακτηρίων, της πρόσληψής του από τα φυτά, της προσρόφησής τους από τα πορώδη μέσα και της καθίζησης, όπου ο φώσφορος αντιδρά με τα πορώδη μέσα και με μέταλλα όπως το οξυϋδροξείδιο του σιδήρου και το ανθρακικό. Η απομάκρυνση των βακτηρίων και η πρόσληψη των φυτών είναι υπεύθυνες για την απομάκρυνση του P και ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$), ενώ η καθίζηση και η προσρόφηση είναι υπεύθυνες για την απομάκρυνση όλων των μορφών φωσφόρου.

4.3.2.8. pH

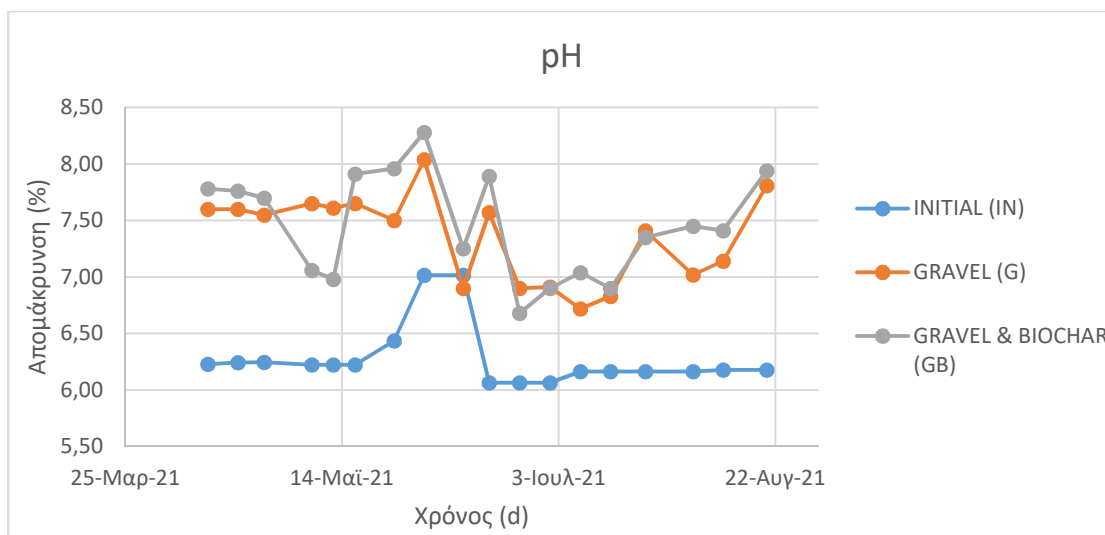
Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρο για τον έλεγχο της σύστασης ενός επεξεργασμένου λύματος. Η μέτρηση των τιμών του pH γίνεται με σκοπό τη διαπίστωση της οξύτητας ή της αλκαλικότητας ενός υδάτινου συστήματος. Κατά τους (Metcalf & Eddy, 2006) το επιτρεπτό εύρος pH για επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία διατίθενται στο περιβάλλον, κυμαίνεται από 6,5 έως 8,5, εύρος κατάλληλο για τη διατήρηση των περισσότερων μικροοργανισμών.

Πίνακας 20. Αποτελέσματα μετρήσεων του pH

pH	IN	G	GB
Μέση τιμή	$6,28 \pm 0,28$	$7,36 \pm 0,39$	$7,46 \pm 0,46$
Εύρος τιμών	6,06 – 7,02	6,72 – 8,04	6,68 – 8,28

Σύμφωνα με τις εργαστηριακές μετρήσεις, παρατηρείται μία μικρή αύξηση του pH στις εκροές, τόσο της G όσο και της GB σε σχέση με το pH του λύματος εισροής. Η αύξηση του pH στις δύο κλίνες του πειράματος, ήταν αναμενόμενη καθώς στους τεχνητούς υδροβιότοπους οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής επικρατούν αναερόβιες συνθήκες οι οποίες ευνοούν την διεργασία της απονιτροποίησης κατά την οποία απελευθερώνονται ιόντα που αυξάνουν το pH. Τα βακτήρια που συμμετέχουν στην διεργασία αυτή λειτουργούν καλύτερα σε ελαφρώς αλκαλικό pH μεταξύ 6 έως 9. Ακόμη, υπάρχει η αντίληψη πως στα στάσιμα οργανικά απόβλητα το pH εντοπίζεται στην αλκαλική περιοχή τιμών. (Στεφανάκης, 2011)

Η αλκαλικότητα των υγρών αποβλήτων οφείλεται στην παρουσία υδροξειδίων OH^- , ανθρακικών ιόντων CO_3^{2-} και όξινων ανθρακικών ιόντων HCO_3^- στοιχείων όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο και το κάλιο. Είναι πιθανόν επίσης να οφείλεται στην ύπαρξη αμμωνίας η οποία κυριαρχεί σε pH από 6 έως 9. Η αλκαλικότητα στα υγρά απόβλητα συνεισφέρει στην παρεμπόδιση της διακύμανσης των τιμών του pH που μπορεί να προκληθούν από την ύπαρξη οξέων (Metcalf & Eddy, 2006).



Διάγραμμα 12. Τιμές pH εισροής και εκροών

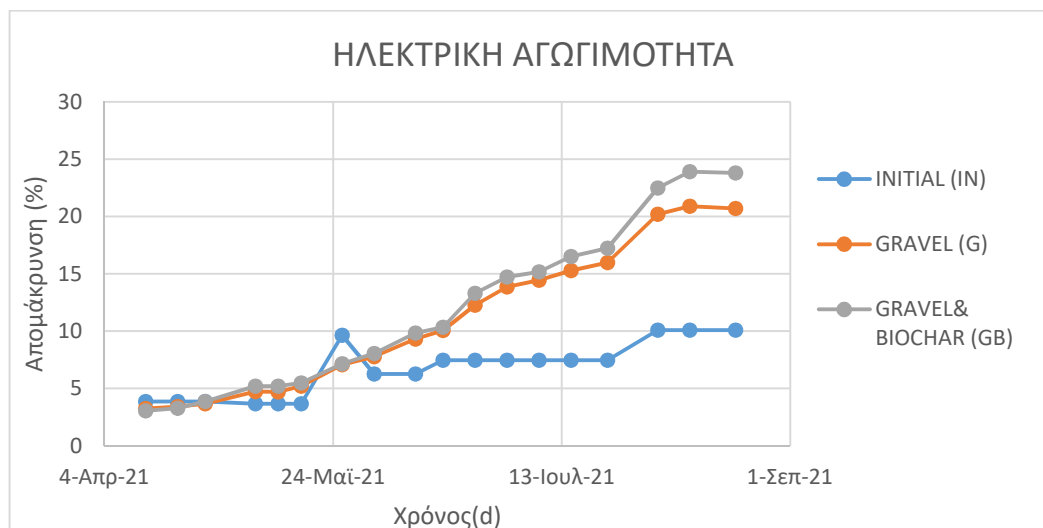
4.3.2.9. Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)

