



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

Διπλωματική εργασία

**«Βιοαποδόμηση οργανικών ρύπων σε
πιλοτικές μονάδες τεχνητών υγροβιοτόπων»**

**«Biodegradation of organic pollutants in pilot-
scale constructed wetlands»**

Βαμβακιά Μαρία

AM: 2017050069

Χανιά, 2023

Τριμελής Επιτροπή:

Α. Στεφανάκης (Επικ. Καθηγητής, Επιβλέπων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος)

Α. Βλυσίδης (Επικ. Καθηγητής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών)

Ε. Συρανίδου (Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος)

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.

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Στεφανάκη Αλέξανδρο, επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για το χρόνο που αφιέρωσε για την ανάγνωση και αξιολόγηση της. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Συρανίδου Ευδοκία μέλος της τριμελούς επιτροπής για την πολύτιμη βοήθεια της και τις γνώσεις που μου μετέδωσε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Βλυσίδα Ανέστη, μέλος της τριμελούς επιτροπής για την καθοδήγηση και την βοήθεια που προσέφερε ώστε να έρθει εις πέρας η παρούσα διπλωματική και για τον χρόνο που αφιέρωσε για την ανάγνωση και αξιολόγηση της. Θα ήταν παράλειψη μου να μην ευχαριστήσω τον κ. Καλογεράκη για την ανάθεση του θέματος, καθώς και για την άποψη συνεργασία κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Πετρούλα Σερίδου για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε καθώς και την συνεχή καθοδήγηση κατά την πραγματοποίηση της εργασίας και την άποψη συνεργασία.

Ευχαριστώ ακόμα, όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης που ήταν εκεί για να μου λύσουν οποιαδήποτε απορία είχα.

Τέλος ένα τεράστιο τελευταίο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και τους φίλους μου που στάθηκαν δίπλα μου προσφέροντας συμπαράσταση και υπομονή τους σε όλες τις δύσκολες και πιεστικές στιγμές στα χρόνια φοίτησης μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Συντομογραφίες

TSS	Total Suspended Solids	Ολικά αιωρούμενα στερεά
COD	Chemical Oxygen Demand	Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
T-N	Total Nitrogen	Ολικό Άζωτο
TP	Total Phosphorus	Ολικός Φώσφορος
NO₃-N	Nitrate	Νιτρικό άλας
HRT	Hydraulic Retention Time	Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής
DO	Dissolved Oxygen	Διαλυμένο Οξυγόνο
ORP	Oxidation Reduction Potential	Οξειδοαναγωγικό δυναμικό
EC	Electrical Conductivity	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης
CWs	Constructed Wetlands	Τεχνητοί υγροβιότοποι
FWS	Free Water Surface	Τεχνητοί υγροβιότοποι ελεύθερης επιφάνειας
SSW	Sub Surface Flow	Τεχνητοί υγροβιότοποι υπο-επιφανειακής ροής
VFCWs	Vertical Flow Constructed Wetlands	Τεχνητοί υγροβιότοποι κάθετης ροής-
HFCWs	Horizontal Flow Constructed Wetlands	Τεχνητοί υγροβιότοποι οριζόντιας ροής
W₁	Wetland 1	Υγροβιότοπος 1
W₂	Wetland 2:	Υγροβιότοπος 2
W₃	Wetland 3:	Υγροβιότοπος 3

Περίληψη

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι είναι μια τεχνολογία οικολογικής μηχανικής, η οποία έχει εφαρμοστεί ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες καθώς προσφέρει πληθώρα οφελών και συμβάλλει στην επεξεργασία λυμάτων. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στη χρήση φυτών, τα οποία είναι ικανά να απομακρύνουν ρύπους ή να τους μετατρέψουν σε λιγότερο επιβλαβείς ενώσεις μέσω μιας σειράς φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Η χρήση αεριζόμενων υγροβιότοπων μπορούν να αυξήσουν την απομάκρυνση των ρύπων συγκριτικά με του συμβατικούς μη-αεριζόμενους υγροβιότοπους καθώς υπάρχει αυξημένος ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου στο νερό που υποβάλλεται σε επεξεργασία. Τέλος, η ηλεκτρόλυση σε τεχνητούς υγροβιότοπους λαμβάνει χώρα ώστε να έχουμε εντατικοποίηση της απομάκρυνσης τους αζώτου και φωσφόρου από τα λύματα.

Στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης διαφορετικών οργανικών ρύπων σε τρεις τεχνητούς υγροβιότοπους με διαφορετικές συνθήκες και ο προσδιορισμός της καλύτερης μονάδας (γρηγορότερη απομάκρυνση). Ο πρώτος υγροβιότοπος αποτελεί τον υγροβιότοπο ελέγχου, ο δεύτερος υγροβιότοπος είναι συνδεδεμένος με αεροσυμπιεστή ο οποίος συνδέεται με νανοσωλήνα ώστε να έχουμε αερισμό με την μορφή nanobubbles και ο τρίτος υγροβιότοπος έχει τοποθετημένες τρεις πλάκες σιδήρου- ηλεκτρόδια, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με μία μπαταρία ώστε να έχουμε ηλεκτρόλυση στο σύστημα και να έχουμε δύο καθόδους με παραγωγή υδρογόνου και μια άνοδο με παραγωγή οξυγόνου. Το φυτό που χρησιμοποιείται και στις τρεις μονάδες είναι το *Juncus acutus* γνωστό και ως βούρλο.

Ως ρύπος στις μονάδες εφαρμόστηκε σε πρώτο στάδιο η φαινόλη σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (100, 200 ppm). Στην συνέχεια, το τολουόλιο σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (50, 100 ppm). Επόμενο στάδιο, αποτελούσε ο συνδυασμός των δύο παραπάνω ρύπων σε συγκέντρωση 100 ppm φαινόλη, 100 ppm τολουόλιο. Τέλος, στον τελευταίο κύκλο έγινε πάλι συνδυασμός των ρύπων στις ίδιες συγκεντρώσεις με την διαφορά ότι προστέθηκε λύμα από την είσοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Καθημερινά προσδιορίζονταν οι παράμετροι του pH, ORP, DO, EC, T στις μονάδες καθώς και η συγκέντρωση του εκάστοτε οργανικού ρύπου με την βοήθεια της HPLC σε δείγματα που λαμβάνονται από την έξοδο και το tank κάθε υγροβιότοπου. Ακόμη, προσδιορίζονταν για τις εισροές και εκροές οι παράμετροι: COD, ολικό άζωτο TN, ολικό φώσφορο TP, νιτρικό άλας NO₃-N. Τέλος, στο τέλος κάθε κύκλου μετριόντουσαν τα κύτταρα με το κυτταρόμετρο.

Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης φτάνουν το 100% για τους διαφορετικούς ρύπους και δείχνουν πως την καλύτερη μονάδα αποτελεί ο υγροβιότοπος με τον τεχνητό αερισμό με nanobubbles όπου η απομάκρυνση γίνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα συγκριτικά με τα άλλα συστήματα. Αμέσως επόμενο είναι το σύστημα με την ηλεκτρόλυση όπου η απόδοση του βρίσκεται αρκετά κοντά με το σύστημα ελέγχου. Ακόμη, κατά την προσθήκη λύματος παρατηρήθηκε μια αύξηση στην απόδοση του τρίτου υγροβιότοπου. Στο υγροβιότοπο 2 η απομάκρυνση γίνεται για συγκέντρωση 100 ppm τολουόλιο και 100ppm φαινόλη με προσθήκη λύματος σε 9 ημέρες για φαινόλη και 10 ημέρες για τολουόλιο, στον υγροβιότοπο 1 σε 10 ημέρες για φαινόλη

και 13 ημέρες για τολουόλιο και στον υγροβιότοπο 3 σε 9 ημέρες για φαινόλη και 8 ημέρες για τολουόλιο.

Τέλος, παρατηρήθηκε μείωση του COD σε ποσοστό 96% για τον πρώτο υγροβιότοπο , 98% για τον δεύτερο και 97% για τον τρίτο . Μείωση TSS σε ποσοστό 65% για τον πρώτο υγροβιότοπο , 66% για τον δεύτερο και 82% για τον τρίτο. Μείωση TP σε ποσοστό 92% για τον πρώτο υγροβιότοπο, 94% για τον δεύτερο και 83% για τον τρίτο. Απομάκρυνση $\text{NO}_3\text{-N}$ σε ποσοστό 54% για τον πρώτο υγροβιότοπο, 89% για τον δεύτερο και 78% για τον τρίτο. Απομάκρυνση TN σε ποσοστό 85% για τον πρώτο υγροβιότοπο, 87% για τον δεύτερο και 90% για τον τρίτο. Επομένως, το συστήματα είχαν ικανοποιητική απομάκρυνση όσον αφορά τα TSS,COD,TP,TN.

Abstract

Artificial wetlands are an ecological engineering technology that has been widely applied in recent decades as it offers a multitude of benefits and contributes to wastewater treatment. This technology is based on the use of plants, which are able to remove pollutants or convert them into less harmful compounds through a series of physical, chemical and biological processes. The use of aerated wetlands can increase pollutant removal compared to non-aerated wetlands as there is an increase rate of oxygen transfer to the water that is being treated. Finally, electrolysis in artificial wetlands takes place in order to intensify the removal of nitrogen and phosphorus from wastewater.

The main aim of this thesis is to examine the removal of different organic pollutants in three artificial constructed wetlands with different conditions each, and to determine the best one (with the fastest removal). The first wetland (W1) is the control wetland, the second CW (W2) is connected with an air compressor which is connected to a nanotube so that we have aeration in the form of nanobubbles and the last one (W3) consists of three iron plates- electrodes connected to a battery to have electrolysis in the system and have two cathodes with hydrogen production and an anode with oxygen production. The plant used in all three wetlands is called *Juncus acutus*.

In the first stage of the experiment the pollutant added to the systems was phenol in two different concentration of 100 and 200 ppm. Then toluene was added in two different concentrations of 50 and 100 ppm. The next stage was the combination of the above pollutants in order to see the removal at a concentration of 100 ppm phenol and 100 ppm toluene. Finally in the last cycle the pollutants were again combined at the same concentration (100 ppm phenol and 100 ppm toluene) with the difference that wastewater was added to each tank. The parameters of pH, ORP, DO, EC, temperature were determined daily in the units as well as the concentration of each organic pollutant was estimated by HPLC; samples were collected from the outlet and the tank of each wetland. Furthermore, the following parameters were determined: total nitrogen TN, total phosphorus TP, COD, nitrate $\text{NO}_3\text{-N}$. Lastly, at the end of each cycle the cells from a sample of each wetland were measured with the cytometer.

The results for the removal reach 100% for the different pollutants and show that the best performance exhibited the wetland with artificial aeration (W2), where the removal took place in a shorter period of time compared to the other wetlands. Immediately after is the wetland with electrolysis (W3) where its performance is quite close to the control wetland (W1). Also, when wastewater was added, the performance of W3 was ameliorated. In the second wetland removal took place on average in 9 days for 100 ppm phenol and in 10 days for the same concentration of toluene, in wetland 3 in 9 days for phenol and in 8 days for toluene and in wetland 1 in 10 days for phenol and 13 days for toluene.

Finally, a COD reduction of 96% was observed for W₁, 98% for W₂ and 97% for W₃. TSS reduction of 65% for W₁, 66% for W₂ and 82% for W₃. TP reduction of 92% for W₁, 94% for W₂ and 83% for W₃. $\text{NO}_3\text{-N}$ reduction at a rate of 54% for W₁, 89% for

W_2 and 78 for W_3 . TN reduction at a rate of 85% for W_1 , 87% for W_2 and 90% for W_3 . Therefore, the systems had satisfactory removal in terms of TSS, COD, TP, TN.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	I
Συντομογραφίες.....	II
Περίληψη.....	III
Abstract.....	V
Περιεχόμενα.....	VII
Εικόνες.....	IX
Πίνακες.....	IX
Διαγράμματα.....	X
Κεφάλαιο 1.....	1
Εισαγωγή.....	1
1.1 Διάρθρωση κεφαλαίων.....	2
Κεφάλαιο 2.....	3
Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	3
2.1 Φαινόλη.....	3
2.1.1 Στοιχεία για φαινόλη.....	3
2.1.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες.....	4
2.1.3 Φαινόλη στο περιβάλλον.....	4
2.1.4 Επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης φαινόλης.....	5
2.2 Τολουόλιο.....	6
2.2.1 Στοιχεία για τολουόλιο.....	6
2.2.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες.....	7
2.2.3 Τολουόλιο στο περιβάλλον.....	7
2.2.4 Επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης τολουολίου.....	7
2.3.1 Φυτο-εξυγίανση.....	8
2.3.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Φυτοεξυγίανσης.....	9
2.4 Τεχνητοί υγροβιότοποι.....	9
2.4.1 Φυσικοί Υγροβιότοποι.....	9
2.4.2 Τεχνητοί υγροβιότοποι και λειτουργία.....	10
2.4.3 Είδη τεχνητών υγροβιότοπων.....	10
2.4.4 Απομάκρυνση οργανικών ρύπων στους τεχνητού υγροβιότοπους.....	13
2.5 Φυτά υγροβιότοπου.....	14

2.5.1 Αλόφυτα	14
2.5.2 <i>Juncus Acutus</i>	14
2.6 Λύμα	15
2.7 Ποιότητα Λύματος.....	16
Κεφάλαιο 3	17
Υλικά και Μέθοδοι.....	17
3.1 Πειραματική Διάταξη	17
3.2.1 Προετοιμασία οργανικών ρύπων.....	19
3.2.2 Προετοιμασία λύματος	19
3.2.3 Προετοιμασία θρεπτικών	19
3.3 Δειγματοληψία και επεξεργασία	20
3.4 Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (ή απόδοσης) HPLC	20
3.4.1 Υγρή Χρωματογραφία	20
3.4.2 Οργανολογία HPLC.....	21
3.4.3 Μηχανισμοί διαχωρισμού.....	22
3.4.4 Επεξεργασία δειγμάτων στην HPLC	22
3.5.1 Κυτταρόμετρο ροής	22
3.5.2 Μέτρηση κυττάρων	23
3.5.3 Προσδιορισμός pH, ORP, EC, T, DO.....	23
3.6 Προσδιορισμός COD,TSS, ολικού αζώτου, ολικού φωσφόρου και νιτρικών	24
3.6.1 Προσδιορισμός Αιωρούμενων Στερεών (Total Suspended Solids, TSS).....	24
3.6.3 Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου (Total P) , ολικού αζώτου (Total N) και νιτρικών (NO ₃ ⁻ -N)	26
Κεφάλαιο 4	27
Αποτελέσματα και συζήτηση	27
4.1 Απομάκρυνση φαινόλης	27
4.1.1 Πρώτος κύκλος	27
4.1.2 Δεύτερος Κύκλος.....	34
4.1.3 Τρίτος Κύκλος :	41
4.2 Απομάκρυνση τολοουλίου	48
4.2.1 Τέταρτος Κύκλος:	48
4.2.2 Πέμπτος Κύκλος	54
4.3 Απομάκρυνση τολοουλίου & φαινόλης	61
4.3.1 Έκτος Κύκλος	61

4.3.2 Έβδομος Κύκλος	69
4.3.4 Control Air	78
4.4 Συζήτηση:	79
Κεφάλαιο 5	82
Συμπεράσματα και προτάσεις	82
5.1 Συμπεράσματα	82
5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	83
Κεφάλαιο 6	84
Βιβλιογραφία	84
6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία	84
6.2 Ξένη Βιβλιογραφία	84
6.3 Ιστοσελίδες	87

Εικόνες

Εικόνα 2.1: Βασική δομή φαινόλης	3
Εικόνα 2.2: Βασική δομή τολουολίου	6
Εικόνα 2.3: Διεργασίες Φυτοεξυγίανσης	8
Εικόνα 2.4: Τεχνητός υγροβιότοπος ελεύθερης ή επιφανειακής ροής	11
Εικόνα 2.5: Τεχνητοί υγροβιότοποι κατακόρυφης ροής	12
Εικόνα 2.6: Τεχνητοί υγροβιότοποι οριζόντιας ροής	13
Εικόνα 2.7: Βούρλο (Juncus Acutus)	15
Εικόνα 3.17: Δείγμα χωρίς φιλτράρισμα	25
Εικόνα 3.19: Μέτρηση COD	26

Πίνακες

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά Φαινόλης	4
Πίνακας 2.2: Ετήσια Μέση Συγκέντρωση φαινόλης (mg/L) σύμφωνα με τα ΠΠΠ (ΥΠΕΚΑ, 2019)	6
Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά Τολουολίου	7

Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση Κυττάρων 1ος Κύκλος.....	33
--	----

Πίνακας 4.5:Χημικά Χαρακτηριστικά 3ος Κύκλος	47
--	----

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: Απομάκρυνση φαινόλης (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υδροβιότοπους W_1 , W_2 και W_3	27
---	----

Διάγραμμα 2: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1	28
--	----

Διάγραμμα 3: Συγκέντρωση διαλελυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1	28
---	----

Διάγραμμα 4: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1	29
---	----

Διάγραμμα 5: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_2	30
--	----

Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_2	30
---	----

Διάγραμμα 7: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_2	31
---	----

Διάγραμμα 8: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_3	32
--	----

Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_3	32
---	----

Διάγραμμα 10: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_3	33
--	----

Διάγραμμα 11: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 1ο κύκλο	34
---	----

Διάγραμμα 12: Απομάκρυνση φαινόλης (200 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υδροβιότοπους W_1 , W_2 και W_3	35
--	----

Διάγραμμα 13: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1	36
---	----

Διάγραμμα 14: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1	36
--	----

Διάγραμμα 15: pH συναρτήσει χρόνου στον υδροβιότοπο W_1	37
---	----

Διάγραμμα 16: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	37
Διάγραμμα 17: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	38
Διάγραμμα 18: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	38
Διάγραμμα 19: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .	39
Διάγραμμα 20: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .	39
Διάγραμμα 21: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .	40
Διάγραμμα 22: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 2ο κύκλο	41
Διάγραμμα 23 : Απομάκρυνση Φαινόλης (200 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W_1 , W_2 , W_3 .	41
Διάγραμμα 24: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .	42
Διάγραμμα 25: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .	43
Διάγραμμα 26: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .	43
Διάγραμμα 27: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	44
Διάγραμμα 28: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	44
Διάγραμμα 29: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	44
Διάγραμμα 30: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .	45
Διάγραμμα 31: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στο υγροβιότοπο W_3 .	46
Διάγραμμα 32: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .	46
Διάγραμμα 33: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 3ο κύκλο	47
Διάγραμμα 34: Απομάκρυνση Τολουολίου (50 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W_1 , W_2 , W_3 .	48

Διάγραμμα 35: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .	49
Διάγραμμα 36: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στο υγροβιότοπο W_1 .	49
Διάγραμμα 37: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .	50
Διάγραμμα 38: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	50
Διάγραμμα 39: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	51
Διάγραμμα 40: pH συναρτήσει χρόνου στον υγροβιότοπο W_2 .	51
Διάγραμμα 41: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .	52
Διάγραμμα 42: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .	52
Διάγραμμα 43: pH συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W_3 .	53
Διάγραμμα 44: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 4ο κύκλο	54
Διάγραμμα 45: Απομάκρυνση Τολουολίου (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W_1 , W_2 , W_3 .	54
Διάγραμμα 46: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .	55
Διάγραμμα 47: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .	55
Διάγραμμα 48: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .	56
Διάγραμμα 49: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει χρόνου για τον υγροβιότοπο W_2 .	57
Διάγραμμα 50: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W_2 .	57
Διάγραμμα 51: pH συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W_2 .	58
Διάγραμμα 52: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W_3 .	59
Διάγραμμα 53: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W_3 .	59

Διάγραμμα 54: pH συναρτήσει του χρόνου για τον υδροβιότοπο W_3 .	60
Διάγραμμα 55: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 5ο κύκλο	61
Διάγραμμα 56: Απομάκρυνση φαινόλης (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υδροβιότοπους W_1 , W_2 , W_3	61
Διάγραμμα 57: Απομάκρυνση τολουολίου (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υδροβιότοπους W_1 , W_2 , W_3	62
Διάγραμμα 58: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1 .	63
Διάγραμμα 59: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1 .	63
Διάγραμμα 60: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1 .	64
Διάγραμμα 61: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_2 .	65
Διάγραμμα 62: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου για τον υδροβιότοπο W_2 .	65
Διάγραμμα 63: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_2 .	66
Διάγραμμα 64: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_3 .	67
Διάγραμμα 65: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_3 .	67
Διάγραμμα 66: pH συναρτήσει του χρόνου για τον υδροβιότοπο W_3 .	68
Διάγραμμα 67: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 6ο κύκλο	69
Διάγραμμα 68: Απομάκρυνση Φαινόλης (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου για τους υδροβιότοπους W_1 , W_2 , W_3 .	69
Διάγραμμα 69: Απομάκρυνση Τολουολίου (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου για τους υδροβιότοπους W_1 , W_2 , W_3 .	70
Διάγραμμα 70: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1 .	71
Διάγραμμα 71: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1 .	71
Διάγραμμα 72: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W_1 .	72

Διάγραμμα 73: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W ₂ .	73
Διάγραμμα 74: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W ₂ .	73
Διάγραμμα 75: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W ₂ .	74
Διάγραμμα 76: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W ₃ .	75
Διάγραμμα 77: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W ₃ .	75
Διάγραμμα 78: pH συναρτήσει το χρόνου στον υγροβιότοπο W ₃ .	76
Διάγραμμα 79: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 7ο κύκλο	77
Διάγραμμα 80: Απομάκρυνση φαινόλης (15 ppm) συναρτήσει του χρόνου στο Control air.	78

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η ρύπανση του νερού αποτελεί κυρίαρχο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η αυξημένη απελευθέρωση χημικών ενώσεων ανθρωπογενούς προέλευσης στο περιβάλλον, οφείλεται εν μέρει στην αστικοποίηση και στην βιομηχανοποίηση διότι ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα αστικά και βιομηχανικά λύματα καταλήγουν στους αποδέκτες (Ávila et al., 2014). Επικίνδυνες αρωματικές οργανικές ενώσεις παράγονται από τις δραστηριότητες πολλών ζωτικών βιομηχανιών. Διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην οικονομική ανάπτυξη και τα προϊόντα τους θεωρούνται προνόμια στις σύγχρονες κοινωνίες. Ωστόσο, είναι τοξικά και καρκινογόνα επομένως, αυτά τα απόβλητα έχουν ταξινομηθεί ως επικίνδυνα (Ávila et al., 2014).

Οι φαινολικές ενώσεις είναι μια κατηγορία οργανικών ενώσεων που αποτελείται από μια ομάδα υδροξυλίου που συνδέονται άμεσα με έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Οι φαινολικές ενώσεις θεωρούνται ως ρύποι προτεραιότητας λόγω των καρκινογόνων, μεταλλαξιογόνων ιδιοτήτων τους και της υψηλής τοξικότητάς που έχουν ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτές οι ενώσεις έχουν σοβαρές επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία, για παράδειγμα ερεθισμούς του δέρματος και των ματιών, αναιμία, αναπνευστικό και ίλιγγο. Οι φαινόλες είναι ένα από τα κύρια ενδιάμεσα προϊόντα για οικιακές και βιομηχανικές παραγωγές καθαριστικών, χρωστικών, φυτοφαρμάκων, ζιζανιοκτόνων, χρωμάτων, φαρμακευτικών προϊόντων, πετροχημικών, εργασιών μαγειρέματος, ρητινοποιίας, πλαστικών, χαρτοπολτού, χαρτιού και προϊόντων ξύλου. Συνήθως ανιχνεύονται στα λύματα σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις έως και χιλιάδες ppm (VCH, 2003).

Το τολουόλιο είναι μια σημαντική χημική ουσία που απελευθερώνεται από τη βιομηχανία χαρτιού. Τολουόλιο, ή μεθυλοβενζόλιο, είναι ένα διαυγές, εύφλεκτο, αδιάλυτο στο νερό υγρό με οσμή διαλυτικού χρώματος. Μπορεί να βρεθεί στο αργό πετρέλαιο. Η έκθεση στο τολουόλιο μπορεί να συμβεί μέσω του αέρα, του νερού, του εδάφους και των υπόγειων υδάτων, αλλά σχεδόν όλο το τολουόλιο απελευθερώνεται ως εκπομπές στον αέρα. Οι βιομηχανικές εκπομπές, οι εξατμίσεις αυτοκινήτων και ο καπνός του τσιγάρου είναι τρεις μεγάλες πηγές ατμοσφαιρικού τολουολίου (C.Michael, 2011).

Λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των παραπάνω ουσιών που ανιχνεύονται στα λύματα, οδήγησαν στην εφαρμογή μιας καινοτόμου τεχνολογίας επεξεργασίας αστικών λυμάτων για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων. Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης και των τεχνητών υδροβιότοπων αποτελούν μια οικονομική και φιλική ως προς το περιβάλλον λύση (Θεωδορίδης, 2020).

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι είναι φυσικά συστήματα επεξεργασίας, τα οποία έχουν σχεδιαστεί και κατασκευαστεί για την αξιοποίηση των φυσικών λειτουργιών της βλάστησης του υδροβιότοπου, του εδαφικού μέσου και των σχετιζόμενων μικροοργανισμών, με στόχο την επεξεργασία των λυμάτων μέσα σε ένα πιο ελεγχόμενο περιβάλλον. Ο εν λόγω συνδυασμός των φυτών με τους μικροοργανισμούς τους για την επεξεργασία των λυμάτων, αποτελεί το πλεονέκτημα των τεχνητών υδροβιότοπων έναντι των υπόλοιπων βιολογικών, φυσικών και χημικών

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

διεργασιών, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στους φυσικούς υδροβιότοπους (Wu et al., 2015).

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι είναι ικανοί να εξαλείψουν και να μεταμορφώσουν διάφορους ρύπους μέσω μιας σειράς φυσικών (π.χ. καθίζηση, διήθηση), βιολογικών (π.χ. μικροβιακή αποδόμηση, πρόσληψη από τη στήλη του νερού, ριζικού συστήματος) και χημικών (π.χ. προσρόφηση) διεργασιών βελτιώνοντας και αναβαθμίζοντας την ποιότητα του, προς επεξεργασία, ύδατος. Η ανθεκτικότητα τους σε διακυμάνσεις του ρυπαντικού φορτίου είναι μεγάλη, επιτυγχάνοντας έτσι την απομάκρυνση ρύπων σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας (Stefanakis & Tsihrintzis, 2012).

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η έρευνα της δυνατότητας του αλόφυτου *Juncus Acutus* να απομακρύνει φαινόλη, τολουόλιο καθώς και τον συνδυασμό τους, σε τρεις διαφορετικούς υδροβιότοπους με διαφορετικές συνθήκες και υπό συγκεκριμένες παραμέτρους όπως η συγκέντρωση, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT). Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε η καθημερινή μέτρηση του pH, του διαλυμένου οξυγόνου (DO), της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) και της θερμοκρασίας (T). Κατά τους τελευταίους κύκλους προστέθηκε λύμα από την είσοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας ώστε να προσομοιωθεί η δευτεροβάθμια επεξεργασία του βιολογικού καθαρισμού μέσω των τεχνητών υδροβιότοπων. Παράλληλα με την τροφοδότηση των τεχνητών υδροβιότοπων, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της εισροής και εκροής του λύματος καταμετρούνταν, έτσι ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή εκτίμηση της αποδοτικότητας τους.

1.1 Διάρθρωση κεφαλαίων

Κεφάλαιο 1^ο: γίνεται η εισαγωγή στο αντικείμενο της εργασίας και διαμορφώνεται ο σκοπός της.

Κεφάλαιο 2^ο: αναλύεται το θεωρητικό μέρος αποσαφηνίζοντας έννοιες όπως οι οργανικοί ρύποι, η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης, οι τεχνητοί υδροβιότοποι, τα αλόφυτα, τα λύματα καθώς και η υγρή χρωματογραφία.

Κεφάλαιο 3^ο: αναπτύσσεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την υλοποίηση της έρευνας, η περιγραφή της πειραματικής διάταξης, οι δειγματοληψίες και οι μετρήσεις που πραγματοποιούνταν κατά την διάρκεια του πειράματος.

Κεφάλαιο 4^ο: παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου.

Κεφάλαιο 5^ο: συνοψίζονται τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας καθώς και γίνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Κεφάλαιο 6^ο: παρατίθενται η βιβλιογραφία της διπλωματικής εργασίας.

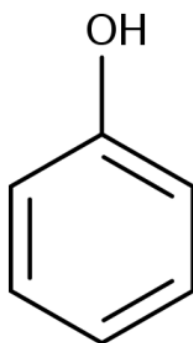
Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Φαινόλη

2.1.1 Στοιχεία για φαινόλη

Η φαινόλη (phenol) είναι αρωματική οργανική ένωση με μοριακό τύπο C_6H_6O ή C_6H_5OH ή $PhOH$. Οι φαινόλες είναι ουσίες ευρέως διαδεδομένες στο φυτικό βασίλειο καθώς αποτελούν χαρακτηριστικό συστατικό των φυτών ή ακόμα και κάποιου συγκεκριμένου οργάνου ή ιστού του φυτού (Scalbert & Williamson, 2000.). Έχουν στο μόριο τους έναν τουλάχιστον αρωματικό δακτύλιο υποκατεστημένο με ένα ή περισσότερα υδροξύλια. Οι φαινολικές ενώσεις τείνουν να είναι υδατοδιαλυτές, δεδομένου ότι εμφανίζονται πολύ συχνά συνδεδεμένες με σάκχαρα ως γλυκοζίτες. Χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: απλές φαινόλες και φαινολικά οξέα, φαινυλπροπανοειδή, φαινολικές κινόνες, φλαβανοειδή, και πολυφαινόλες (λιγνίνες, μελαίνες, ταννίνες) (Morton et al., 2000).



Εικόνα 2.1: Βασική δομή φαινόλης

Η χημικά καθαρή φαινόλη στους 25 °C και υπό πίεση μίας ατμόσφαιρας (1 atm) είναι ένα κρυσταλλικό και άχρωμο στερεό, πτητικό που έχει χαρακτηριστική πικρική οσμή και έντονα καυστική γεύση. Πρώτη φορά συναντάται από τον Friedrich Ferdinand Runge το 1834 που την έφτιαξε από απόσταξη λιθανθρακόπισσας. Ο Ρουνγκ ονόμασε τη νέα του ένωση "Karbolsäure", ονομασία που στα ελληνικά θα αποδοθεί σαν «καρβολικό οξύ» (VCH, 2003).

Το 1836 ο χημικός γαλλικής καταγωγής Αγκούστ Λορέντ εισήγαγε την ονομασία «rène» δηλαδή (φαίνιο) για το βενζόλιο που είναι η ρίζα για τους όρους «φαινόλη» καθώς και «φαινύλιο». Οι αντισηπτικές ιδιότητες της φαινόλης χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνική της αντισηπτικής χειρουργικής που ήταν πρωτοπόρα για την εποχή από τον Τζόζεφ Λίστερ (1827-1912) (VCH, 2003).

Γνωστή είναι η τοξική επίδραση της φαινόλης στο κεντρικό νευρικό σύστημα, αφού μπορεί να προκαλέσει την ξαφνική κατάρρευση και την απώλεια αισθήσεων σε ανθρώπους και σε ζώα. Πρόκειται για μια κατάσταση κράμπας που προηγείται των

Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Υπόβαθρο

συμπτωμάτων, λόγω της κινητικής δραστηριότητας που ελέγχει το νευρικό σύστημα (Lin et al., 2006).

2.1.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες

Η φαινόλη είναι μέτρια όξινη (με $pK_a = 9,95$) έχει αντισηπτικές ιδιότητες, είναι δηλητηριώδης και μεταλλαξιογόνα. Είναι αισθητά διαλυτή στο νερό, με διαλυτότητα περίπου $84,2 \text{ kg/m}^3$. Είναι επίσης δυνατή η δημιουργία ομογενών μειγμάτων φαινόλης - νερού με κατά βάρος αναλογία φαινόλης / νερό ακόμη και πάνω από 2,6 (VCH, 2003).

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά Φαινόλης

Χαρακτηριστικά Φαινόλης	Τιμές
Μοριακό βάρος (g/mol)	94.11
Διαλυτότητα στο νερό (g/100g H_2O)	84
Σημείο τήξης ($^{\circ}C$)	40.9
Σημείο βρασμού ($^{\circ}C$)	181.8
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.132
Θερμοκρασία ανάφλεξης ($^{\circ}C$)	82
Σταθερά διάπασης στους 20°C	9.89

2.1.3 Φαινόλη στο περιβάλλον

Η φαινόλη αποτελεί ένα κανονικό μεταβολικό προϊόν, που απεκκρίνεται σε ποσότητες έως και 40 g/m^3 στα ανθρώπινα ούρα (VCH, 2003). Ακόμη η φαινόλη είναι μια από τις χημικές ενώσεις που βρίσκονται στο καστορέλαιο. Προέρχεται από την απορρόφηση της από τα φυτά που τρώνε οι κάστορες (Schwarze, 2003). Ακόμη γνωστή είναι η παρουσία της φαινόλης σε απόβλητα ελαιοτριβείων.

Η φαινόλη απελευθερώνεται στον αέρα και καταλήγει στο νερό είτε οι ποσότητες της προέρχονται από την παρασκευή της είτε από την χρήση της. Δεδομένου της υψηλής διαλυτότητας στο νερό, αλλά και από το γεγονός ότι έχει ανιχνευθεί φαινόλη στα νερά κατακρήμνισης, υπάρχει η εκτίμηση ότι η φαινόλη μπορεί να εκπλένεται από τα μετεωρικά ύδατα της ατμόσφαιρας εντούτοις, είναι πιθανό τελικά, ότι μόνο μερικές περιορισμένες ποσότητες εκπλένονται λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής που παρουσιάζει η φαινόλη στην ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, όταν παράγονται στην ατμόσφαιρα φωτοχημικά ρίζες υδροξυλίου υψηλής συγκέντρωσης, είναι δύσκολο να συμβεί μεταφορά της φαινόλης προς τον αέρα (Anku W. W., 2017).

Η ύπαρξη των φαινολικών ενώσεων μπορεί να αποδοθεί σε φυσικές και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι φυσικές πηγές φαινολικών ενώσεων στη ρύπανση

του νερού περιλαμβάνουν την αποσύνθεση νεκρών φυτών και ζώων (οργανική ύλη) στο νερό. Ακόμη, βιομηχανικές, οικιακές αγροτικές και δημοτικές δραστηριότητες αποτελούν τις ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης (Anku W.W., 2017).

Άλλες σημαντικές πηγές εκπομπής φαινόλων είναι η καύση ξύλων κυρίως σε μικροαστικές περιοχές και τα καυσαέρια από στατικές ή κινητές μηχανές εσωτερικής καύσης (Wallace et al., 1996).

Οι φαινόλες και τα παράγωγά τους χρησιμοποιούνται ως συστατικά βαφών, πολυμερών, φαρμάκων και άλλων οργανικών ουσιών. Η παρουσία φαινόλης στα οικοσυστήματα σχετίζεται με τη παραγωγή και αποδόμηση πολλών φυτοφαρμάκων και την παραγωγή βιομηχανικών και δημοτικών αποβλήτων. (Michałowicz & Duda, 2007)

2.1.4 Επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης φαινόλης

Σύμφωνα με την έκθεση της ΕΕ για την αποτίμηση της επικινδυνότητας για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, βάσει των δεδομένων από τις βιομηχανίες αλλά και από εκτιμήσεις σε περιπτώσεις μη διαθέσιμων τιμών, η απελευθέρωση της φαινόλης στην υδρόσφαιρα της Ευρώπης ως αποτέλεσμα της βιομηχανικής παραγωγής και μεταποίησης της ανέρχεται σε 124 τόνους ετησίως. Η αντίστοιχη τιμή για την ατμόσφαιρα της Ευρώπης ανέρχεται σε 535 τόνους. Σύμφωνα πάντα με την ίδια έκθεση, 2096 τόνοι φαινόλης ανά έτος απελευθερώνονται στην υδρόσφαιρα της ΕΕ εξαιτίας του ανθρώπινου μεταβολισμού. Επίσης, 6 τόνοι φαινόλης ανά έτος καταλήγουν στο έδαφος από τον διασκορπισμό λάσπης βιολογικών καθαρισμών. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη όλα τα προαναφερμένα δεδομένα η εκτίμηση για τις συγκεντρώσεις της φαινόλης στην υδρόσφαιρα, την ατμόσφαιρα και το έδαφος των Ευρωπαϊκών Χωρών είναι 2.41 $\mu\text{g/L}$, 0.026 $\mu\text{g/m}^3$ και 0.59 $\mu\text{g/kg}$ εδάφους αντίστοιχα. Ωστόσο στις παραπάνω τιμές εκτός του ότι σε αρκετές περιπτώσεις γίνονται εκτιμήσεις λόγω έλλειψης δεδομένων, δεν συμπεριλαμβάνονται οι περιπτώσεις στις οποίες γίνεται ακούσια ή μη ελεγχόμενη απελευθέρωση φαινόλης στο περιβάλλον όπως για παράδειγμα διαρροές και ατυχήματα σε δεξαμενές αποθήκευσης ή κατά την μεταφορά (Munn et al., 2006).