Η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε ένα διάλυμα, χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτικό μέτρο της συγκέντρωσης των ολικών διαλυμένων στερεών στο δείγμα (Metcalf & Eddy, 2006). Στη παρούσα εργασία, οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στις εκροές των κλινών G και GB αυξήθηκαν φτάνοντας τα 10,72 mS/cm και 11,59 mS/cm αντίστοιχα. Η αύξηση αυτή ήταν αναμενόμενη και οφείλεται στο πληρωτικό υλικό των κλινών. Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) που αποτελεί το κύριο συστατικό του χαλικιού, είναι υπεύθυνο για την απελευθέρωση αλάτων εντός των κλινών που ευθύνονται για την αύξηση των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στις εκροές τόσο της G όσο και της GB.

Πίνακας 21. Αποτελέσματα μετρήσεων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

EC	IN	G	GB
Μέση τιμή (mS/cm)	6,66 ± 2,4	10,72 ± 6,2	11,59 ± 7,1
Εύρος τιμών	3,68 – 10,1	3,25 – 20,9	3,06 – 23,9

Ακόμη, η αυξημένη τιμή στις εκροές πιθανόν να οφείλονται στην εξατμισοδιαπνοή της βλάστησης. Λαμβάνοντας υπόψη την περιορισμένη διαθέσιμη ποσότητα νερού για την κάλυψη των αναγκών των φυτών κατά την περίοδο πραγματοποίησης του πειράματος, τα φυτά δεσμεύουν ποσότητες ύδατος από το διαθέσιμο στο εσωτερικό της κλίνης ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνουν άλατα. Τέλος, παρατηρείται πως η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στην κλίνη GB εμφανίζεται ελφρώς υψηλότερη από αυτήν της G γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη βιοεξανθρακώματος στο υπόστρωμα της GB.



Διάγραμμα 13. Τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας εισροής και εκροών

4.3.2.10. Μέταλλα και Μεταλλοειδή

Η μέτρηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων στις εκροές των δύο κλινών κρίνεται απαραίτητη εξαιτίας της εξαιρετικά ρυπογόνου και περίπλοκης σύστασης του προς επεξεργασία διασταλάγματος. Η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων στα ύδατα όπως το κάδμιο (Cd), ο χαλκός (Cu), το χρώμιο (Cr), ο σίδηρος (Fe), ο ψευδάργυρος (Zn), το μαγγάνιο (Mn), ο υδράργυρος (Hg), το νικέλιο (Ni) και ο μόλυβδος (Pb) έχουν αρνητική επίδραση και λειτουργούν ως δείκτης τοξικότητας των νερών, συνεπώς η εξέταση των συγκεντρώσεων τους στο επεξεργασμένο λύμα πριν την διάθεση του σε κάποιον αποδέκτη κρίνεται απαραίτητη.

Πίνακας 22. Αποτελέσματα μετάλλων και μεταλλοειδών

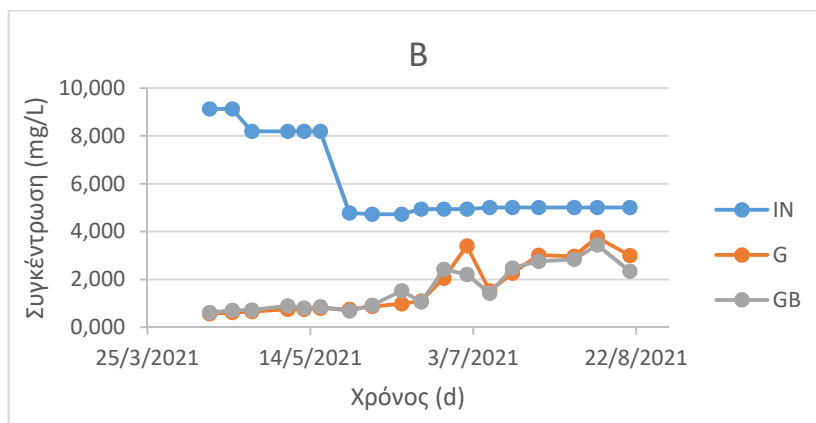
Παράμετρος	Εισροή			G			GB		
	Μέση τιμή (mg/L)	Τυπική απόκλιση	Εύρος τιμών (mg/L)	Μέση τιμή (mg/L)	Τυπική απόκλιση	Εύρος τιμών (mg/L)	Μέση τιμή (mg/L)	Τυπική απόκλιση	Εύρος τιμών (mg/L)
B	2,04	0,66	1,57 - 3,04	1,66	1,12	0,56 - 3,76	1,59	0,92	0,61 - 3,44
Mg	37,13	13,29	25,11 - 57,33	56,67	38,62	18,7 - 119,5	56,42	34,73	19,3 - 127,5
K	662,65	486,85	271,79 - 1379,33	582,51	241,66	249,5 - 1010,3	566,44	217,08	267,3 - 977,1
Ca	458,00	207,96	173,0 - 641,31	340,12	191,55	126,4 - 786,8	337,27	184,76	136,7 - 646,8
Cr	0,19	0,10	0,11 - 0,32	0,04	0,02	0,02 - 0,07	0,04	0,01	0,02 - 0,06
Mn	0,08	0,05	0,02 - 0,15	0,13	0,10	0,0 - 0,34	0,13	0,09	0,02 - 0,29
Fe	2,18	2,94	0,63 - 8,13	0,95	1,68	0,12 - 6,21	0,60	0,52	0,2 - 2,26
Co	0,03	0,01	0,03 - 0,04	0,02	0,01	0,01 - 0,04	0,02	0,01	0,01 - 0,04
Ni	0,17	0,01	0,17 - 0,18	0,03	0,01	0,01 - 0,06	0,02	0,01	0,01 - 0,04
Cu	0,52	0,47	0,19 - 0,85	0,03	0,01	0,0 - 0,05	0,03	0,02	0,0 - 0,05
Zn	0,70	0,63	0,15 - 1,61	0,55	0,36	0,01 - 1,22	0,37	0,20	0,1 - 0,71
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo	0,11	0,08	0,06 - 0,20	0,63	2,34	0,01 - 9,07	0,05	0,10	0,0 - 0,36
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hg	0,02	0,01	0,01 - 0,04	0,03	0,04	0,0 - 0,1	0,03	0,04	0,0 - 0,11
Pb	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στο διαστάλαγμα που εφαρμόστηκε στις κλίνες εντοπίστηκαν στα στοιχεία B, Mg, K, Ca, Cu, Fe και Zn με μέσες τιμές 2,04mg/L, 37,13mg/L, 662,65mg/L, 458,00mg/L, 2,18mg/L, 0,52mg/L και 0,70mg/L ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία εμφανίζουν χαμηλές έως και μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των εκροών, παρουσιάζουν κατά πλειοψηφία σημαντική μείωση με τα στοιχεία B, Mg, K, Ca, Cr, Fe και Zn να λαμβάνουν τις μέγιστες μέσες τιμές τους στην κλίνη G 1,66mg/L, 56,67mg/L, 582,51mg/L, 340,12mg/L, 0,04mg/L, 0,95mg/L και 0,55mg/L αντίστοιχα. Εν αντιθέσει, στην κλίνη GB οι συγκεντρώσεις των παραπάνω στοιχείων έλαβαν μικρότερες τιμές συγκεντρώσεων 1,59mg/L, 56,42mg/L, 566,44mg/L, 337,27mg/L, 0,04mg/L, 0,60mg/L και 0,37mg/L παρουσιάζοντας έτσι την κλίνη GB ως πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση μετάλλων και μεταλλοειδών συγκριτικά με την κλίνη G.