Η περιβαλλοντική υπηρεσία της Γερμανίας έχει θεσπίσει ως ελάχιστο όριο για την ποσότητα φαινόλης στο πόσιμο νερό, το 1 μg ανά λίτρο πόσιμου νερού, έτσι ώστε η χλωρίωση να μην επηρεάζει τη γεύση και την οσμή του (Munn et al., 2006). Στη Γερμανία σύμφωνα με την αντίστοιχη τεχνική οδηγία για καθαρή ατμόσφαιρα από αέριους ρύπους έχει θεσπιστεί όριο για τη συγκέντρωση της φαινόλης τα 20 $\mu\text{g/m}^3$ σε εκπομπές αερίων μεγαλύτερες των 0.1 kg/hr . Στο Ηνωμένο Βασίλειο υπάρχει μη θεσμοθετημένο ελάχιστο όριο της μέσης ετήσιας φαινόλης στα επιφανειακά νερά ίσο με 30 $\mu\text{g/L}$ και μέγιστο επιτρεπτό τα 0.3 mg/L . Στη Δανία έχει οριστεί όριο για την συγκέντρωση της φαινόλης στο έδαφος ίσο με 70 mg/kg εδάφους και όριο συγκέντρωσης της φαινόλης στο πόσιμο νερό ίσο με 0.5 $\mu\text{g/L}$ (Danish EPA, 1995).

Στην Ελλάδα τα πρότυπα της ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) ειδικών ρύπων για την υποβοήθηση του προσδιορισμού της οικολογικής κατάστασης συστημάτων εσωτερικών επιφανειακών υδάτων είναι τα ακόλουθα:

Πίνακας 2.2: Ετήσια Μέση Συγκέντρωση φαινόλης (mg/L) σύμφωνα με τα ΠΠΠ (ΥΠΕΚΑ, 2019)

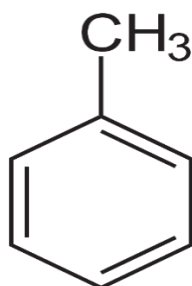
Χημική Παράμετρος	Αριθμός CAS	ΠΠΠ-Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (mg/L)
Φαινόλη	108-95-2	8

Τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα καλύπτουν τους ποταμούς και τις λίμνες και τα συναφή τεχνικά ή ιδιαιτέρως τροποποιημένα υδατικά συστήματα. Όλα τα παραπάνω είναι τροποποιήσεις του νόμου 2077/1992 που αφορά τα πρότυπα ποιότητας του περιβάλλοντος.

2.2 Τολουόλιο

2.2.1 Στοιχεία για τολουόλιο

Το τολουόλιο (toluene) είναι αρωματική οργανική χημική ένωση, με μοριακό τύπο C_7H_8 ή PhMe ή ΦMe ή $PhCH_3$. Το χημικά καθαρό τολουόλιο, στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή σε θερμοκρασία $25\text{ }^{\circ}C$ και υπό πίεση 1 atm, είναι διαυγές, δυσδιάλυτο στο νερό και εύφλεκτο υγρό, με έντονη οσμή αποχρωματικού, διαφορετική από τη γλυκιά οσμή του βενζολίου. Είναι «μονοπαράγωγο» του βενζολίου, και πιο συγκεκριμένα, μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από το βενζόλιο με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου του τελευταίου, δηλαδή από φαινύλιο, και από μεθύλιο ($-CH_3$). Η συστηματική ονομασία κατά IUPAC είναι «μεθυλοβενζόλιο». (C.Michael, 2011). Είναι αρωματικός υδρογονάνθρακας και χρησιμοποιείται ευρύτατα από τη βιομηχανία ως διαλύτης και ως πρώτη ύλη για παράγωγα. Είναι ένας κοινός διαλύτης ικανός να αραιώσει χρώματα σιλικόνης, μελάνια και άλλα χημικές ενώσεις.



Εικόνα 2.2: Βασική δομή τολουολίου

Η ένωση απομονώθηκε (και ταυτοποιήθηκε) για πρώτη φορά το 1837, από τον πολωνό χημικό Φιλίπ Γουόλτερ (Filip Walter), μέσω απόσταξης φοινικέλαιου. Την ονόμασε «ρέτιναφθ(α)» (rétinaphthe), αλλά η ονομασία αυτή δεν διατηρήθηκε (ACS, 2019).

Το 1841, ο Γάλλος χημικός Χενρί Έτιεν Σαιντ Κλαίρ Ντεβίλλ (Henri Étienne Sainte-Claire Deville) απομόνωσε έναν υδρογονάνθρακα από το «tolu balsam», ένα αρωματικό εκχύλισμα από το τροπικό Κολομβιανό δέντρο με επιστημονική ονομασία «Myroxylon balsamum». Ο Ντεβίλλ αναγνώρισε ότι ο υδρογονάνθρακας αυτός είναι

παρόμοιος με τη «ρέτιναφθ(α)» του Γουόλτερ, αλλά και με το βενζόλιο, οπότε την ονόμασε υδρογονάνθρακα «βενζοένιο». Το 1843, ο Τζονς Τζακόμπ Μπερζέλιους (Jöns Jakob Berzelius) έδωσε την ονομασία «τολουΐνιο» (toluin) (ACS, 2019).

Το 1850, ο γάλλος χημικός Αυγκούστ Καχούρς (Auguste Cahours) απομόνωσε «έναν υδρογονάνθρακα από απόσταγμα (μυρό)ξυλου», που αναγνώρισε ως παρόμοιο με το «βενζοένιο του Ντεβίλλ» (Deville's benzoène), και κατ' αναλογία ο Καχούρς ονόμασε την ένωση που ανακάλυψε «τολουένιο» (toluène) (ACS, 2019).

2.2.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες

Οι εισπνεόμενοι ατμοί τολουολίου μπορούν να προκαλέσουν σημαντική ζημιά στο νευρικό σύστημα. Το τολουόλιο είναι σημαντικός οργανικός διαλύτης, αλλά είναι επίσης ικανό να διαλύσει και έναν αξιοσημείωτο αριθμό ανόργανων ουσιών, όπως (μεταξύ άλλων) τα χημικά στοιχεία θείο, ιώδιο, βρώμιο, φωσφόρος, καθώς και άλλες μη πολικές ομοιοπολικές ουσίες (CCOHS, 2017).

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά Τολουολίου

Χαρακτηριστικά Τολουολίου	Τιμές
Μοριακό βάρος (g/mol)	92.14
Διαλυτότητα στο νερό (g/m ³)	470
Σημείο τήξης (°C)	-93
Σημείο βρασμού (°C)	110.6
Πυκνότητα (kg/cm ³)	866.9
Θερμοκρασία ανάφλεξης (°C)	4

2.2.3 Τολουόλιο στο περιβάλλον

Η πλειοψηφία του τολουολίου χρησιμοποιείται ως συστατικό της βενζίνης . Ακόμη, χρησιμοποιείται σε βαφές, κόλλες, μελάνια και καοτσούκ. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή βενζολίου, πρώτων υλών ουρεθάνης και άλλως οργανικών χημικών ουσιών . Χρησιμοποιείται στην παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων, βαφών και προϊόντων για τα νύχια (WHO,2000).

2.2.4 Επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης τολουολίου

Η εισπνοή τολουολίου σε μικρές ποσότητες ατμών συνήθως δεν είναι τοξική, αλλά σε μεγαλύτερες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, αδυναμίες, απώλεια της ακοής και όρασης, ενώ συχνή και διαρκής εισπνοή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές βλάβες (EPA). Το τολουόλιο εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μέσω της εισπνοής, αλλά και μέσω της επαφής του ανθρώπου με ρυπασμένο έδαφος ή μέσω της πόσης ρυπασμένου νερού από τολουόλιο (EPA). Η χαμηλή διαλυτότητά του στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο

σώμα. Με αυτό τον τρόπο κατά το μεταβολισμό του, 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη, ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για σοβαρές βλάβες των κυττάρων. Λόγω της επικινδυνότητάς του το λουολίο το ανώτατο όριο της συγκέντρωσής του στο πόσιμο νερό τα 0.8 mg/l. Ενώ, σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - E.P.A.), η συγκέντρωση αναφοράς (Reference Concentration RfC) για το τολουόλιο είναι 0.4 mg/m³, βασισμένο σε νευρολογικά αποτελέσματα στους ανθρώπους. Τέλος, η δόση αναφοράς (Reference Dose -RfD) για το τολουόλιο είναι 0.08 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/d), βασισμένο στις αλλαγές στο βάρος συκωτιού και νεφρών στους αρουραίους (EPA).

2.3.1 Φυτο-εξυγίανση

Η φυτοεξυγίανση είναι μέθοδος βιοεξυγίανσης με την χρήση διαφορετικών φυτών (αναλόγως το είδος του ρύπου γίνεται η επιλογή) και των συνδεδεμένων με αυτά μικροοργανισμών για την απομάκρυνση, μεταφορά, σταθεροποίηση ή αποδόμηση των ρύπων στα εδάφη, τα ιζήματα, τα υγρά απόβλητα, τα υπόγεια νερά και τον αέρα. Τα φυτά κατέχουν την ικανότητα να εντοπίζουν, αποκλείουν, αποθηκεύουν και υπεραποθηκεύουν ή να μεταβάλλουν τοξικές οργανικές ή ανόργανες ουσίες. Με αυτό τον τρόπο επηρεάζουν σημαντικά την πορεία των χημικών ουσιών και μπορούν να χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση ανεπιθύμητων ενώσεων από την βιόσφαιρα. Η φυτοεξυγίανση αποτελεί μια οικολογική, οικονομική και ουδέτερη ως προς τις εκπομπές του άνθρακα προσέγγιση στον καθαρισμό του περιβάλλοντος από τοξικούς ρυπαντές. (Καλογεράκης, 2013)

Οι μηχανισμοί της φυτοεξυγίανσης περιλαμβάνουν την φυτοεξαγωγή, φυτοσταθεροποίηση, φυτοεξάτμιση, φυτοαποδόμηση, φυτοσυσσώρευση, ριζοδιήθηση, βιοαποδόμηση μέσω της ριζόσφαιρας.



Εικόνα 2.3: Διεργασίες Φυτοεξυγίανσης

2.3.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Φυτοεξυγίανσης

Πλεονεκτήματα:

- Η φυτοεξυγίανση αποτελεί φθηνότερη μέθοδο από αυτή της «άντλησης και απορρύπανσης» για τον καθαρισμό των ρυπασμένων υδάτων.
- Είναι πιο οικονομική από την εκσκαφή ενός μολυσμένου χώρου.
- Το 95% του τριχλωροαιθυλένιου (ΤΧΑ) στα ύδατα μπορεί να απομακρυνθεί, απλώς φυτεύοντας δέντρα και αφήνοντας τα να μεγαλώσουν.
- Αφού ξεκινήσει η φυτοεξυγίανση δεν απαιτεί κάποια συντήρηση. (Ορφανίδης, 2017)

Μειονεκτήματα:

- Η εφαρμογή της περιορίζεται σε χώρους με χαμηλότερη συγκέντρωση ρυπαντών.
- Περιορίζεται σε χώρους όπου οι ρυπαντές εντοπίζονται έως το βάθος, στο οποίο μπορούν να φθάσουν οι ρίζες των φυτών όπου χρησιμοποιούνται.
- Η τροφική αλυσίδα μπορεί να επηρεαστεί δυσμενώς από την αποδόμηση των χημικών ουσιών.
- Η καύση βλαστών και φύλλων που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες μπορεί να προξενήσει μόλυνση του αέρα. (Ορφανίδης, 2017)

2.4 Τεχνητοί υγροβιότοποι

2.4.1 Φυσικοί Υγροβιότοποι

Υγροβιότοποι ή υγρότοποι ονομάζεται κάθε περιοχή που καλύπτεται εποχικά ή μόνιμα από ρηχά νερά ή που δεν καλύπτεται ποτέ από νερά αλλά το υπόστρωμα του είναι υγρό για μεγάλο χρονικό διάστημα μέσα στο έτος. Οι υγροβιότοποι είναι φυσικές ή τεχνητές περιοχές αποτελούμενες από έλη με ποώδη βλάστηση ,από μη αποκλειστικώς ομβροδίαιτα έλη με τυρφώδες υπόστρωμα ,από τυρφώδεις γαίες ή από νερό.

Οι υγροβιότοποι χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά ευπαθή οικοσυστήματα. Η προστασία τους διέπεται από τη Διεθνή Συνθήκη Ραμσάρ, η οποία υπεγράφη το 1971. Στόχος της Συνθήκης είναι η διασφάλιση της ποικιλομορφίας του φυσικού περιβάλλοντος με τη διατήρηση διαφορετικών οικοσυστημάτων, η προστασία της βιοποικιλότητας, η διαφύλαξη της χλωρίδας και της πανίδας, καθώς και η αλληλεπίδραση των οικοσυστημάτων, η οποία είναι αναγκαία για την οικολογική ισορροπία και την αναγέννηση της φύσης (Σιούτη, 2018).

Η συνεχόμενη ή περιοδική παρουσία επιφανειακού ή κοντά στην επιφάνεια, νερού αποτελεί το κοινό χαρακτηριστικό όλων των υγροβιότοπων. Η υδρολογία των υγροβιότοπων χαρακτηρίζεται από μικρές παροχές και ρηχά νερά ή κορεσμένα υποστρώματα. Το γεγονός αυτό επιτρέπει τη δημιουργία καθιζήσεων, καθώς το νερό εισέρχεται μέσα στον υγροβιότοπο. Η πολύπλοκη μάζα οργανικής και ανόργανης ύλης και διάφορες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, δημιουργούν πληθώρα

μικροοργανισμών. Τέλος, οι υδροβιότοποι παρέχουν πολλές και σημαντικές λειτουργίες στο οικοσύστημα και στον άνθρωπο (Bassi et al., 2014).

2.4.2 Τεχνητοί υδροβιότοποι και λειτουργία

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι είναι μια τεχνολογία οικολογικής μηχανικής, η οποία έχει εφαρμοστεί ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες καθώς προσφέρει πληθώρα οφελών και συμβάλλει στην επεξεργασία λυμάτων. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στη χρήση φυτών, τα οποία είναι ικανά να απομακρύνουν ρύπους ή να τους μετατρέψουν σε λιγότερο επιβλαβείς ενώσεις μέσω μιας σειράς φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Ουσιαστικά, βασική ιδέα κατασκευής ενός τεχνητού υδροβιότου, είναι η μίμηση των διάφορων διεργασιών των φυσικών υδροβιότοπων με πιο ευεργετικό για τον άνθρωπο τρόπο, χωρίς όμως να ενέχεται κάποιος κίνδυνος απειλής του φυσικού οικοσυστήματος, παράλληλα με τα οικονομικά οφέλη αυτής της τεχνολογίας (Stefanakis et al., 2014). Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, βιομηχανικών υγρών, αποβλήτων ορυχείων, επιφανειακής απορροής και στραγγισμάτων ΧΥΤΑ.

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι, όπως όλα τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας, εκμεταλλεύονται τις 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 (Kadlec & Knight, 1996).

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

Τα πλεονεκτήματα των τεχνητών υδροβιότοπων είναι τα χαμηλά κόστη κατασκευής λειτουργίας. Η αποτελεσματικότητά τους με σεβασμό στο περιβάλλον, η αντοχή τους στις διακυμάνσεις υδραυλικού και ρυπαντικού φορτίου και τέλος το υψηλό επίπεδο απόδοσης τους.

2.4.3 Είδη τεχνητών υδροβιότοπων

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

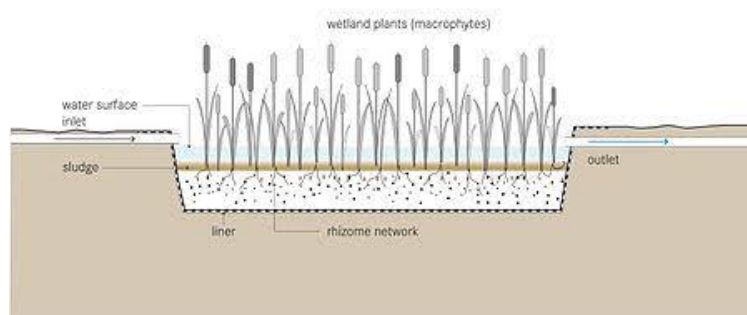
- **Τεχνητοί υδροβιότοποι επιφανειακής ροής ή ελεύθερης επιφάνειας (free water surface systems- FWS)**

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι επιφανειακής ροής, χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά για επεξεργασία αστικών λυμάτων (Kadlec and Wallace, 2009). Έχει ως χαρακτηριστικό την κυρίως κίνηση του νερού πάνω από την επιφάνεια του εδάφους. Αποτελείται, συνήθως, από παράλληλες λεκάνες, κανάλια ή τάφρους με αδιαπέραστους πυθμένες, με αναφυόμενη φυτική βλάστηση με αποτέλεσμα το φως του ήλιου να διαπερνά το στρώμα του νερού μέχρι το κατώτατο σημείο. Περιορισμένη είναι η ποσότητα του νερού που διέρχεται μέσα από το υπόστρωμα καθώς και το

ποσοστό του συνολικού καθαρισμού του νερού και για αυτό τέτοια συστήματα επεξεργάζονται ήδη προ επεξεργασμένα απόβλητα. Η κύρια πηγή οξυγόνου είναι η ελεύθερη επιφάνειά του. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται συχνά στη Βόρεια Αμερική. (Γκαύρου, 2016, Vymazal, 2008, Μάρκου, 2000).

Τα συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων ελεύθερης ροής έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά στην αφαίρεση των αιωρούμενων στερεών (SS) και του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD_5). Επισημαίνεται ότι η απομάκρυνση αζώτου (N), παθογόνων και άλλων ρύπων (π.χ. βαρέα μέταλλα, HM) είναι υψηλή ενώ ο φώσφορος (P) και η αφαίρεση του είναι περιορισμένη. Τέλος, λόγω της ελεύθερης υδάτινης επιφάνειας, αναπαριστούν καλύτερα τους φυσικούς υδροβιότοπους. Ακόμη, συμβάλλουν στην φιλοξενία διαφόρων ειδών πανίδας.

Βασικό μειονέκτημα είναι η μεγαλύτερη απαίτηση σε έκταση σε σχέση με τους άλλους τύπους τεχνητών υδροβιότοπων. Προβλήματα που μπορούν να εμφανιστούν σχετίζονται με την πιθανότητα εμφάνισης στάσιμου νερού και την αναπαραγωγή κουνουπιών, τα οποία όμως αντιμετωπίζονται με το σωστό σχεδιασμό και κατασκευή.



Εικόνα 2.4: Τεχνητός υδροβιότοπος ελεύθερης ή επιφανειακής ροής

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

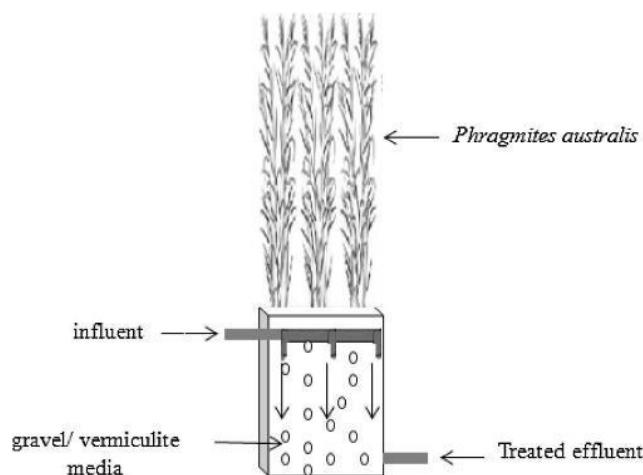
Η κατηγορία των τεχνητών υδροβιότοπων υποεπιφανειακής ροής, χωρίζεται σε δυο επιμέρους κατηγορίες, κατακόρυφης και οριζόντιας ροής.

- ο **Τεχνητοί υδροβιότοποι κατακόρυφης ροής**

Η τεχνολογία των τεχνητών υδροβιότοπων κατακόρυφης ροής, ή αλλιώς VFCWs (Vertical Flow Constructed Wetlands), βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην Ευρώπη αλλά και στις Ηνωμένες Πολιτείες (Kadlec και Wallace, 2009). Αποτελούνται από κλίνες κυμαινόμενου βάθους μεταξύ 0,45 έως 1,20 m και κλίσης πυθμένα 1-2%, η οποία ευνοεί την ροή και τη συλλογή του επεξεργασμένου λύματος. Ομοίως με τους άλλους τύπους τεχνητών υδροβιότοπων, ο πυθμένας και τα πρανή καλύπτονται με γεωεμβράνη ή με οπλισμένο σκυρόδεμα, ενώ το σύνηθες πληρωτικό υλικό είναι άμμος και/ή χαλίκια διαφορετικής διαμέτρου. Η πιο κοινή βλάστηση που επιλέγεται είναι τα καλάμια (*Phragmites Australis*) (Reed et al. 1995).

Δεδομένου ότι η ροή στο σύστημα είναι κατακόρυφη, το λύμα καταφέρνει να φτάσει στον πυθμένα χάρη στη βαρύτητα. Το απόβλητο εισάγεται στο σύστημα από διάτρητους, κατανεμημένους σε όλη την επιφάνεια, αγωγούς. Κατά μήκος τους, φέρουν ειδικές οπές από τις οποίες παρέχεται το υγρό απόβλητο. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ομοιόμορφη διανομή σε όλη την κλίνη (Reed et al. 1995). Το απόβλητο κατακλύζει την επιφάνεια και αφού διέλθει μέσα από το πληρωτικό υλικό, συλλέγεται από ένα σύστημα σωλήνων με οπές, ο οποίοι είναι κατανεμημένοι ομοιόμορφα στον πυθμένα της δεξαμενής και λειτουργούν ως στραγγιστικό δίκτυο για τη συλλογή και τελική διάθεση του επεξεργασμένου αποβλήτου (Ακράτος, 2006).

Τα πλεονεκτήματα αυτού του είδους τεχνητού υδροβιότοπου είναι η απαίτηση μικρότερης σχετικά έκτασης έναντι άλλων τεχνητών υδροβιότοπων, καθώς και η διατήρηση αερόβιων συνθηκών, λόγω της περιοδικής ανάπαυσης και επομένως αποκατάστασης αερόβιων συνθηκών εντός της κλίνης. Η περιοδική κατάκλιση οφείλεται στο μεγάλο πάχος υποστρώματος και στις συνθήκες ακόρεστης ροής (Καραμούζης, 2003).



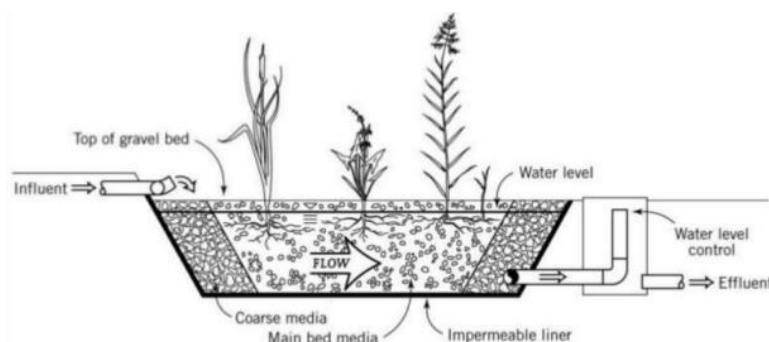
Εικόνα 2.5: Τεχνητοί υδροβιότοποι κατακόρυφης ροής

ο Τεχνητοί υδροβιότοποι οριζόντιας ροής

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής, ή αλλιώς HSF CWs (Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands) κατασκευάζονται από στεγανοποιημένες λεκάνες (αργιλική στρώση ή συνθετικό υλικό ή ολισμένο σκυρόδεμα) μέσου βάθους 40 – 60 cm. Τοποθετείται, επιπλέον, αδρανές πληρωτικό υλικό, διάμετρου κόκκων 2.5 – 5 mm, στο οποίο φυτεύεται η κατάλληλη υδροχαρής βλάστηση. Η κλίση του πυθμένα των λεκανών είναι 1 -2 % και το απόβλητο ρέει με υποεπιφανειακή οριζόντια ροή. Συνήθης βλάστηση είναι τα καλάμια και τα βούρλα (Kadlec and Knight 1996; Reed et al. 1995). Επιπλέον, η στάθμη του νερού διατηρείται περίπου 5 -15 cm κάτω από την κορυφή του υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο επιτελεί η ομοιόμορφη κατανομή των υγρών αποβλήτων, για αυτό η εισροή τους γίνεται μέσω ενός διάτρητου σωλήνα που διαμοιράζει το λύμα κατά πλάτος της κλίνης (Stefanakis et al., 2014). Εξαιτίας των παραπάνω δεδομένων, εξασφαλίζονται συνθήκες βραδείας ροής. Με αυτόν τον τρόπο η ροή διέρχεται μέσα από το πληρωτικό υλικό της κλίνης πετυχαίνοντας αποτελεσματικότερο καθαρισμό του υγρού αποβλήτου καθώς έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του πληρωτικού υλικού και το ριζικό σύστημα της βλάστησης (Ακράτος, 2006).

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό είναι ότι λόγω της παρουσίας των ριζών του φυτού αλλά και του πορώδους μέσου, ευνοείται η ανάπτυξη του βιοφίλμ (συσσωρευμένη βιομάζα βακτηρίων και εξωκυτταρικού υλικού). Το βιοφίλμ συμβάλλει δραστικά στην αφαίρεση της οργανικής ύλης και των αιωρούμενων στερεών (Stefanakis et al., 2014).

Η βασική διαφορά των τεχνητών υδροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής με τους τεχνητούς υδροβιότοπους ελεύθερης επιφάνειας είναι η μη ύπαρξη επιφανειακού νερού εκτεθειμένου στην ατμόσφαιρα. Το νερό ρέει οριζόντια και κάτω από την επιφάνεια του υποστρώματος, γεγονός που μειώνει τους κινδύνους του βιότοπου, της πανίδας και του ανθρώπου, ενώ, δεν είναι και τόσο ευνοϊκή η αναπαραγωγή κουνουπιών (Stefanakis et al., 2014). Οι υδροβιότοποι αυτής της κατηγορίας απαιτούν μικρή έκταση, πετυχαίνοντας παράλληλα υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης ρύπων. Ωστόσο, η κατασκευή τους έχει υψηλό σχετικά κόστος. Τέλος, ένα βασικό μειονέκτημα τους, είναι η πιθανή φραγή των πόρων του υλικού από μη καλό διαχωρισμό των λεπτόκοκκων στερεών από το υγρό (Ακράτος, 2006).



Εικόνα 2.6: Τεχνητοί υδροβιότοποι οριζόντιας ροής

2.4.4 Απομάκρυνση οργανικών ρύπων στους τεχνητούς υδροβιότοπους

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία του αποβλήτου στους τεχνητούς υδροβιότοπους είναι όμοιες με αυτές που συμβαίνουν στα φυσικά οικοσυστήματα. Η αποδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί να προκύψει είτε μέσω αερόβιων είτε μέσω αναερόβιων διεργασιών. Οι κύριοι ρύποι που απομακρύνονται οργανικοί ρύποι, άζωτο, φώσφορος, στερεά σωματίδια, μέταλλα, αμμωνία, καθώς και παθογόνοι οργανισμοί.

Ακόμη, η αφαίρεση ρύπων εξαρτάται και από τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες και το τοπικό κλίμα. Δηλαδή, η θερμοκρασία που επικρατεί στην περιοχή, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) αλλά και το είδος βλάστησης είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους, οι οποίες είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την απομάκρυνση ρύπων από τους τεχνητούς υδροβιότοπους. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος επηρεάζει τις διαδικασίες αφαίρεσης ρύπων, όπως αζώτου, οργανικής ύλης κ.α. Σύμφωνα με τους Bakhshoodeh et al. (2020) μελέτες έχουν διαπιστώσει ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για την αποδοτικότερη απομάκρυνση είναι αυτή των 30°C .

Επιπλέον, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) είναι μια παράμετρος καθοριστικής σημασίας για την αφαίρεση ρύπων σε τεχνητούς υδροβιότοπους. Ένας υψηλός χρόνος παραμονής κρίνεται ότι επιτυγχάνει υψηλότερη απομάκρυνση ρύπων, αντίθετα με ένα μικρότερο χρόνο παραμονής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι όσο

πιο αργά το λύμα οδηγείται στην έξοδο της εγκατάστασης, τόσο περισσότερο χρόνο επαφής θα έχει με το εσωτερικό περιβάλλον της μονάδας. Όμως, ένας μεγάλος υδραυλικός χρόνος παραμονής συνεπάγεται με μεγαλύτερες απαιτήσεις σε έκταση, άρα και σε μεγαλύτερο κόστος κατασκευής.

Η ισορροπία μεταξύ των διεργασιών εξαρτάται από το οργανικό φορτίο καθώς και από την παροχή οξυγόνου. Το οργανικό φορτίο προέρχεται κυρίως από την εισροή του αποβλήτου. Η παροχή του οξυγόνου γίνεται μέσω της ελεύθερης επιφάνειας του νερού και των αλγών που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια των αναδυσόμενων φυτών. Ακόμη από τις ρίζες των φυτών διαρρέεται κάποια ποσότητα οξυγόνου. Όπου η πυκνότητα των ριζών είναι υψηλή η διαρροή αυτή συνεισφέρει στην παροχή οξυγόνου και στα επιφανειακά στρώματα εδάφους. Η ροή οξυγόνου από τις ρίζες είναι μικρή και δεν είναι ο κύριος μηχανισμός αποδόμησης των φορτίων του άνθρακα. Ένα από τα πλεονεκτήματα ενός πιο περίπλοκου συστήματος επεξεργασίας, όπως το σύστημα ενός τεχνητού υδροβιότοπου, είναι, ως ένα σημείο, ότι αυτοί οι διαδοχικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης μπορούν να συμπιεστούν στο χώρο και στο χρόνο (Σωτηροπούλου, 2010).

2.5 Φυτά υγροβιότοπου

2.5.1 Αλόφυτα

Τα αλόφυτα ή αλόφιλα είναι φυτά των οποίων η ανάπτυξη δεν παρεμποδίζεται αλλά αντίθετα ευνοείται κάτω από συνθήκες υψηλής εδαφικής αλατότητας. Τα αλόφυτα διαθέτουν εξειδικευμένους μηχανισμούς, οι οποίοι επιτρέπουν στους φυτικούς ιστούς τους να συσσωρεύουν άλατα σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χωρίς να προκαλούνται συμπτώματα τοξικότητας και χωρίς να μειώνεται ο ρυθμός αύξησης τους. Λόγω αυτής της ικανότητας τους, τα αλόφυτα προσλαμβάνουν άλατα από το περιβάλλον των ριζών τους και τα χρησιμοποιούν για να αυξήσουν το ωσμωτικό δυναμικό των φύλλων τους σε τιμές υψηλότερες από το ωσμωτικό δυναμικό του εδαφικού νερού. Με αυτόν τον τρόπο τα αλόφυτα μπορούν να προσλαμβάνουν νερό από το περιβάλλον των ριζών απρόσκοπτα, παρά το υψηλό ωσμωτικό δυναμικό του εδαφικού νερού (Manousaki and Kalogerakis, 2011).

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

2.5.2 *Juncus Acutus*

Κύρια παράμετρος για την επιτυχία και την αποτελεσματικότητα ενός υγροβιότοπου είναι η επιλογή του φυτού. Τα αλόφυτα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την έρευνα της αφαίρεσης οργανικών ρύπων, λόγω της ικανότητάς τους να ανέχονται ένα ευρύτερο φάσμα καταπόνησης. Το *J. acutus* είναι ένα πολυετές φυτό αλμυρού βάλτου εξαιρετικά ανταγωνιστικό σε αμμώδη εδάφη. Άλλα είδη της

οικογένειας *Juncus* έχουν χρησιμοποιηθεί σε έργα υδροβιοτόπων σε όλο τον κόσμο, ενώ η καταλληλότητα του *J. acutus* έχει εξεταστεί ξανά στο παρελθόν για την επεξεργασία λυμάτων, την απομάκρυνση οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων σε τεχνητούς υδροβιοτόπους (Γκαύρου, 2016, Vymazal et al., 2016). Το γένος *Juncus* αποτελείται από φυτά που ευδοκούν σε αλατούχα εδάφη γνωστά ως αλόφυτα, βαλτώδη είδη χωρίς φύλα ή πολυετή φυτά και σπανιότερα ετήσια χόρτα. Η οικογένεια *Juncaceae* αριθμεί περίπου 400 είδη τα οποία ταξινομούνται σε 8 γένη (*Andesia*, *Distichia*, *Juncus*, *Lisula*, *Marsippospermum*, *Oxychloe*, *Prionium*, *Rostkovia*) με το *Juncus acutus* να αποτελεί το γνωστότερο και μεγαλύτερο από τα γένη της οικογένειας (Syranidou et al., 2017). Τα βούρλα συγκαταλέγονται στο γένος *Juncus* αυτής της οικογένειας, η πλειονότητα των οποίων απαρτίζεται από μια πυκνή ομάδα ανθοφόρων στελεχών, χωρίς γόνατα και φύλλα, τα οποία μερικές φορές ξεπερνούν και το ύψος του ενός μέτρου. Το βούρλο ευδοκμεί σε αλμυρά έλη και συμβάλλει στη μείωση της διάβρωσης του εδάφους. Ακόμα, διακρίνεται για την ανθεκτικότητα του στις περιβαλλοντικές πιέσεις, όπως αλατότητα, ξηρασία, υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες και μπορεί να αναπτυχθεί σε ρυπασμένες περιοχές (Σοφιανός, 2016; Brown and Brooks, 2002).



Εικόνα 2.7: Βούρλο (*Juncus Acutus*)

2.6 Λύμα

Ως λύμα χαρακτηρίζουμε το χρησιμοποιημένο νερό που προέρχεται από ανθρώπινα απόβλητα, υπολείμματα τροφίμων, σαπουνία και χημικές ουσίες. Επίσης εργοστάσια και επιχειρήσεις, δημιουργούν τα βιομηχανικά απόβλητα, τα οποία προστίθενται στα απόβλητα οικιακής χρήσης (United States Government). Κάθε μέρα τίθενται προς επεξεργασία δισεκατομμύρια τόνοι νερού. Σκοπός της επεξεργασίας αυτής είναι η επαναχρησιμοποίησή του. Ωστόσο σε σχέση με εκείνες τις περιόδους, σήμερα στόχος μας είναι και η αύξηση της ποιότητας του (Καλαβρουζιώτης et al., 2010). Αν η επεξεργασία του αποβλήτου είναι αποτυχημένη, υπάρχουν πιθανοί κίνδυνοι όχι μόνο για το περιβάλλον, αλλά και για την ανθρώπινη υγεία. Για αυτό λόγο σε πολλές χώρες της Ευρώπης, υποβάλλονται στόχοι, όσων αφορά την ποιότητα του νερού, καθώς και την διασφάλιση της ασφάλειας των τροφίμων (Dobrowolski et al., 2008).

2.7 Ποιότητα Λύματος

Μεγάλη προτεραιότητα τα τελευταία χρόνια στην ποιότητα του επεξεργασμένου νερού. Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων γίνονται τακτικά μετρήσεις για να ελεγχθούν ποσότητες χημικών στοιχείων και ενώσεων που μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη των φυτών ή τις ιδιότητες του εδάφους καθώς επίσης γίνεται και έλεγχος στο (BOD, COD, SS), που σκοπός μας είναι μέσω της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης να το μειώσουμε σε αρκετά υψηλό βαθμό (Pedrero et al., 2010).

Οι βασικές κατηγορίες που επηρεάζουν την ποιότητα του επεξεργασμένου νερού είναι οι παρακάτω:

- **Θρεπτικές Ουσίες:** Τα επεξεργασμένα λύματα είναι πλούσια σε θρεπτικές ουσίες, το οποίο είναι ταυτόχρονα θετικό και αρνητικό για την ανάπτυξη των φυτών. Ο λόγος που αποτελεί μειονέκτημα είναι ότι σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει υπερβολική βλαστική ανάπτυξη, ανομοιόμορφη ωριμότητα και μειωμένη ποιότητα.

- **Τοξικά Συστατικά:** Ανάλογα με το είδος των αποβλήτων που καταλήγουν σε ένα κέντρο βιολογικού καθαρισμού υπάρχει περίπτωση να υπάρχουν τοξικά ιόντα στο υγρό απόβλητο. Τα φυτά είναι οργανισμοί, που απορροφούν οργανικές ουσίες από το χώμα μέσω του ριζικού τους συστήματος. Αυτό φέρει σαν αποτέλεσμα αν το απόβλητο περιέχει τοξικές ουσίες να υποβαθμιστούν και να μολυνθούν οι καλλιέργειες.

- **Αλατότητα:** Η κάθε καλλιέργεια έχει διαφορετική ανοχή στα επίπεδα αλατιού που μπορεί να δεχτεί. Με την συσσώρευση επεξεργασμένων λυμάτων αυξάνεται η αλατότητα. Αυτό φέρει σαν αποτέλεσμα είτε να γίνεται αποστράγγιση του τελικού προϊόντος για την μείωση της ποσότητας αλατιού, είτε γίνεται ανάμειξη με ποσότητες γλυκού νερού για να γίνει αραίωση του αλατιού αυξάνοντας τον όγκο του διαλύματος.

Κεφάλαιο 3

Υλικά και Μέθοδοι

3.1 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελείται από τρεις μονάδες τεχνητών υδροβιότοπων οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής. Οι διαστάσεις τους είναι 90 cm μήκος, 30 cm πλάτος, 40 cm ύψος και λειτουργικό όγκο 108L. Το πληρωτικό υλικό που υπάρχει και στους τρεις υδροβιότοπους είναι χαλίκια διαφορετικών μεγεθών. Η βλάστηση που επιλέχθηκε και στις τρεις μονάδες είναι το αλόφυτο *Juncus Acutus* γνωστό και ως Βούρλο. Το πείραμα διήρκεσε 7 μήνες ξεκίνησε τέλη Φλεβάρη και τελείωσε τέλη Σεπτεμβρίου του 2022.

Η κάθε μονάδα απαρτίζεται από ένα εξωτερικό δοχείο 10 L (tank) στο οποίο προστίθεται ο οργανικός ρύπος, μία αντλία τροφοδοσίας για την ανακυκλοφορία του νερού συνδεδεμένη με σωληνάκια, σωλήνα που συνδέει τον υδροβιότοπο με το tank του. Ωστόσο σε καθένα από τους υδροβιότοπους έχουμε διαφορετικές συνθήκες όπως αναλύονται παρακάτω.