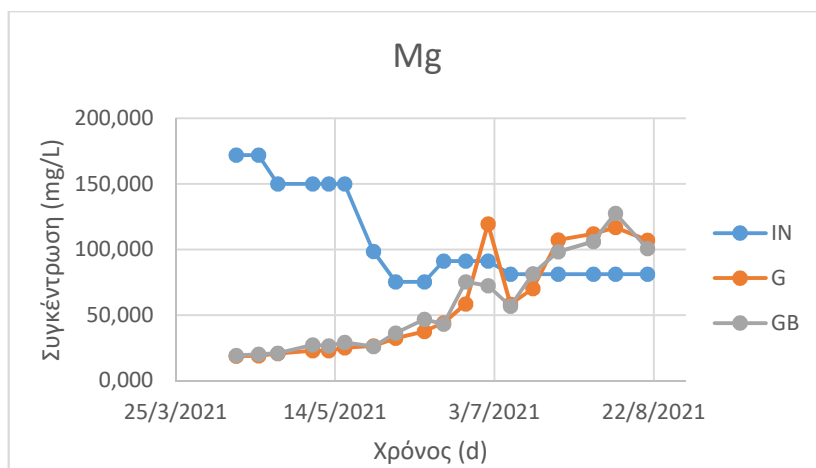
Πίνακας 23. Αποδόσεις απομάκρυνσης μετάλλων και μεταλλοειδών

Παράμετρος	Απομάκρυνση (%)	
	G	GB
B	18,8	21,8
Mg	-52,6	-51,9
K	12,1	14,5
Ca	25,7	26,4
Cr	78,5	79,8
Mn	-58,2	-65,7
Fe	56,5	72,6
Co	19,4	26,0
Ni	85,0	88,1
Cu	94,4	95,0
Zn	21,7	46,7
Mo	42,8	50,4
Hg	-71,1	-40,3

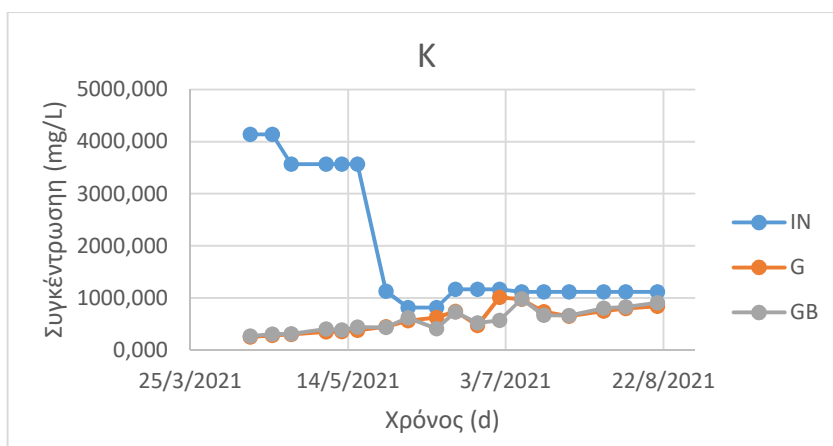
Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, τα περισσότερα από τα στοιχεία που μετρήθηκαν εμφανίζουν σημαντική μείωση άνω του 12,1% για την κλίνη G και άνω του 14,5% για την κλίνη GB. Οι μέγιστες απομακρύνσεις του συστήματος επιτεύχθηκαν στα στοιχεία Ni και Cu με ποσοστά άνω του 85% και στις δύο κλίνες. Κάποια στοιχεία όπως τα Mg, Mn και Hg εμφάνισαν αρνητικό πρόσημο στις απομακρύνσεις τους γεγονός που δηλώνει την αύξηση των συγκεντρώσεων τους στις δύο κλίνες κατά την διάρκεια του πειράματος. Αυτή η συμπεριφορά στις συγκεκριμένες τιμές πιθανώς να οφείλεται στην συσσώρευση των στοιχείων εντός του συστήματος.



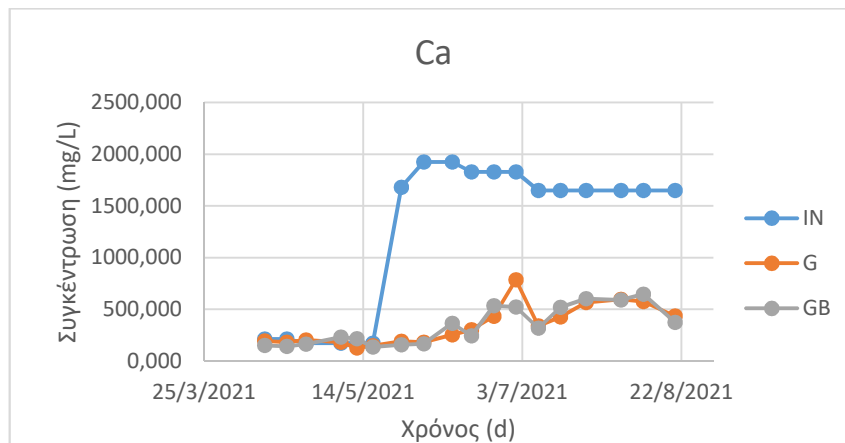
Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση B(mg/L) εισροής και εκροών