Εικόνα 3.9: Πειραματική Διάταξη

Υδροβιότοπος 1 (W1)

Ο πρώτος υδροβιότοπος λειτουργεί ως υδροβιότοπος ελέγχου, εφόσον αποτελείται μόνο από το πληρωτικό υλικό και το φυτό.

Υδροβιότοπος 2 (W2)

Ο δεύτερος υδροβιότοπος είναι συνδεδεμένος με αεριοσυμπιεστή οποίος συνδέεται με ένα νανοσωλήνα (nanotube), ώστε να έχουμε παροχή αέρα υπό την μορφή nanobubbles στο σύστημα.



Εικόνα 3.10: Υγροβιότοπος 2 (W2)

Υγροβιότοπος 3 (W3)

Ο τρίτος υγροβιότοπος έχει τοποθετημένες τρεις πλάκες σιδήρου με ηλεκτρόδια οι οποίες είναι συνδεδεμένες με μία μπαταρία ώστε να έχουμε ηλεκτρόλυση στο σύστημα. Η πλάκες έχουν πόρους ώστε να μπορεί να περνάει το νερό μέσα από αυτές. Αποτέλεσμα των πλακών είναι να έχουμε δυο καθόδους στην αρχή (in) και στο τέλος (end) του συστήματος (παραγωγή υδρογόνου) και μία άνοδο στην μέση (mid) του συστήματος (παραγωγή οξυγόνου). Στην άνοδο, το υπόστρωμα υφίσταται οξείδωση από ηλεκτρογόνα μικρόβια για την παροχή ηλεκτρονίων και ιόντων υδρογόνου.



Εικόνα 3.11: Ηλεκτρόδια στο εσωτερικό του υγροβιότοπου

Control air

Ακόμη, δημιουργήθηκε ένας υγροβιότοπος μικρότερης κλίμακας μέσα στο εργαστήριο για έλεγχο απομάκρυνσης μόνο με αερισμό, αντίστοιχο του υγροβιότοπου δύο (W2), χωρίς το φυτό συνδεδεμένο με nanobubbler, με διαστάσεις 23cm μήκος, 16cm πλάτος και 14cm ύψος. Στον συγκεκριμένο υγροβιότοπο μετρήθηκαν τα λίτρα ανά λεπτό (lpm) ώστε να είναι αντίστοιχα με τον υγροβιότοπο 2.



Εικόνα 3.12: Control air

3.2.1 Προετοιμασία οργανικών ρύπων

Η προετοιμασία των ρύπων γινόταν στο εργαστήριο ώστε να φτιαχτεί η κατάλληλη ποσότητα οργανικού ρύπου που στην συνέχεια θα μπει στα συστήματα στο θερμοκήπιο. Αρχικά για την φαινόλη φτιαχνόταν μείγμα συγκέντρωσης 15g phenol/L νερού. Επομένως πρώτο βήμα ήταν η ζύγιση της καθαρής φαινόλης και στην συνέχεια η κατασκευή του μείγματος μέσα σε ογκομετρική φιάλη. Το τολουόλιο ζυγιζόταν απευθείας σε γυάλινο μπουκαλάκι, η ανάλογη ποσότητα με την συγκέντρωση του κάθε κύκλου ώστε να προστεθεί απευθείας στο σύστημα. Πριν την εκκίνηση κάθε κύκλου όπου προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του εκάστοτε ρύπου και γίνονταν οι κατάλληλοι υπολογισμοί ώστε να προστεθεί η σωστή ποσότητα στα συστήματα.

3.2.2 Προετοιμασία λύματος

Κατά τον τελευταίο κύκλο τα tanks των υγροβιοτόπων γεμίζονταν με λύμα από την είσοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας του βιολογικού του Δήμου Πλατανιά (ΔΕΥΑΒΑ). Πριν, την είσοδο στο βιολογικό λήφθηκαν 10 λίτρα σε κάθε tank (3 συνολικά) καθώς και άλλο ένα μπουκάλι 2 λίτρα ώστε να γίνει χαρακτηρισμός του αρχικού λύματος.

3.2.3 Προετοιμασία θρεπτικών

Στην αρχή κάθε κύκλου προστέθηκαν θρεπτικά (N και P) στους υγροβιότοπους. Η προσθήκη θρεπτικών βοήθησε την ανάπτυξη του φυτού επομένως και την βιοαποδόμηση των ρύπων. Τα θρεπτικά φτιαχνόντουσαν από δισόξινο

φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) και νιτρικό κάλιο (KNO_3) από την εμπειρική αναλογία C:N:P ,100:10:1 έχοντας ήδη μετρήσει τον άνθρακα στα συστήματα, ώστε τα φυτά να πάρουν την κατάλληλη ποσότητα φωσφόρου και αζώτου.

3.3 Δειγματοληψία και επεξεργασία

Για την πραγματοποίηση πειράματος γινόταν δειγματοληψία καθημερινά σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο (24 ώρες) , παίρνοντας δείγμα από δύο διαφορετικά σημεία του κάθε υδροβιότοπου. Το ένα σημείο ήταν η δεξαμενή του κάθε υδροβιότοπου και το δεύτερο σημείο ήταν η έξοδος του υδροβιότοπου. Στα δείγματα αυτά (συνολικά έξι δείγματα) γινόταν η κατάλληλη αραίωση , φιλτράρονταν με φίλτρο 45 μm ,ενώ στους δύο τελευταίους κύκλους όπου είχε προστεθεί λύμα , με φίλτρο 1 μm και στην συνέχεια μετρίονταν η συγκέντρωση του οργανικού ρύπου στην HPLC.

Τέλος, μετρίονταν σε τοποθετημένα falcon ενδιάμεσα από τα δύο φυτά του κάθε υδροβιότοπου (mid) και στην άκρη (end) με εξαίρεση τον τρίτο όπου μετρίονταν και στην αρχή (in) τα pH, DO, ORP, T, EC.



Εικόνα 3.13: Σημεία μέτρησης pH,ORP,DO,EC,T

Σε κάθε δειγματοληψία, αφού είχε φορεθεί ο κατάλληλος εξοπλισμός, αναγραφόνταν πάνω στα γυάλινα φιαλίδια η ημερομηνία και το σημείο από το οποίο λαμβανόταν το δείγμα (Υδροβιότοπος 1 έξοδος, υδροβιότοπος 1 δεξαμενή εξίσου για τους άλλους δύο υδροβιότοπους). Αρχικά, με την χρήση πουάρ και σιφωνίου λαμβάνονταν περίπου 10 mL δείγματος από την δεξαμενή του κάθε υδροβιότοπου. Στην συνέχεια , ανοίγοντας το βρυσάκι στην έξοδο του υδροβιότοπου λαμβανόταν το δεύτερο δείγμα περίπου 10 mL.

3.4 Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (ή απόδοσης) HPLC

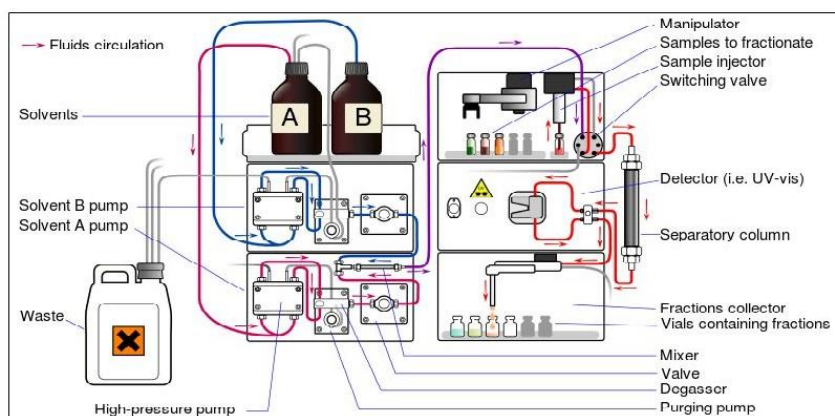
3.4.1 Υγρή Χρωματογραφία

Η HPLC είναι χρωματογραφική μέθοδος που αποτελεί εξέλιξη της κλασικής χρωματογραφίας. Αναπτύχθηκε μέσα από τις συνεχείς προσπάθειες βελτίωσης της απλής χρωματογραφίας στήλης και χρησιμοποιεί μεγάλες πιέσεις (μέχρι και 100 MPa=1000 bar), οι οποίες είναι απαραίτητες, καθώς γίνεται χρήση μικρόκοκκων υλικών πλήρωσης (σύννηθες μέγεθος σωματιδίων 3-5 μm). Επιτυγχάνονται έτσι καλύτεροι και ταχύτεροι διαχωρισμοί μιγμάτων.

3.4.2 Οργανολογία HPLC

Η HPLC αποτελείται από τα παρακάτω τμήματα:

- 1) Φιάλη(ες) αποθήκευσης διαλυτών.
- 2) Αντλία (υψηλής πίεσης).
- 3) Μονάδα εισαγωγής δείγματος (ειδική βαλβίδα).
- 4) Χρωματογραφική στήλη.
- 5) Ανιχνευτή.
- 6) Σύστημα καταγραφής και αποθήκευσης των αποτελεσμάτων.
- 7) Δοχείο συλλογής αποβλήτων.



Εικόνα 3.14: Οργανολογία HPLC

Η προώθηση του διαλύτη (κινητή φάση) διαμέσου του υλικού πλήρωσης της στήλης (στατική φάση) επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλίας υψηλής πίεσης. Στη χρωματογραφική στήλη λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος. Πολλά συστήματα περιλαμβάνουν κι έναν φούρνο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας της στήλης. Η διεργασία του χρωματογραφικού διαχωρισμού αρχίζει με την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη με τη βοήθεια ειδικής βαλβίδας. Κάθε ένα από τα συστατικά του δείγματος εκλούεται και εμφανίζεται ως κορυφή στο σύστημα καταγραφής. Η ανίχνευση των εκλούόμενων συστατικών αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο και μπορεί να είναι είτε εκλεκτική είτε όχι, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο ανιχνευτή. Η απόκριση του ανιχνευτή για κάθε ένα από τα συστατικά του δείγματος είτε καταγράφεται σε χαρτί, είτε απεικονίζεται στην οθόνη του υπολογιστή και αποτελεί το χρωματογράφημα του διαχωρισμού, ενώ η αποθήκευση των αναλυτικών δεδομένων γίνεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

3.4.3 Μηχανισμοί διαχωρισμού

Οι μηχανισμοί διαχωρισμού, στους οποίους βασίζονται οι χρωματογραφικοί διαχωρισμοί, κατατάσσονται στις παρακάτω βασικές κατηγορίες:

- 1) Προσρόφηση.
- 2) Κατανομή.
- 3) Ιοντοανταλλαγή.
- 4) Αποκλεισμός μεγέθους.

Με την κατάλληλη επιλογή στατικής και κινητής φάσης μπορούμε να εφαρμόσουμε στην HPLC όλα τα παραπάνω είδη μηχανισμών και ανάλογα με το μηχανισμό διαχωρισμού που χρησιμοποιείται, ονομάζεται και η αντίστοιχη μέθοδος υγρής

3.4.4 Επεξεργασία δειγμάτων στην HPLC

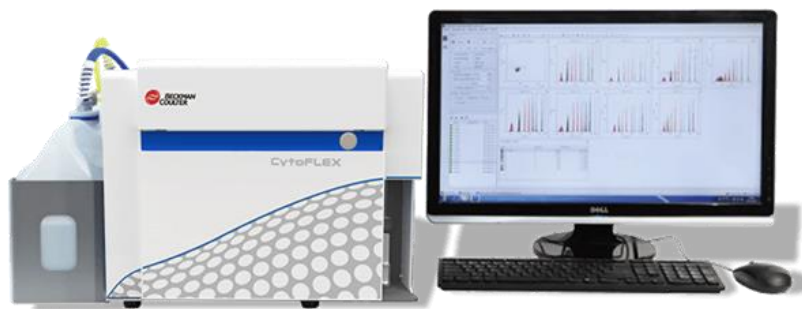
Για την μέτρηση της φαινόλης στην HPLC , το πρώτο βήμα ήταν η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης όπου φτιάχτηκαν οι συγκεντρώσεις 1 , 0.5,0.2,0.1,0.05 (ppm), αφού καθορίστηκε το μήκος κύματος στα 234 ± 8 nm. Η HPLC διαθέτει ανιχνευτή φθορισμού RF. Για την έκλουση του εκάστοτε δείγματος από την στήλη της HPLC χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο (ACN) και απιονισμένο νερό σε αναλογία 80:20. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Nucleosil 100-5 C18.

Για την μέτρηση του τολουολίου στην HPLC , το πρώτο βήμα ήταν η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης όπου φτιάχτηκαν οι συγκεντρώσεις 45,10,5,1,0,5, 0.1,0,05(ppm) ,αφού καθορίστηκε το μήκος κύματος στα 205 ± 8 nm. Η HPLC διαθέτει ανιχνευτές τύπου PDA (σειράς φωτοδιόδων) με δυνατότητα λήψεως φάσματος απορρόφησης κάθε εξερχόμενου συστατικού και δυνατότητα προσδιορισμού καθαρότητας κορυφής. Για την έκλουση του εκάστοτε δείγματος από την στήλη της HPLC χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο και απιονισμένο νερό σε αναλογία 60:40. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Discovery HS C18.

Ακόμη, για την μέτρηση του συνδυασμού των δύο οργανικών ρύπων στην HPLC, το πρώτο βήμα ήταν η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης όπου φτιάχτηκαν οι συγκεντρώσεις 45,10,5,1,0,5, 0.1,0.05 (ppm) ,αφού καθορίστηκε το μήκος κύματος στα 205 ± 8 nm. Η HPLC διαθέτει ανιχνευτές τύπου PDA (σειράς φωτοδιόδων) με δυνατότητα λήψεως φάσματος απορρόφησης κάθε εξερχόμενου συστατικού και δυνατότητα προσδιορισμού καθαρότητας κορυφής. Για την έκλουση του εκάστοτε δείγματος από την στήλη της HPLC χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο και απιονισμένο νερό σε αναλογία 60:40. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Discovery HS C18.

3.5.1 Κυτταρόμετρο ροής

Η κυτταρομετρία ροής είναι μία τεχνική που επιτρέπει τη μελέτη κυτταρικών πληθυσμών μέσω ανάλυσης της σκέδασης του φωτός από τα κύτταρα καθώς και της εκπομπής φθορισμού από αυτά.



Εικόνα 3.15: Κυτταρόμετρο ροής CytoFLEX

Στο συγκεκριμένο πείραμα για την ποιοτική και ποσοτική μέτρηση των βιολογικών και φυσικών ιδιοτήτων των κυττάρων και άλλων σωματιδίων χρησιμοποιείται το κυτταρόμετρο CytoFLEX της Beckman Coulter Life Sciences. Το όργανο αποτελείται από τρία βασικά συστατικά: τα δοχεία ρευστών (Fluid Containers) που είναι το σημείο που εισέρχεται η θήκη των ρευστών και των υγρών απόβλητων, το κυτταρόμετρο (Cytometer) που παράγει και συλλέγει τα σήματα και το λογισμικό ανάλυσης δεδομένων κυτταρομετρίας (Workstation).

3.5.2 Μέτρηση κυττάρων

Ακόμη, μία φορά στο τέλος κάθε κύκλου κάθε κύκλου πάρθηκε δείγμα από ένα σημείο κοντά στις ρίζες των φυτών κάθε υγροβιότοπου (10 mL) εκτός από τον τρίτο υγροβιότοπο που πάρθηκε δείγμα από δύο σημεία, κοντά στην ρίζα στην αρχή (in) και στη μέση (mid), το οποίο φιλτραρίστηκε με φίλτρο 11μm glass microfiber filter (Whatman) ώστε να μετρηθούν τα κύτταρα στο κυτταρόμετρο. Τα κύτταρα του δείγματος σημαίνονται με φθορίζουσες χρωστικές. Στον κυτταρομετρητή προσπίπτει πάνω τους η δεσμίδα φωτός η οποία προκαλεί πρόσθια αλλά και πλάγια σκέδαση, η οποία παρέχει πληροφορίες για το μέγεθος και την εσωτερική ποικιλομορφία των κυττάρων αντίστοιχα. Ακόμη, η ακτίνα laser διεγείρει τις φθορίζουσες χρωστικές οι οποίες βρίσκονται πλέον στις επιφάνειες των κυττάρων, οπότε τα κύτταρα εκπέμπουν διαφορετικά μήκη κύματος βάσει των οποίων διευκολύνεται ο διαχωρισμός τους σε κατάλληλους υποπληθυσμούς.

Η εμπρόσθια σκέδαση "FSC" (Forward Scattering) σχετίζεται με το μέγεθος του κυττάρου και η πλάγια σκέδαση "SSC" (Side Scattering) εξαρτάται από την εσωτερική πολυπλοκότητα του σωματιδίου όπως το σχήμα του πυρήνα ή τον αριθμό κυτταροπλασματικών σωματιδίων

3.5.3 Προσδιορισμός pH, ORP, EC, T, DO

Οι καθημερινές μετρήσεις χωρίζονταν σε δύο σκέλη. Το πρώτο μέρος ήταν οι μετρήσεις που γίνονταν με την βοήθεια του φορητού πολυμέτρου δύο καναλιών Hach HQ40D field case, στις οποίες και πραγματοποιούνταν οι μετρήσεις των pH, διαλυμένου οξυγόνου (DO), δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP), ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και θερμοκρασίας (T) τοποθετώντας το κατάλληλο ηλεκτρόδιο κάθε φορά μέσα στο πλαστικό φιαλίδιο (falcon) που ήταν τοποθετημένα σε διαφορετικά σημεία μέσα σε κάθε υγροβιότοπο (για W1,W2 τα σημεία ήταν mid end και για W3 in,mid,end).



Εικόνα 3.16:Πολύμετρο Hach HQ40D field case

3.6 Προσδιορισμός COD,TSS, ολικού αζώτου, ολικού φωσφόρου και νιτρικών

3.6.1 Προσδιορισμός Αιωρούμενων Στερεών (Total Suspended Solids, TSS)

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

- 1) Αναγραφή του είδους του δείγματος σε κάθε πιατάκι με το φίλτρο που προορίζεται για διήθηση
- 2) Ξήρανση του φίλτρου για 24 ώρες
- 3) Ζύγιση του πιάτου με το φίλτρο στην αναλυτική ζυγαριά
- 4) Τοποθέτηση του φίλτρου και φιλτράρισμα με σύριγγα
- 5) Όταν ολοκληρωθεί η διήθηση, αφαιρείται το φίλτρο με μία λαβίδα, τοποθετείται στο αλουμινένιο πιατάκι και κατόπιν στον φούρνο για 24 ώρες στους 103-105οC και στην συνέχεια αφαιρείτε το πιατάκι από το φούρνο και παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου ωσότου κρυώσει
- 6) Ζύγιση και καταγραφή του τελικού βάρους του φίλτρου



Εικόνα 3.87: Δείγμα χωρίς φιλτράρισμα



Εικόνα 3.18: Δείγμα μετά από φιλτράρισμα

3.6.2 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

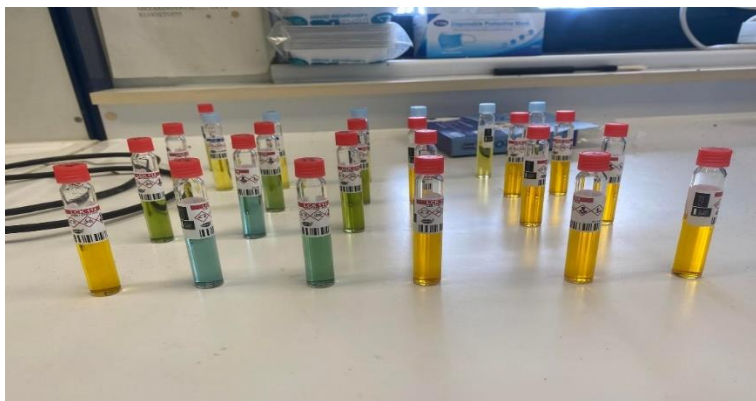
Για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, δηλαδή της ποσότητας οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO_2 και H_2O , χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη διαδικασία.