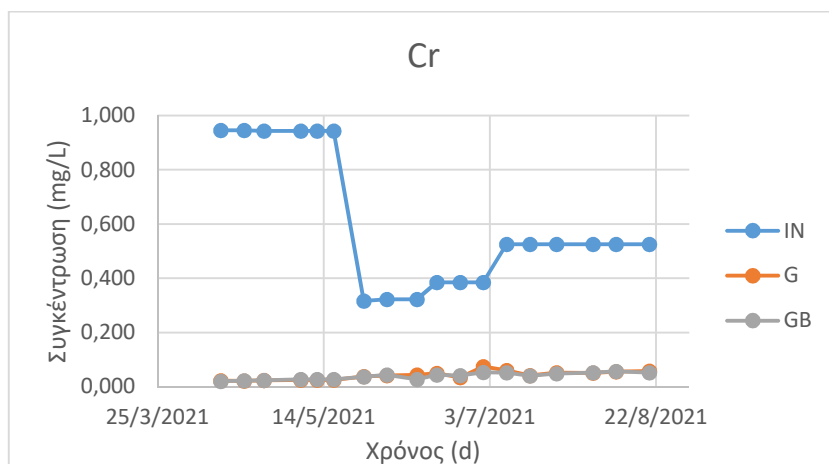
Διάγραμμα 15. Συγκέντρωση Mg(mg/L) εισροής και εκροών



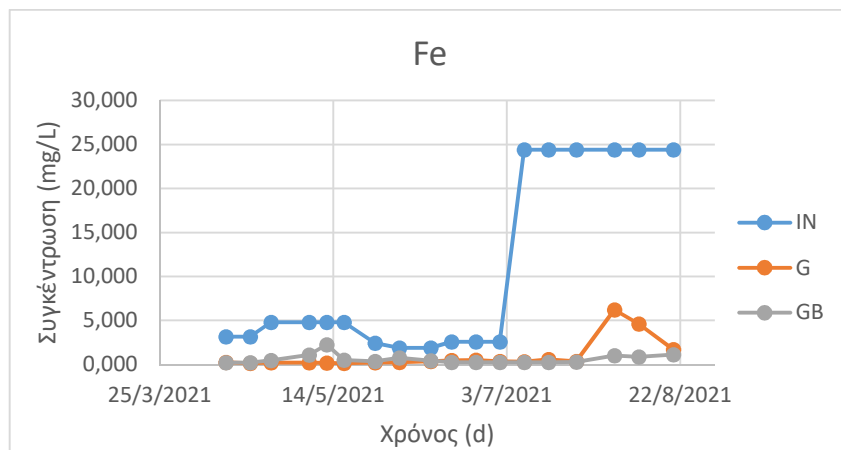
Διάγραμμα 16. Συγκέντρωση K(mg/L) εισροής και εκροών



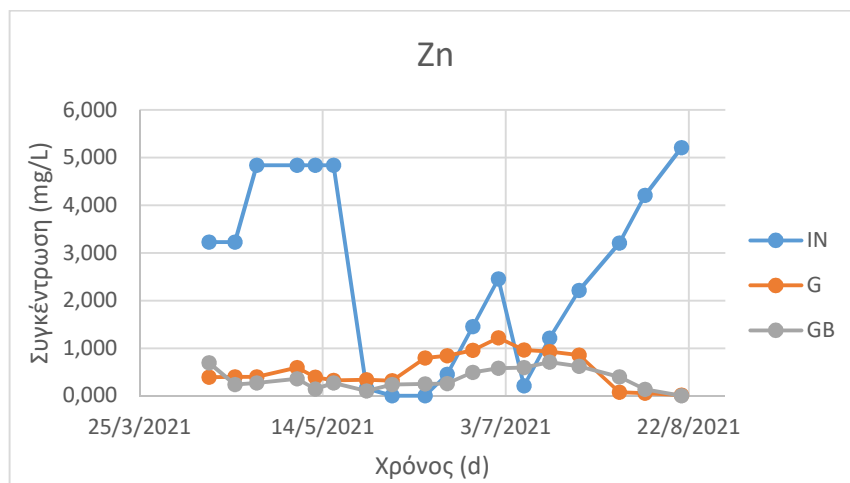
Διάγραμμα 17. Συγκέντρωση Ca(mg/L) εισροής και εκροών



Διάγραμμα 18. Συγκέντρωση Cr(mg/L) εισροής και εκροών



Διάγραμμα 19. Συγκέντρωση Fe(mg/L) εισροής και εκροών



Διάγραμμα 20. Συγκέντρωση Zn(mg/L) εισροής και εκροών

Τα μέταλλα έχουν την ικανότητα να κατακρατούνται στο υπόστρωμα ή να αποθηκεύονται στα ιζήματα του τεχνητού υδροβιότοπου. Το pH που μετρήθηκε τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο των κλινών ήταν σχετικά ουδέτερο συνεπώς η προσρόφηση των μετάλλων, η συμμετοχή τους σε χημικούς σχηματισμούς και η ανταλλαγή των ιόντων στο υπόστρωμα ευνοείται. (Αγιουτάντη, 2018) Σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης μετάλλων είναι αυτός της προσρόφησης όπου σχετίζεται άμεσα με το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό της κλίνης. Στο πείραμα αυτό έχει επιλεγεί το χαλίκι όπου θεωρείται ότι έχει μικρότερη ικανότητα προσρόφησης από άλλα υλικά (άμμος, χώμα). Συνεπώς, εάν πράγματι είχε προσροφηθεί ποσότητα μετάλλων από το χαλίκι θα έπρεπε να ήταν σχετικά μικρή.

Η διαφορά που παρουσιάζεται στα ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων μεταξύ της κλίνης G και GB έγκνυται στην ύπαρξη του βιοεξανθρακώματος. Το βιοεξανθράκωμα συντελεί στην αποτελεσματική προσρόφηση των μετάλλων του διασταλάγματος και κυρίως των As, Cr, Pb, Cu, Ni και Cd. (Ρεγκούζας, 2017) Ακόμη, μέταλλα αναμένεται να έχουν προσροφηθεί μέσω της φυτοαπορρόφησης και της ριζοδιήθησης από τα καλάμια *Phragmites australis*. Τέλος, η απομάκρυνση των μετάλλων από το λύμα του διασταλάγματος, δεχόμαστε πως είναι απόρροια συνδιασμού και αλληλεπίδρασης των μηχανισμών απομάκρυνσης μη έχοντας λεπτομερή γνώση για όλες τις δράσεις των μηχανισμών αυτών.

Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί, απαιτούν μικρές ποσότητες μετάλλων όπως As, Cd, Cr, Pb, Hg για την ανάπτυξή τους. Τα ίδια στοιχεία όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικοί ρύποι και αποτελούν κίνδυνο για την δημόσια υγεία. Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας με σημαντικούς ρύπους και τις επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία.