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

- Φιαλίδια kit με όλα τα απαραίτητα αντιδραστήρια (LCK 114)
- Φασματοφωτόμετρο Hach
- Θερμοαντιδραστήρας
- Πιπέτα 1000μl και tips

Η διαδικασία για την μέτρηση του COD ήταν η ακόλουθη:

- 1) Ανακίνηση των φιαλιδίων με τα αντιδραστήρια για να διαλυθεί το ίζημα στον πυθμένα
- 2) Προσθήκη 2 ml δείγματος με την πιπέτα στο ειδικό φιαλίδιο
- 3) Τοποθέτηση φιαλιδίου στον θερμοαντιδραστήρα για 2 ώρες στους 148°C
- 4) Μετά το πέρας των 2 ωρών αφήνεται το δείγμα να κρυώσει περίπου μισή ώρα
- 5) Σκούπισμα με χαρτί του εξωτερικού του φιαλιδίου και μέτρηση του COD στο φασματοφωτόμετρο HACH



Εικόνα 3.99: Μέτρηση COD

3.6.3 Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου (Total P) , ολικού αζώτου (Total N) και νιτρικών (NO_3^- -N)

Για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό κιτ LCK-349 ($\text{PO}_4\text{-P/PO}_4$) της εταιρίας Hach. Όσον αφορά τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό κιτ LCK-238 (5-40 LATON) της εταιρίας Hach και για τον προσδιορισμό των νιτρικών χρησιμοποιήθηκε το εργαστηριακό κιτ LCK-339 της εταιρείας Hach.

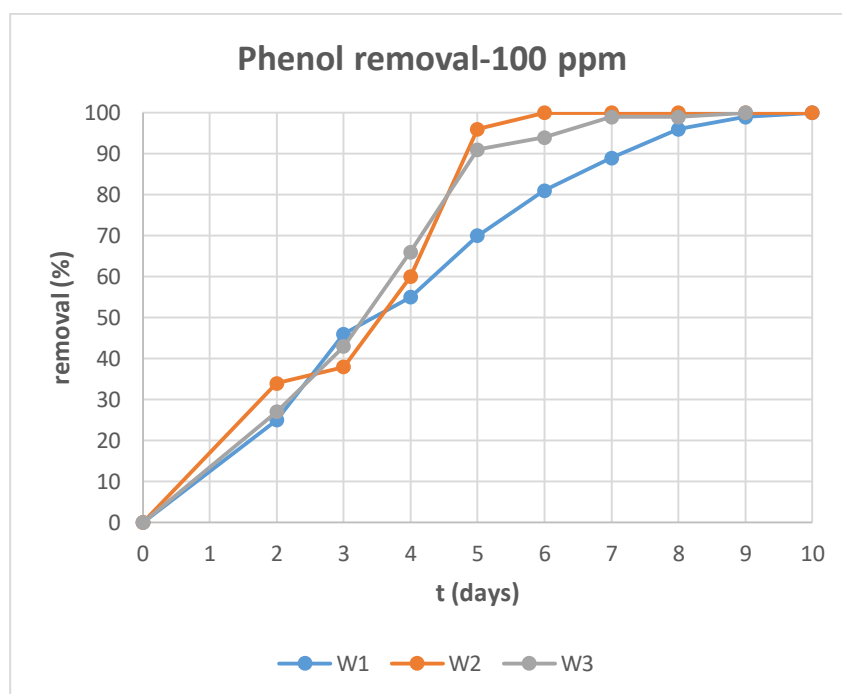
Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Απομάκρυνση φαινόλης

4.1.1 Πρώτος κύκλος

Ο πρώτος κύκλος ξεκίνησε με αρχική συγκέντρωση 100 ppm (3000 mg φαινόλης). Μέση θερμοκρασία ήταν 12.7 °C. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την βοήθεια τεχνητού υδροβιότοπου και με το αλόφυτο *J. acutus* για την απομάκρυνση φαινόλης εμφανίζουν απομάκρυνση 100% και παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 1: Απομάκρυνση φαινόλης (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W₁, W₂ και W₃.

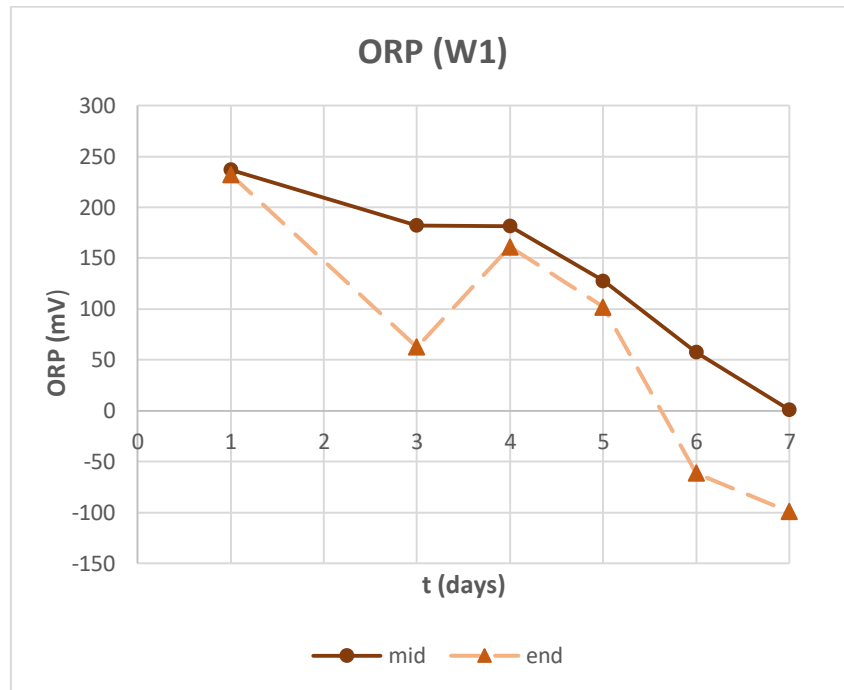
Παρατηρούμε ότι στο υγροβιότοπο 1 η απομάκρυνση φτάνει το 100% σε 10 ημέρες, στον υγροβιότοπο 2 σε 6 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 8 ημέρες. Συμπεραίνουμε, ότι η καλύτερη απομάκρυνση γίνεται στο σύστημα με τον αερισμό. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα pH, DO, ORP για καθένα από τους υγροβιότοπους.

W1- Υγροβιότοπος 1:

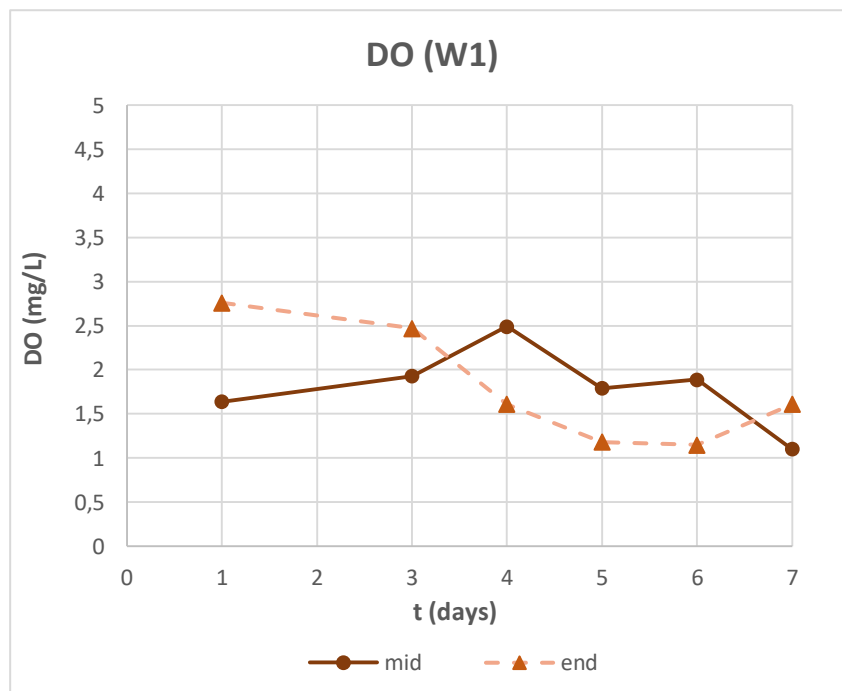
Το pH κυμάνθηκε από 7.1 μέχρι 7.5 κοντά στην ριζόσφαιρα του W1 (mid) και από 7.2 μέχρι 7.6 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 1.12 μέχρι 2.75 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W1 (mid) και από 1.96 μέχρι 2.92 mg/L στην έξοδο

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και Συζήτηση

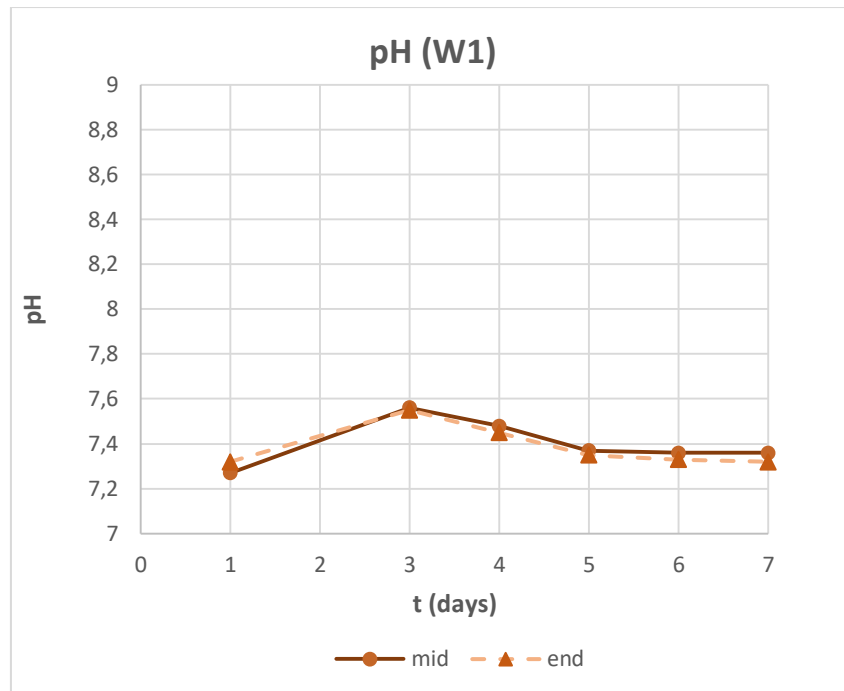
του (end). Τέλος, το ORP κυμάνθηκε από 0.8 σε 237.1 mV κοντά στην ριζόσφαιρα W1 (mid) και από -99.3 σε 232.2 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 2: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



Διάγραμμα 3: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.

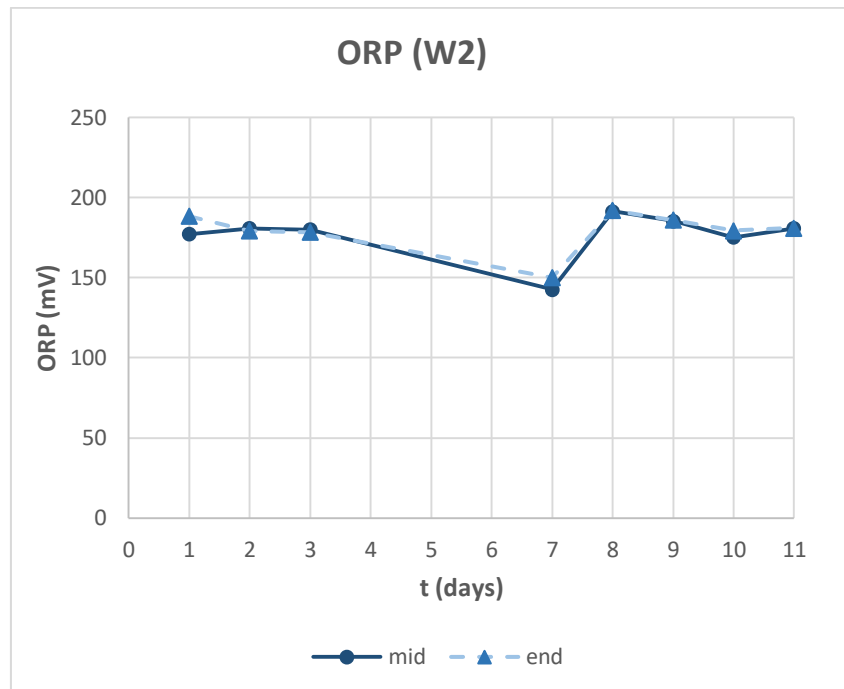


Διάγραμμα 4: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.

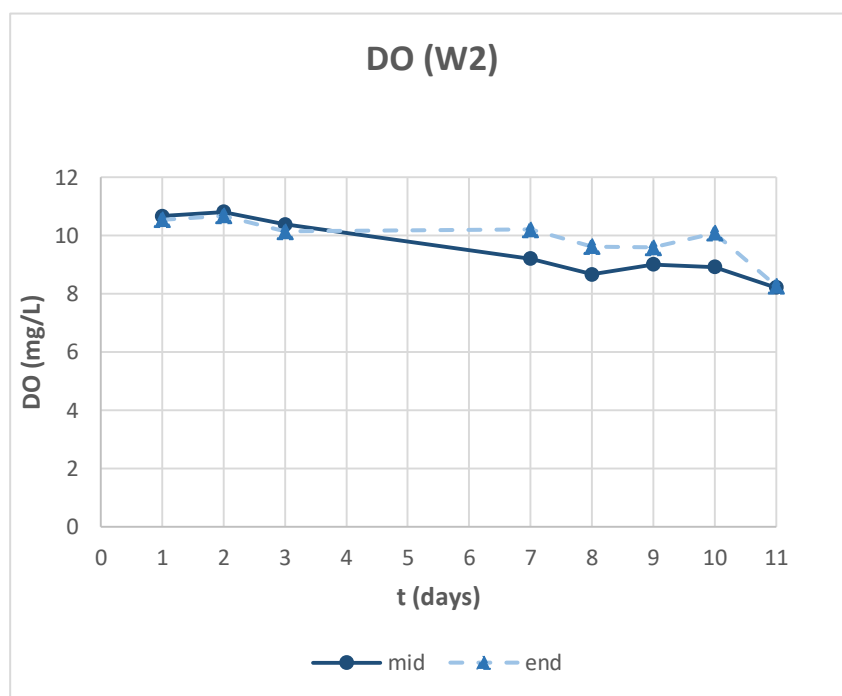
W2- Δεύτερος Υγροβιότοπος:

Το pH κυμάνθηκε από 7.8 μέχρι 8.2 κοντά στη ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 7.5 μέχρι 8 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 8 μέχρι 10.25 mg/L κοντά στη ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 8 μέχρι 10.2 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 150 μέχρι 191 mV κοντά στη ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 150 μέχρι 191.7 mV στην έξοδο του (end).

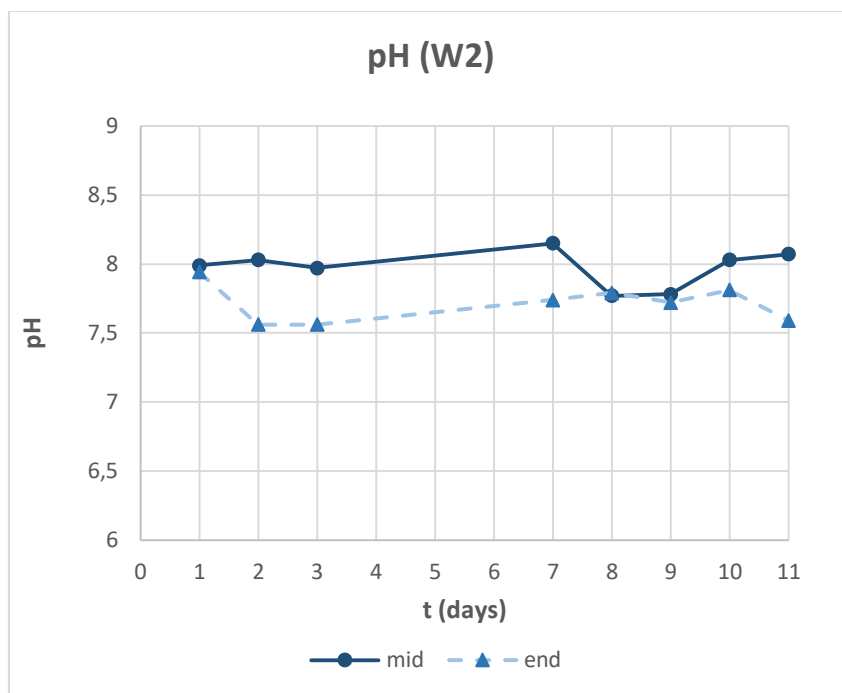
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και Συζήτηση



Διάγραμμα 5: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.



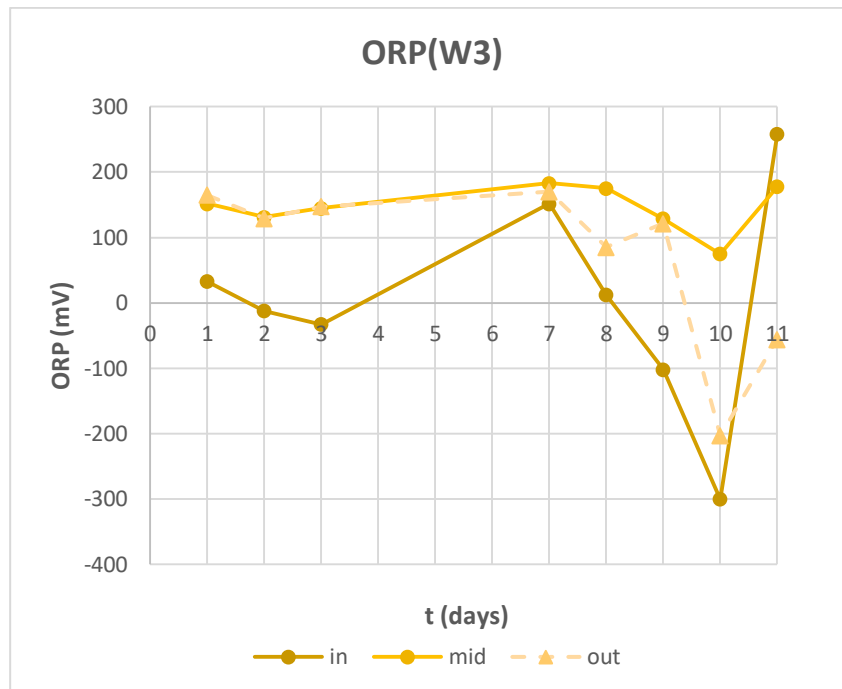
Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.