Πίνακας 24. Ρύποι προτεραιότητας και η επίπτωσή τους, σύμφωνα με τους (Metcalf & Eddy, 2006)

Στοιχείο	Επιπτώσεις
Cr	Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου δημιουργούν καρκινογένεση. Επίσης είναι διαβρωτικές. Σε μακροχρόνια βάση δημιουργεί δερματικές παθήσεις και βλάβες των νεφρών.
As	Καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο. Σε μακροχρόνια βάση μπορεί να προκαλέσει κάματο ή απώλεια ενέργειας
Cd	Εύφλεκτο σε μορφή σκόνης. Τοξικό κατά την εισπνοής σκόνης ή καπνού. Καρκινογόνο. Τα διαλυτά συστατικά του καδμίου είναι εξαιρετικά τοξικά. Σε μακροχρόνια βάση δημιουργεί βλάβες σε ζωτικά όργανα του ανθρώπου
Pb	Τοξικό κατά την εισπνοή καπνού ή ατμών. Σε μακροχρόνια βάση προκαλεί βλάβες στον εγκέφαλο και στους νεφρούς. Γενετικές δυσμορφίες

Πίνακας 25. Τυπικές οριακές τιμές τοξικών συστατικών δευτεροβάθμιων εκροών (Metcalf & Eddy, 2006)

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/L)
Χρώμιο (Cr)	0,011
Αρσενικό (As)	0,002
Κάδμιο (Cd)	0,0011
Υδράργυρος (Hg)	0,0021

Σε γενικά πλαίσια, η απόδοση των κλινών του τεχνητού υδροβιότοπου στην απομάκρυνση μετάλλων θεωρείται ικανοποιητική πετυχαίνοντας ποσοστά απομάκρυνσης άνω 78,5% στους ρύπους υψηλής συγκέντρωσης. Όσον αφορά τους ρύπους προτεραιότητας για την δημόσια υγεία η συγκέντρωση του Cd βρέθηκε να ικανοποιεί τα επιτρεπτά όρια ($0,04 < 0,011 \text{ mg/L}$) ενώ, η συγκέντρωση του Hg ξεπέρασε την απαιτούμενη τιμή ($0,03 > 0,0021 \text{ mg/L}$). Τέλος, τόσο το Cd όσο και το As τηρούν τα επιτρεπτά όρια κατέχοντας μηδαμινές τιμές συγκεντρώσεων που βρίσκονται κάτω από τα ανιχνεύσιμα όρια.

5. Συμπεράσματα και προτάσεις

5.1. Συμπεράσματα

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα τόσο για τη λειτουργία όσο και για την βελτιστοποίηση των συστημάτων των τεχνητών υδροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής.

- Οι αναερόβιες συνθήκες που επικρατούν στους τεχνητούς υδροβιότοπους οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής προσφέρουν τις ιδανικές συνθήκες για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων στην διεργασία της απονιτροποίησης και άρα στην απομάκρυνση του νιτρικού αζώτου από το σύστημα του τεχνητού υδροβιότοπου.
- Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος διαπιστώνεται ότι αυξάνει την απόδοση του τεχνητού υδροβιότοπου, καθώς η παρουσία του συμβάλλει σημαντικά στην απομάκρυνση ρύπων (πχ. άζωτο). Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι η χρήση βιοεξανθρακώματος απομακρύνει κατά 15,2% επιπλέον το NO_3^- -N, 4,1% περισσότερο NO_2^- -N και 5,3% το NH_4^+ -N. Τα αποτελέσματα αυτά μοιάζουν λογικά καθώς το βιοεξανθράκωμα επιταχύνει τη διεργασία της απονιτροποίησης ενώ επιπρόσθετα αυξάνει τη φυτική βιομάζα εντός του υδροβιότοπου και αποτελεί ελκυστική περιοχή για ανάπτυξη μικροβιακού βιοφίλμ.
- Η προσθήκη μεθανόλης ενισχύει αρκετά τη διαδικασία της απονιτροποίησης, παρέχοντας μια επιπλέον πηγή άνθρακα στο σύστημα του υδροβιότοπου ενώ δεν εντοπίζεται κάποια παρεμποδιστική δράση ή αρνητική επίπτωση της χρήσης της στο σύστημα του υδροβιότοπου. Χαρακτηριστικά η μεθανόλη αυξάνει την απόδοση απομάκρυνσης NO_3^- -N κατά 16,8% στη μονάδα G και κατά 6,8% στην μονάδα GB.
- Η χρήση χαλικιού ως πληρωτικό υλικό των τεχνητών υδροβιότοπων συνέβαλλε αποτελεσματικά στην υποστήριξη της βλάστησης, την δημιουργία του βιοφίλμ αλλά και στην αφαίρεση μετάλλων και μεταλλοειδών.
- Η εξατμισοδιαπνοή αποτελεί κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης νερού από τον τεχνητό υδροβιότοπο. Η απομάκρυνση όγκου και οι ανάγκες της φυτικής βιομάζας για νερό διαπιστώνεται ότι επηρεάζονται από την ύπαρξη βιοεξανθρακώματος στο σύστημα. Επιπλέον, οι απώλειες νερού σχετίζονται με τον όγκο που εισέρχεται στη μονάδα, με τη θερμοκρασία, με τη βροχόπτωση και με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας.
- Η θερμοκρασία και το κλίμα της περιοχής ευνοούν τις διαδικασίες απομάκρυνσης ρύπων και οδηγούν σε υψηλότερες αποδόσεις. Αυτό επιτυγχάνεται ιδανικά τέλος άνοιξης με αρχές καλοκαιριού, όπου επικρατούν και υψηλές θερμοκρασίες. Κύρια συμβολή της θερμοκρασίας εντοπίζεται στην απομάκρυνση όλων των μορφών αζώτου (νιτρικό άζωτο, νιτρώδες άζωτο, αμμωνιακό άζωτο) από το σύστημα. Σε αυτές τις διεργασίες συμβάλλουν επίσης και πολλοί μικροοργανισμοί, οι οποίοι δρουν βέλτιστα σε θερμοκρασίες άνω των 15°C.
- Η απομάκρυνση της οργανικής ύλης (BOD_5 και COD) καθορίζεται σημαντικά από τη δράση αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών, ενώ λιγότερο σημαντική κρίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην αφαίρεση της από το σύστημα του υδροβιότοπου. Η έκταση της αποικοδόμησης και της μετατροπής οργανικής ύλης καθορίζεται επίσης και από την παροχή οξυγόνου, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από τη μέθοδο λειτουργίας, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής και το είδος του εδαφικού υλικού. Προσθήκη βιοεξανθρακώματος ευνοεί τις συνθήκες για ανάπτυξη αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών, υπεύθυνων για την απομάκρυνση του οργανικής ύλης.

- Τέλος, τα τυπικά νομοθετικά όρια εκροών διαπιστώνεται ότι ικανοποιούνται για τα περισσότερα στοιχεία ως προς τη συγκέντρωση των μετάλλων και μεταλλοειδών.

Έχοντας υπόψη τη χρησιμότητα των τεχνητών υγροβιότοπων, ως μία φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία, στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων έγινε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης ορισμένων παραμέτρων με σκοπό την αύξηση της απόδοσής τους αναφορικά με την απομάκρυνση ρύπων, ενισχύοντας έτσι το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας, με ταυτόχρονη τη μείωση της χωρικής έκτασης του υγροβιότοπου αλλά και τη μείωση του επενδυτικού κόστους. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν συμπεραίνεται ότι το παρόν πείραμα επιφέρει αξιόλογα αποτελέσματα και μπορεί να ενταχθεί ως σύστημα φυσικού καθαρισμού λυμάτων, ή ως ένα σύστημα επιπλέον καθαρισμού στα ήδη αξιοποιήσιμα συστήματα της μονάδας του ΧΥΤΑ Χανίων. Ωστόσο, πάντα θα υπάρχει περιθώριο βελτίωσης της διαδικασίας.

5.2. Προτάσεις

Παρακάτω παρουσιάζονται πιθανές μετατροπές του συστήματος και προτάσεις που προέκυψαν κατά το διάστημα τριβής με την παρούσα διπλωματική εργασία που έχουν ως στόχο την βελτιστοποίηση των παραμέτρων των τεχνητών υγροβιότοπων.

- Προσθήκη εναλλακτικών πηγών βιοαποδομήσιμου άνθρακα στο σύστημα αντί της μεθανόλης, ιδανικά αξιοπιώντας τις ιδιότητες άλλων λυμάτων πλούσιων σε πηγή άνθρακα όπως αστικά ή βιομηχανικά, ή δευτερευόντος άλλες ενώσεις όπως φρουκτόζη, γλυκόζη, μείγματα αμύλου κ.α. και εύρεση της βέλτιστης δοσολογίας στο σύστημα
- Ενίσχυση της φυτικής βιομάζας της κλίνης και με άλλα είδη βλάστησης εκτός του *Phragmites australis* όπως *Typha latifolia*, *Chrysopogon zizanioides*, *Canna indica*, *Cyperus involucratus* κ.α. Με τον κατάλληλο συνδιασμό των ειδών φυτικής βλάστησης στην ίδια κλίνη, πιθανώς να επιτευχθούν υψηλότερες αποδόσεις συνδιάζοντας τις ιδιότητες του κάθε είδους.
- Δημιουργία υβριδικού συστήματος τεχνητών υγροβιότοπων, δηλαδή συνδιασμό διαφορετικών ειδών τεχνητών υγροβιότοπων για βέλτιστο αποτέλεσμα, αφού τα μειονεκτήματα του ενός συστήματος καλύπτονται από τα πλεονεκτήματα του άλλου.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αγγελάκης Α. Ν. και Τσομπάνογλου Γ. (1995). Υγρά Απόβλητα: Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και Ανάκτηση, Επεξεργασία και Διάθεση Εκρών. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Κρήτη
- Αγιουτάντη Ροζαλία, “ Μελέτη αποτελεσματικότητας τεχνητού υδροβιότοπου με αλόφυτα για την απομάκρυνση Cd, Ni και Zn από αστικά λύματα”, Διπλωματική Εργασία για το προπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, (Χανιά 2018).
ΑΓΡΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ”, Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2015
- Ακράτος Σ. Χρήστος, -«ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ», διδακτορική διατριβή για το πρόγραμμα σπουδών του τμήματος Χημείας της σχολής θετικών επιστημών του Αριστοτέλειου πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
- Βαρκάς Αργύριος, -«Κατασκευή και λειτουργία συστημάτων τεχνητών υδροβιότοπων κατακόρυφης ροής πιλοτικής κλίμακας για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων», μεταπτυχιακή διατριβή για το πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών του τμήματος περιβάλλοντος του πανεπιστημίου Αιγαίου, (Μυτιλήνη 2007).
- Βιδάλη Ελένη, Μεταπτυχιακή Διατριβή “Ποιοτική και ποσοτική εκτίμηση των στραγγισμάτων από τα απορρίματα του ΧΥΤΑ Άνω Λιοσίων”, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 2011
- Γιαννής Απόστολος, Σημειώσεις Μαθήματος “Αστικά Στερεά Απόβλητα”, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά 2020
Επεξεργασίας Λυμάτων», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εκδόσεις Δημοκριτείου
- Ζουραράκη, Ε., -«Σχεδιασμός και Λειτουργία Τεχνητών Υδροβιότοπων
- Κουλούδης Ιορδάνης, Ερευνητική Εργασία “ΧΥΤΑ. Η ελληνική και διεθνής πρακτική”, Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας και Ανάπτυξης Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Βέροια 2012
Πανεπιστημίου Θράκης, (Θράκη 2002).
- Παπασταύρου Χρυστάλλα, 2007, ‘Χαρακτηρισμός και Επεξεργασία Στραγγισμάτων του ΧΥΤΑ Χανίων’, Διπλωματική Εργασία, σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Προχασκά Χαρίκλεια Α. « ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ
- Ρεγκούζας Παναγιώτης, “ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΚΛΑΣΜΑ ΤΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΓΙΑ
- Ρεγκούζας Παναγιώτης, “ Προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη”, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2017
- Σιούτη Π. Γλυκερία, “Εγχειρίδιο Δικαίου Περιβάλλοντος”, Γ’ Έκδοση, Εκδόσεις Σακκούλα, (2018)
- Στεφανάκης Αλέξανδρος, 2011 ‘ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΓΡΟΒΙΟΤΟΠΩΝ ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗΣ ΡΟΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΛΑΣΠΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ’, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη.
- Στούπας Χριστόφορος, Διπλωματική Εργασία “Επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ με βιολογικές και χημικές μεθόδους: Μελέτη περίπτωσης ΧΥΤΑ Μαυροράχης”, Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου, Πάτρα 2020

- Σωτηροπούλου, Α., 2010. Συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, Πτυχιακή εργασία, Α.Τ.Ε.Ι. Δυτ. Μακεδονίας, Κοζάνη. ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΓΡΟΒΙΟΤΟΠΩΝ ΥΠΟΓΕΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ», διδακτορική διατριβή για το πρόγραμμα σπουδών του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης, (Ξάνθη 2006).
- Τσιχριντζής, Β.Α., -«Οικολογική Μηχανική και Τεχνολογία ,Τόμος Ι (Διαχείριση Απορροής, Ρύπων και Φερτών) και Τόμος ΙΙ (Φυσικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Αποβλήτων - Πρόληψη Ρύπανσης)», Εκδόσεις Δημοκριτείου Πανεπιστημίου Θράκης, (Θράκη 2000).
- Φάττα, Δ. (2005) Διαχείριση στερεών και επικίνδυνων αποβλήτων. Εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος. Πανεπιστήμιο Κύπρου.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Abedi, T., & Mojiri, A. (2019). Constructed wetland modified by biochar/zeolite addition for enhanced wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100472.
- Akrotos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2007). Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological engineering*, 29(2), 173-191.
- Akrotos, C. S., Papaspyros, J. N., & Tsihrintzis, V. A. (2009). Total nitrogen and ammonia removal prediction in horizontal subsurface flow constructed wetlands: use of artificial neural networks and development of a design equation. *Bioresource technology*, 100(2), 586-596.
- and Municipal Wastes», Noyes Publications, Park Ridge, (1984).
- Ansola G., Gonzalez J. M., Cortijo R. and De Luis, E. (2003). Experimental and full scale pilot plant constructed wetlands for municipal wastewaters treatment. *Ecol. Eng.*, 21, 43-52.
- Artiola, J. F., Rasmussen, C., & Freitas, R. (2012). Effects of a biochar-amended alkaline soil on the growth of romaine lettuce and bermudagrass. *Soil Science*, 177(9), 561-570.
- Bakhshoodeh, R., Alavi, N., Oldham, C., Santos, R. M., Babaei, A. A., Vymazal, J., & Paydary, P. (2020). Constructed wetlands for landfill leachate treatment: A review. *Ecological Engineering*, 146, 105725.
- Bassi, N., Kumar, M.D., Sharma, A., Pardha-Saradhi, P., 2014. Status of wetlands in India: A review of extent, ecosystem benefits, threats and management strategies, *Journal of Hydrology: Regional Studies*, Volume 2, Pages 1-19.
- Biederman, L. A., & Harpole, W. S. (2013). Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB bioenergy*, 5(2), 202-214.
- Billore, S. K., Singh, N., Sharma, J. K., Dass, P., & Nelson, R. M. (1999). Horizontal subsurface flow gravel bed constructed wetland with *Phragmites karka* in central India. *Water Science and Technology*, 40(3), 163-171.
- Borin M., Bonaiti G., Santamaria G. and Giardini L. (2001). A constructed surface flow wetland for treating agricultural wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 44 (11-12), 523-530.
- Bragato, C., Schiavon, M., Polese, R., Ertani, A., Pittarello, M., & Malagoli, M. (2009). Seasonal variations of Cu, Zn, Ni and Cr concentration in *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex steudel in a constructed wetland of North Italy. *Desalination*, 246(1-3), 35-44.
- Carter, V., 1996. Technical aspects of wetlands-Wetland Hydrology, Water Quality and Associated Functions, United States Geological Survey, Water Supply Paper 2425.

- Chen, J., Deng, S., Jia, W., Li, X., & Chang, J. (2021). Removal of multiple heavy metals from mining-impacted water by biochar-filled constructed wetlands: Adsorption and biotic removal routes. *Bioresource Technology*, 331, 125061.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., ... & Heron, G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied geochemistry*, 16(7-8), 659-718.
- Dan, A., Oka, M., Fujii, Y., Soda, S., Ishigaki, T., Machimura, T., & Ike, M. (2017). Removal of heavy metals from synthetic landfill leachate in lab-scale vertical flow constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 584, 742-750.
- E. W. Bruun, 2011. Application of fast pyrolysis biochar to a loamy soil- Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration. *Biomass Bioenergy* 35, p: 1182-1189
- Environmental Protection Agency (EPA), 2015. A handbook of constructed wetlands, Volume 1.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2018. How do wetlands function and why are they valuable.
- Gao, J., Oloibiri, V., Chys, M., Audenaert, W., Decostere, B., He, Y., Van Langenhove, H., Demeestere, K., Van Hulle, S.W.H., 2015. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 14 (1), 93–122
- García-Ávila, F. (2020). Treatment of municipal wastewater by vertical subsurface flow constructed wetland: Data collection on removal efficiency using *Phragmites Australis* and *Cyperus Papyrus*. *Data in brief*, 30, 105584.
- Griffin P. and Pamplin C. (1998). The advantages of a constructed reed bed based strategy for small sewage treatment works. *Wat. Sci. Tech.*, **38** (3), 143-150.
- Haberl R., Perferler R. and Mayer H. (1995). Constructed wetlands in Europe. *Wat. Sci. Tech.*, 32 (3), 305- 315.
- Hammer, D.A., «Designing constructed wetlands systems to treat agricultural
- Heal K. V. and Salt C. A. (1999). Treatment of acid metal rich drainage from reclaimed ironstone mine spoil. *Wat. Sci. Tech.*, 39 (12), 141-148
- Jeffery, S., Verheijen, F. G., Van Der Velde, M., & Bastos, A. C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, ecosystems & environment*, 144(1), 175-187.
- Kadlec R. and Knight R., 1996, *Treatment Wetlands*, CRC Press.
- Kaldec R. (2000). The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecol. Eng.*, 15, 105-119
- Kaldec R., Burgoon P. S., and Henderson M. E. (1997). Integrated natural systems for treating potato processing wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (5), 263-270.
- Kantawanichkul S., Somprasert S., Aekasin U. and Shutes R. (2003). Treatment of agricultural wastewater in two experimental combines constructed wetland systems in tropical climate. *Wat. Sci. Tech.*, 48 (5), 199-205
- Kusch P., Wiebner A., Kappelmeyer U., Weibbrodt E., Kastner M. and Stottmeister U., 2003, Annual cycle of nitrogen removal by a pilot-scale subsurface horizontal flow in a constructed wetland under moderate climate, *Water Research*, 37: 4236-4242
- Lehmann, J. & Joseph, S. (2009). *Biochar for Environmental Management: An Introduction*. Biochar for Environmental Management-Science and Technology, UK, Earthscan.

- Liang, J. F., Li, Q. W., Gao, J. Q., Feng, J. G., Zhang, X. Y., Wu, Y. Q., & Yu, F. H. (2021). Biochar rhizosphere addition promoted *Phragmites australis* growth and changed soil properties in the Yellow River Delta. *Science of The Total Environment*, 761, 143291.
- Liu, X., Zhang, Y., Li, X., Fu, C., Shi, T., & Yan, P. (2018). Effects of influent nitrogen loads on nitrogen and COD removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands during different growth periods of *Phragmites australis*. *Science of the Total Environment*, 635, 1360-1366.
- Lo, I. M. C. (1996). Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environment International*, 22(4), 433-442.
- Mays P. A. and Edwards G. S. (2001). Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Ecol. Eng.*, 16, 487–500
- Merlin G., Pajean J. L. and Lissolo T. (2002). Performance of constructed wetlands for municipal wastewater treatment in rural mountainous area. *Hydrobiologia*, 469, 87-98.
- Metcalf & Eddy, Inc. 2006. Μηχανική υγρών αποβλήτων, Επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση, 4η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, ISBN 960-418-108-4.
- Metcalf-Eddy, 1991. «Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse», McGraw-Hill, N. York, 3rd Ed.
- Mulkeen, C. J., Williams, C. D., Gormally, M. J., & Healy, M. G. (2017). Seasonal patterns of metals and nutrients in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel in a constructed wetland in the west of Ireland. *Ecological Engineering*, 107, 192-197.
- nonpoint source pollution», *Ecological Engineering*, Vol. 1, (1989).
- Peverly, J. H., Surface, J. M., & Wang, T. (1995). Growth and trace metal absorption by *Phragmites australis* in wetlands constructed for landfill leachate treatment. *Ecological Engineering*, 5(1), 21-35.
- Purtschert, I., Siegrist, H., & Gujer, W. (1996). Enhanced denitrification with methanol at WWTP Zürich-Werdhölzli. *Water science and technology*, 33(12), 117-126.
- Qasaimeh, A., Alsharie, H., Masoud, T., 2015. A review on constructed wetlands components and heavy metal removal from wastewater.
- Radlein D. J. K. Piskorz and P. Majerski 1996. Method of producing slow release nitrogenous organic fertilizer from biomass. *Journal of Environmental Quality*
- Reed S., Middlebrooks E. and Crites R., 1995, *Natural Systems for Waste Management and Treatment*, McGraw Hill
- Reed S.C., and Crites R.W., -«Handbook of Land Treatment Systems for Industrial
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., (2008). Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150 (3), 468–493
- Saeed, T., Miah, M. J., Majed, N., Alam, M. K., & Khan, T. (2021). Effect of effluent recirculation on nutrients and organics removal performance of hybrid constructed wetlands: Landfill leachate treatment. *Journal of Cleaner Production*, 282 doi:10.1016/j.jclepro.2020.125427
- Scholes L., Shutes R. B. E., Revitt D. M., Forshaw M. and Purchase D. (1998). The treatment of metals in urban runoff by constructed wetlands. *The Science of the Total Env.*, 214, 211- 219.
- Scholz M. and Xu J. (2002). Performance comparison of experimental constructed wetlands with different filter media and macrophytes treating industrial wastewater contaminated with lead and copper. *Bioresource Tech.*, 83, 71–79.

- Sheoran, A.S. and Sheoran, V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review.
- Singh, R., Babu, J. N., Kumar, R., Srivastava, P., Singh, P., & Raghubanshi, A. S. (2015). Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: an ecological perspective. *Ecological Engineering*, 77, 324-347.
- Somes N. L. G., Fabian J. and Wong T. H. F. (2000). Tracking pollutant detention in constructed stormwater wetlands. *Urban Water*, 2, 29-37.
- Stefanakis, A., Akratos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2014). Vertical flow constructed wetlands: eco-engineering systems for wastewater and sludge treatment, first ed. Elsevier Publishing, Amsterdam, The Netherlands.
- Stefanakis, A.I., 2020. Constructed Wetlands for Sustainable Wastewater Treatment in Hot and Arid Climates: Opportunities, Challenges and Case Studies in the Middle East. *Water* 12 (6), 1665
- Stefanakis, A.I., Prigent, S., Breuer, R., 2018. Integrated produced water management in a desert oilfield using wetland technology and innovative reuse practices, in: Stefanakis, A.I. (ed.), *Constructed Wetlands for industrial wastewater treatment*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, pp. 25-42.
- Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Stauffer B., Spuhler D., 2018. Vertical Flow Constructed Wetland, *Compendium of Sanitation Systems and Technologies*. 2nd Revised Edition
- Torres Gil, L. K., Saba, M., & Eljaiek-Urzola, M. (2020). Horizontal subsurface-flow-constructed wetlands with tropical vegetation for the treatment of landfill leachate: Case study in cartagena, colombia. *Journal of Environmental Engineering (United States)*, 146(10) doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001798
- Tunçsiper, B. (2020). Nitrogen removal in an aerobic gravel filtration-sedimentation pond-constructed wetland-overland flow system treating polluted stream waters: Effects of operation parameters. *Science of The Total Environment*, 746, 140577.
- Vymazal J., 1999, Nitrogen removal in constructed wetlands with horizontal subsurface flow – can we determine the key process? In: Vymazal J. (Ed.), *Nutrient Cycling and Retention in Natural and Constructed Wetlands*, Backhuys Publishers, Leiden, pp.1 – 17
- Vymazal, J., & Březinová, 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. and Hurl S. (2002). The reduction of heavy metals in a stormwater wetland *Ecol. Eng.*, 18, 407–414.
- Wang, K., Li, L., Tan, F., Wu, D., (2018), Treatment of landfill leachate using activated sludge technology: A review. *Archea* 2018, 10–20
- Witthayaphirom, C., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Ogata, Y., Ebie, Y., & Ishigaki, T. (2020). Long-term removals of organic micro-pollutants in reactive media of horizontal subsurface flow constructed wetland treating landfill leachate. *Bioresource Technology*, 312, 123611.
- Yang L., Chang H.T. and Huang M.N.L., 2001, Nutrient removal in gravel and soil based wetland microcosms with and without vegetation, *Ecological Engineering*, 18: 91-105.
- Yang, C., Fu, T., Wang, H., Chen, R., Wang, B., He, T., Pi, Y., Zhou, J., Liang, T., & Chen, M. (2021). Removal of organic pollutants by effluent recirculation constructed wetlands system treating landfill leachate. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101843.

- Zhou, X., Jia, L., Liang, C., Feng, L., Wang, R., & Wu, H. (2018). Simultaneous enhancement of nitrogen removal and nitrous oxide reduction by a saturated biochar-based intermittent aeration vertical flow constructed wetland: effects of influent strength. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1842-1850.
- Zhou, X., Liang, C., Jia, L., Feng, L., Wang, R., & Wu, H. (2018). An innovative biochar-amended substrate vertical flow constructed wetland for low C/N wastewater treatment: impact of influent strengths. *Bioresource technology*, 247, 844-850.

Διαδικτυακοί ιστότοποι

- Biocharproject.org
- intechOpen.com
- Invasive.org
- lancasterfarming.com
- lizzieharper.co.uk
- Patlis.com
- Putroleum.com
- Usda.gov
- www.cabi.org
- www.dedisa.gr
- www.ingmaurogallo.com
- www.qmul.ac.uk
- www.thesourcemagazine.org