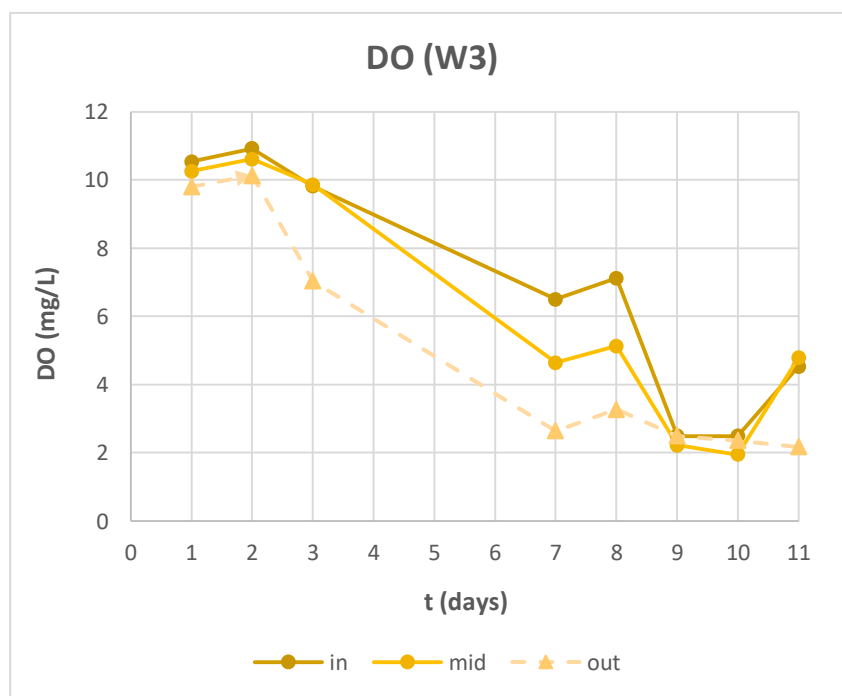
Διάγραμμα 7: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.

W3- Τρίτος Υγροβιότοπος:

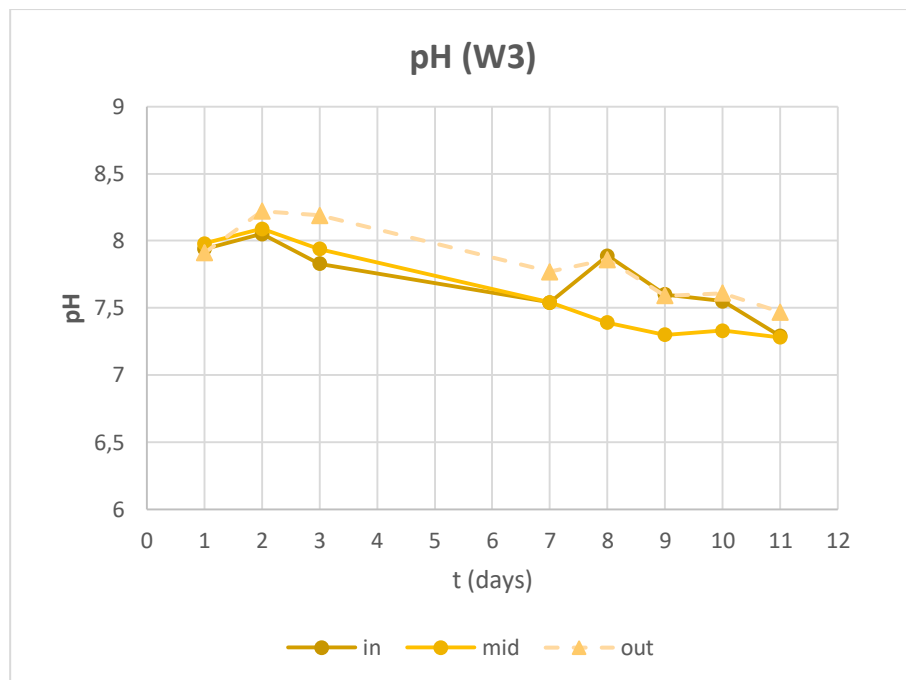
Το pH κυμάνθηκε από 7.4 μέχρι 8 στην είσοδο του W3 (in), από 7.3 μέχρι 8 κοντά στη ριζόσφαιρα (mid) και από 7.5 μέχρι 8.3 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 2.05 μέχρι 10.1 mg/L στην είσοδο του W3, από 2.12 μέχρι 10 (mg/L) κοντά στη ριζόσφαιρα (mid) και από 2 μέχρι 10 mg/L στην έξοδο του (end), το ORP κυμάνθηκε από -300.1 μέχρι 258.2 mV στην είσοδο, από 74.8 μέχρι 177.5 mV κοντά στη ριζόσφαιρα του W3 (mid) και από -203.2 μέχρι 170.2 mV στην έξοδο του (end). Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε από 362 μέχρι 514 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην είσοδο του W3 (in), από 298 μέχρι 514 $\mu\text{S}/\text{cm}$ κοντά στη ριζόσφαιρα (mid) και από 234 μέχρι 404 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 8: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W₃.



Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W₃.



Διάγραμμα 10: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₃.

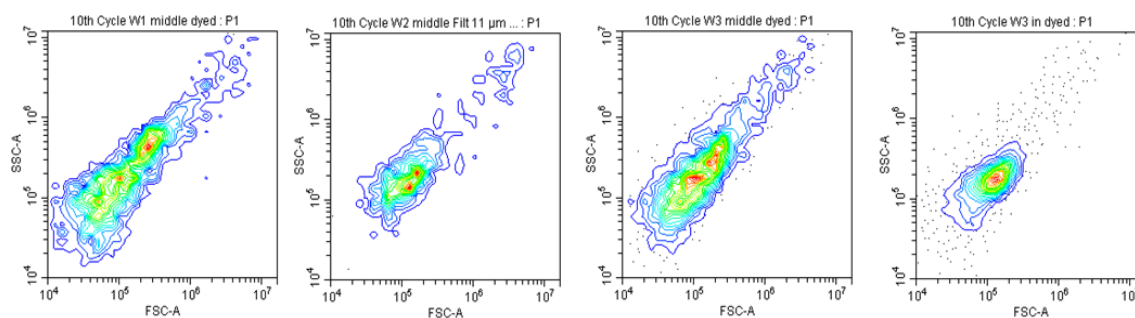
Τέλος, τα αποτελέσματα του κυτταρόμετρου παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση Κυττάρων 1ος Κύκλος

1 ^{ος} Κύκλος	W1 _{middle}	W2 _{middle}	W3 _{middle}	W3 _{in}
Αρχική συγκέντρωση (cells/mL)	1.04E+06	7.30E+05	3.56E+06	3.37E+05

Παρατηρούμαι ότι οι τιμές των κυττάρων είναι υψηλές και στους τρεις υγροβιότοπους, με τιμές 1.04E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 1, 7.30E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 2, 3.56E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 3, 3.37E+05 cells/mL στην είσοδο στον υγροβιότοπο 3.

Στα παρακάτω διαγράμματα ο άξονας FSC-A σχετίζεται με τον μέγεθος των κυττάρων και ο άξονας SSC-A σχετίζεται με την εσωτερική πολυπλοκότητα των σωματιδίων. Συνεπώς, από τα διαγράμματα συμπεραίνουμε ότι στους υγροβιότοπους W1, W2 καθώς και W3_{mid} (σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα) υπάρχουν δυο διαφορετικοί πληθυσμοί κυττάρων.



Διάγραμμα 11: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 1ο κύκλο

Παρακάτω παρατίθενται τα χημικά χαρακτηριστικά στο τέλος του 1^{ου} κύκλου.

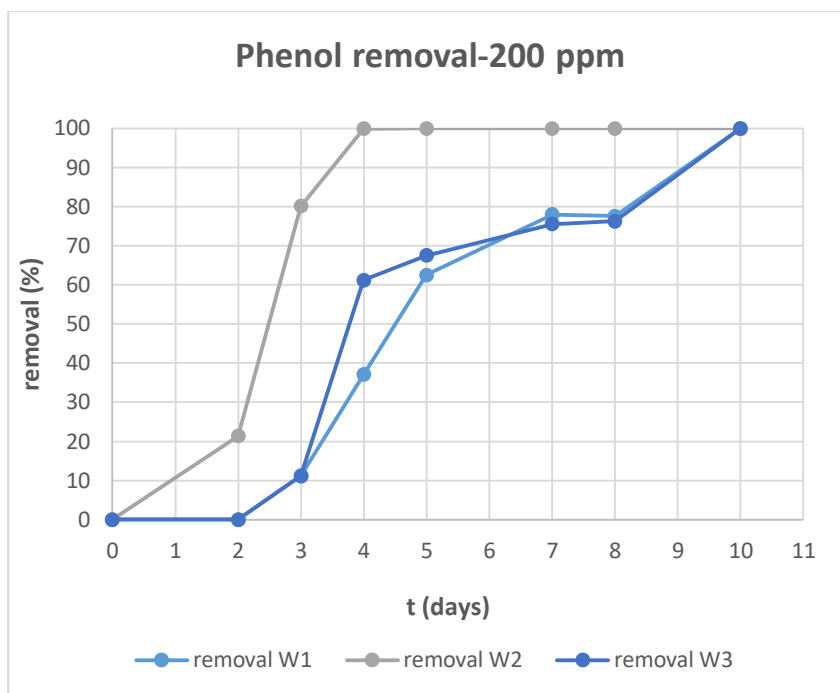
Πίνακας 4.2: Χημικά Χαρακτηριστικά 1ος Κύκλος

	W ₁ (mg/L)	W ₂ (mg/L)	W _{3in} (mg/L)	W _{3MID} (mg/L)
Άζωτο	2.11	3.41	3.82	3.8
Φώσφορος	0	0	0	0
Νιτρικά	0.235	0.022	0.402	0.236
Αμμωνιακά	0.365	0.493	0.197	0.535

Στον υγροβιότοπο 1 το άζωτο παίρνει τιμή 2.11 mg/L, δεν υπάρχει φώσφορος στο σύστημα καθώς έχει τιμή 0 mg/L, τα νιτρικά παίρνουν τιμή 0.235 mg/L και τέλος τα αμμωνιακά 0.365 mg/L. Στον υγροβιότοπο 2 το άζωτο παίρνει τιμή 3.41 mg/L, δεν υπάρχει φώσφορος στο σύστημα καθώς έχει τιμή 0 mg/L, τα νιτρικά παίρνουν τιμή 0.022 mg/L και τέλος τα αμμωνιακά 0.493 mg/L. Στον υγροβιότοπο 3 σε σημείο κοντά στη ριζόσφαιρα το άζωτο παίρνει τιμή 3.8 mg/L, δεν υπάρχει φώσφορος στο σύστημα καθώς έχει τιμή 0 mg/L, τα νιτρικά παίρνουν τιμή 0.236 mg/L και τέλος τα αμμωνιακά 0.535 mg/L. Στην είσοδο στον υγροβιότοπο 3 το άζωτο παίρνει τιμή 3.82 mg/L, δεν υπάρχει φώσφορος στο σύστημα καθώς έχει τιμή 0 mg/L, τα νιτρικά παίρνουν τιμή 0.402 mg/L και τέλος τα αμμωνιακά 0.197 mg/L.

4.1.2 Δεύτερος Κύκλος

Ο δεύτερος κύκλος ξεκίνησε με αρχική συγκέντρωση σε κάθε σύστημα 200 ppm (6000 mg φαινόλης). Η μέση θερμοκρασία ήταν 15.9 °C. Παρακάτω, φαίνεται το διάγραμμα της απομάκρυνσης.

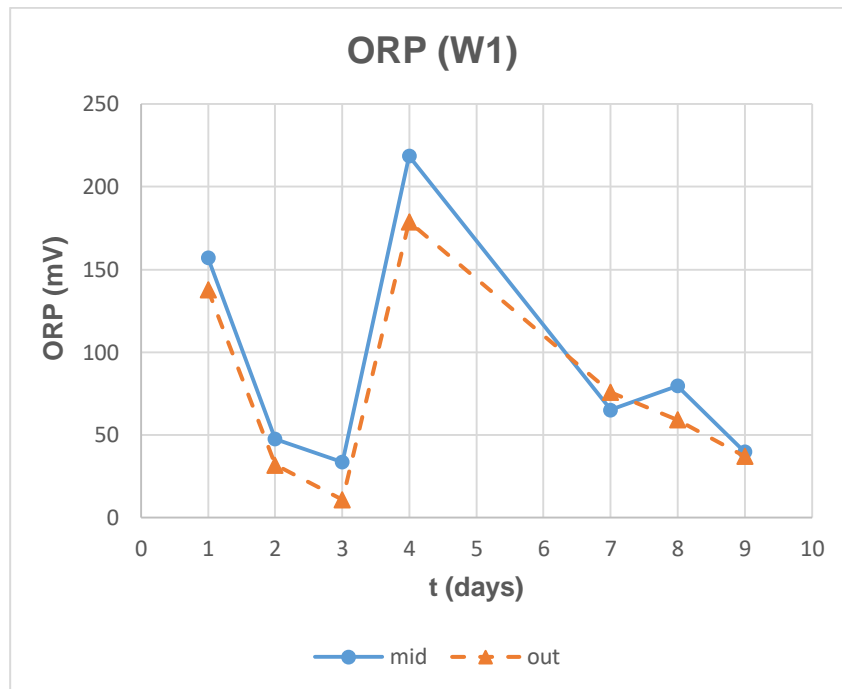


Διάγραμμα 12: Απομάκρυνση φαινόλης (200 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W₁, W₂ και W₃.

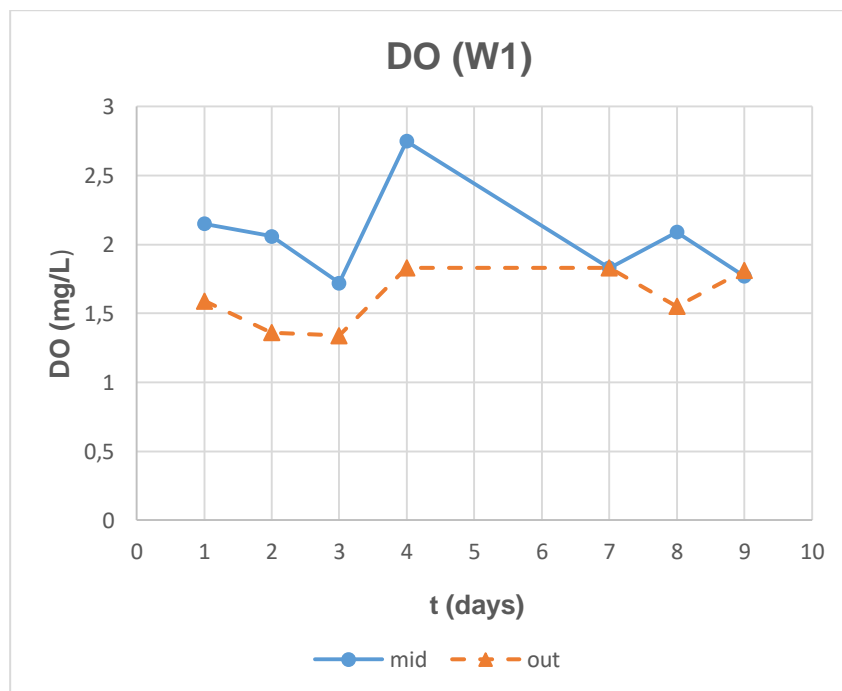
Παρατηρούμε ότι στο υγροβιότοπο 1 η απομάκρυνση φτάνει το 100% σε 10 ημέρες, στον υγροβιότοπο 2 σε 5 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 10 ημέρες. Συμπεραίνουμε, ότι η καλύτερη απομάκρυνση γίνεται στο σύστημα με τον αερισμό. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα pH, DO, ORP για καθένα από τους υγροβιότοπους.

W1- Υγροβιότοπος 1:

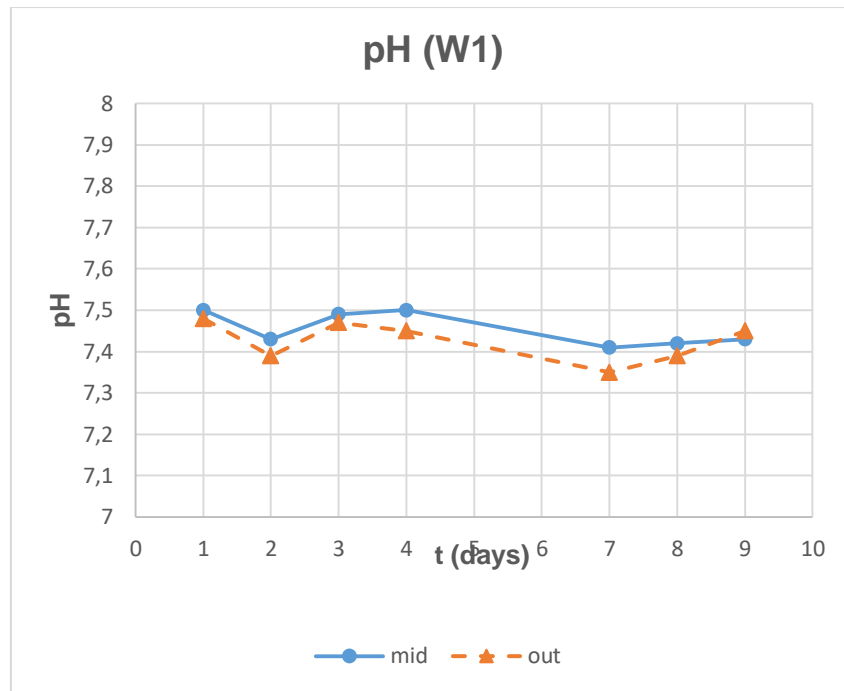
Το pH κυμάνθηκε από 7.4 μέχρι 7.5 κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 7.4 μέχρι 7.5 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 1,63-2,71 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 1.44 μέχρι 1.96 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 33.7 μέχρι 218.7 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 10.9 μέχρι 178.9 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 13: Οξειδωαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .



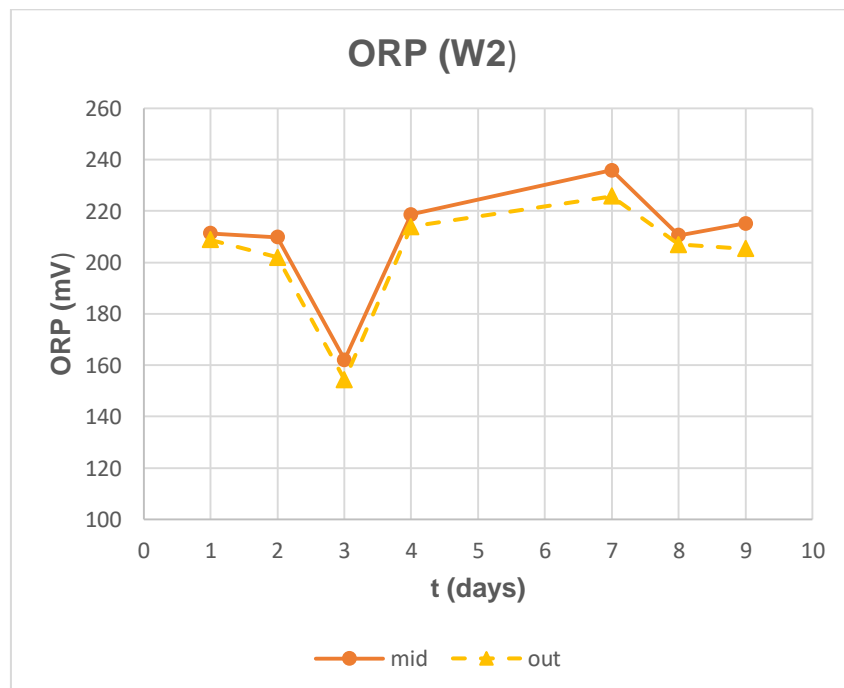
Διάγραμμα 14: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_1 .



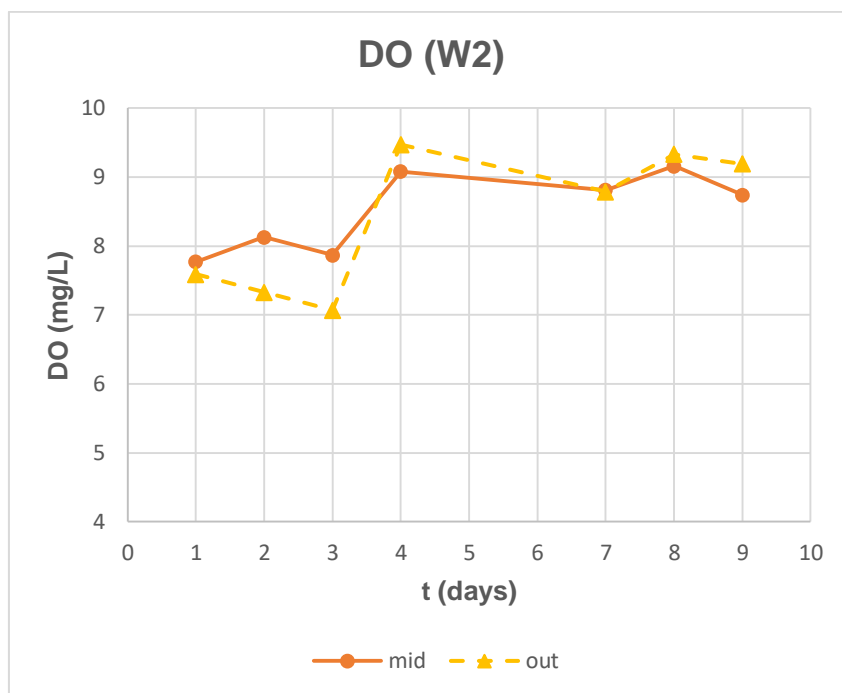
Διάγραμμα 15: pH συναρτήσει χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.

W2- Υγροβιότοπος 2:

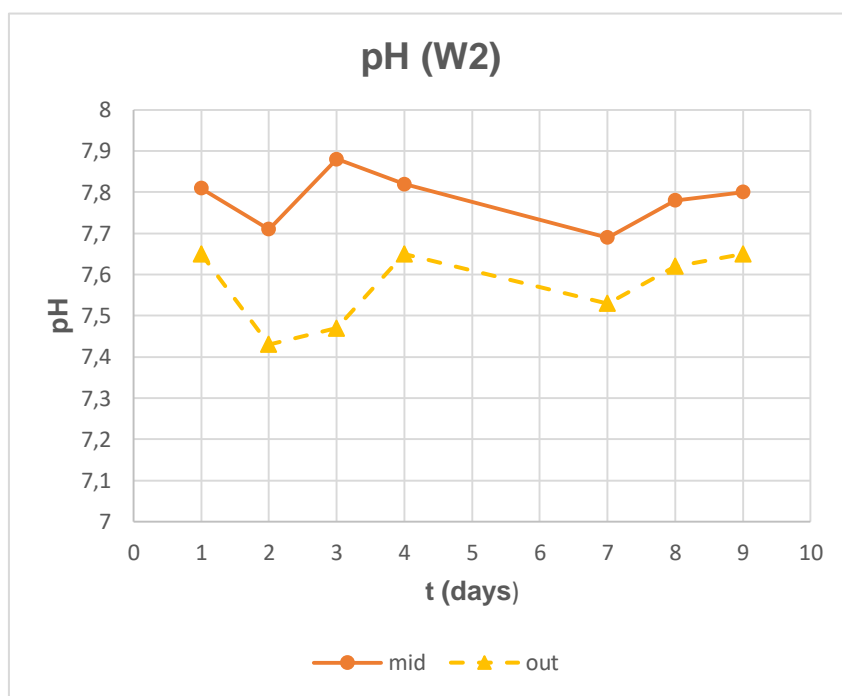
Το pH κυμάνθηκε από 7.7 μέχρι 7.9 κοντά στην ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 7.4 μέχρι 7.7 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 7.86 μέχρι 9.12 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 7 μέχρι 9.40 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 154.3 μέχρι 235.9 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 154.3 μέχρι 225.7 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 16: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.



Διάγραμμα 17: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.

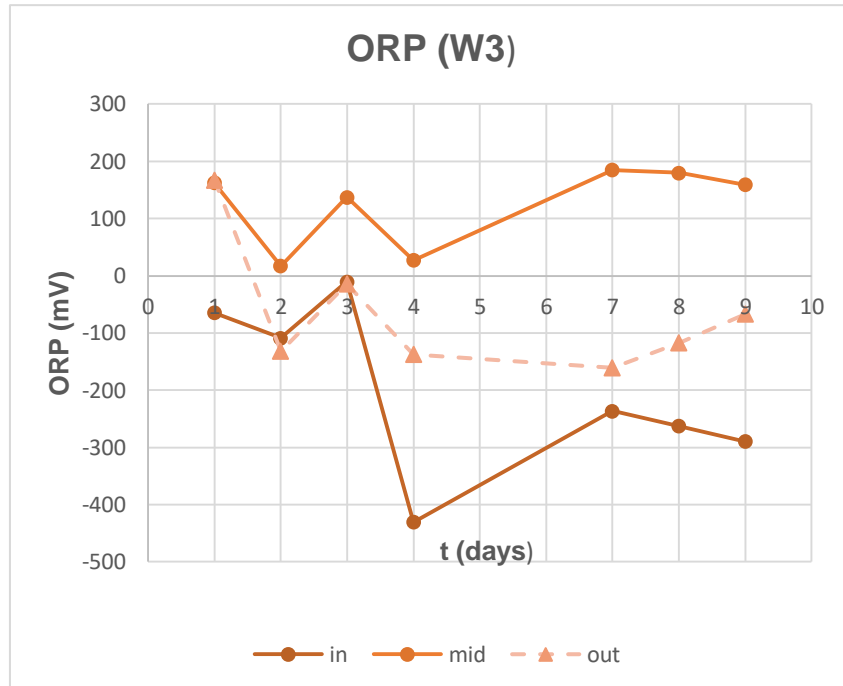


Διάγραμμα 18: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.

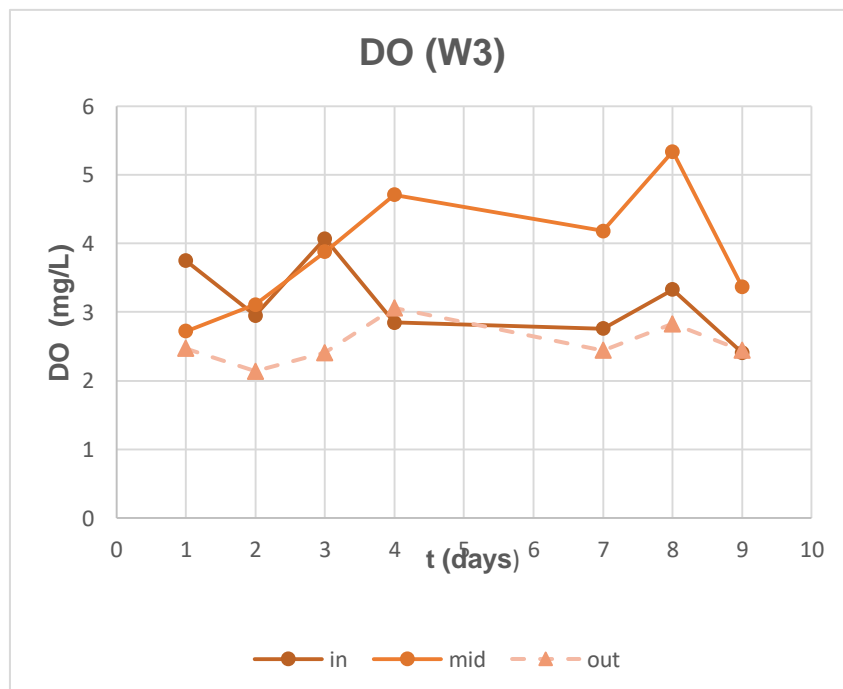
W3- Υγροβιότοπος 3:

Το pH κυμάνθηκε από 7.5 μέχρι 7.7 στην είσοδο του W3 (in), από 7.2 μέχρι 7.5 κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 7.3 μέχρι 7.6 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 2.26 μέχρι 4.03 mg/L στην είσοδο του W3, από 2.31 μέχρι 5.13 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 2.1 μέχρι 3 mg/L στην έξοδο του (end),

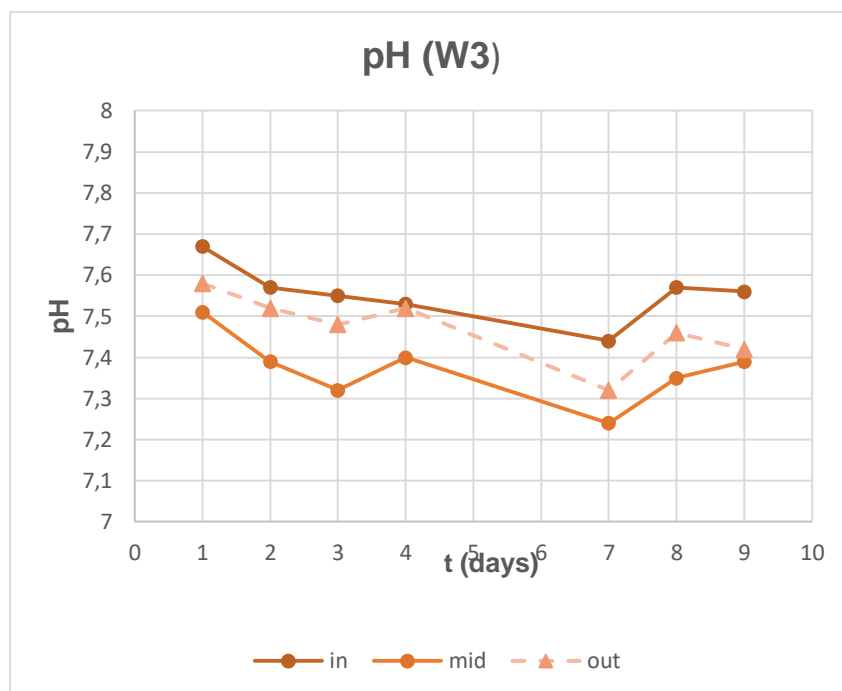
το ORP από -430.5 μέχρι -14.5 mV στην είσοδο του W3, από 27.3 μέχρι 137.6 mV κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από -131.5 μέχρι 167.7 mV στην έξοδο του (end). Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε από 360 μέχρι 474 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην είσοδο του W₃ (in), από 464 μέχρι 536 $\mu\text{S}/\text{cm}$ κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 382 μέχρι 474 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 19: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₃.



Διάγραμμα 20: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₃.



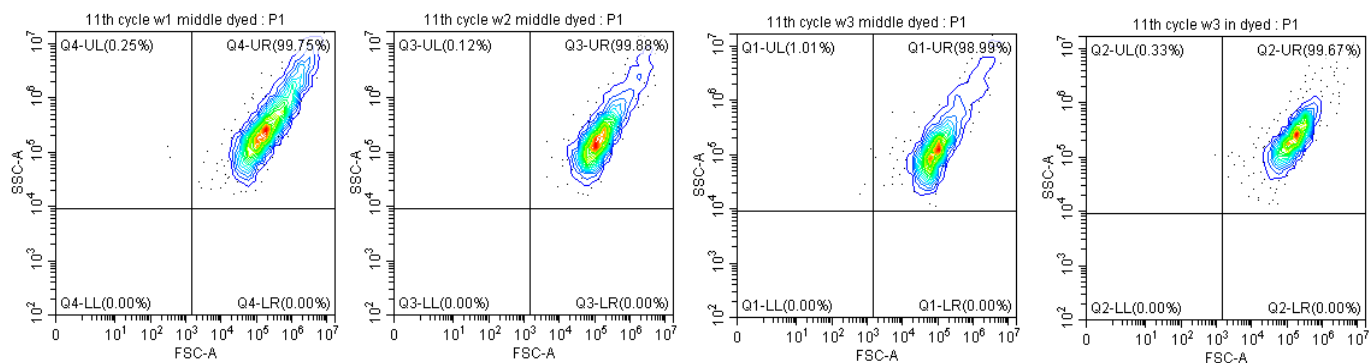
Διάγραμμα 21: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W₃.

Τέλος, τα αποτελέσματα του κυτταρόμετρου παρατίθενται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση Κυττάρων 2ος Κύκλος

2 ^{ος} Κύκλος	W1 _{middle}	W2 _{middle}	W3 _{middle}	W3 _{in}
Αρχική συγκέντρωση (cells/mL)	1.28E+06	1.02E+06	3.75E+06	3.58E+05

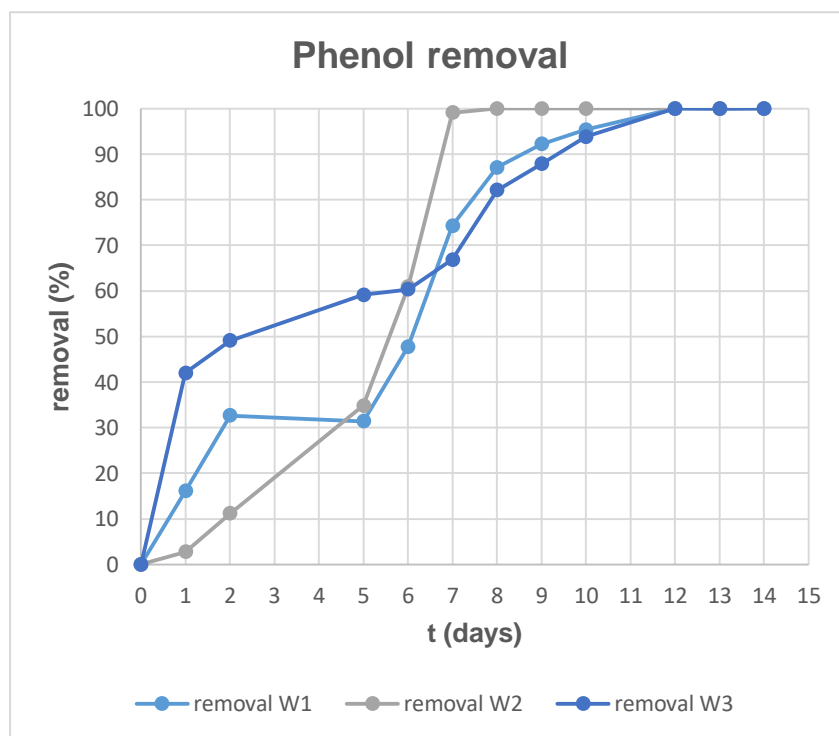
Παρατηρούμαι ότι οι τιμές των κυττάρων είναι υψηλές και στους τρεις υδροβιότοπους, με τιμές 1.28E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 1, 1.02E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 2, 3.75E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 3, 3.58E+05 cells/mL στην είσοδο στον υδροβιότοπο 3. Ακόμη, από τα διαγράμματα φαίνεται στον υδροβιότοπο W1 και W3mid (σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα) να υπάρχουν δυο διαφορετικοί πληθυσμοί κυττάρων.



Διάγραμμα 22: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 2ο κύκλο

4.1.3 Τρίτος Κύκλος

Ο τρίτος κύκλος ξεκίνησε με αρχική συγκέντρωση 200 ppm (6000mg φαινόλης) ως επαναληπτικός του δεύτερου κύκλου. Η μέση θερμοκρασία ήταν 20.2°C. Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα της απομάκρυνσης.

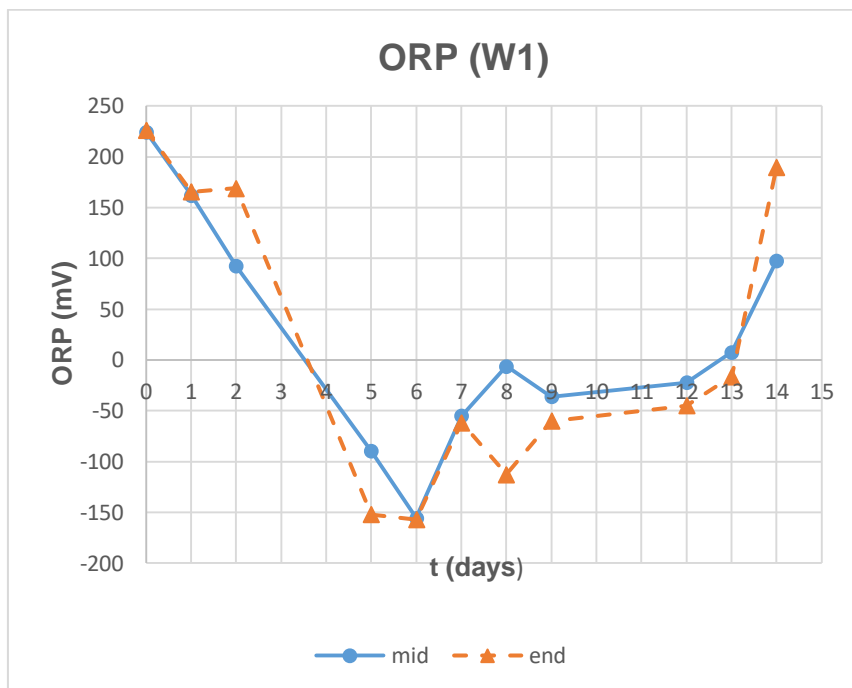


Διάγραμμα 23 : Απομάκρυνση Φαινόλης (200 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W₁, W₂, W₃.

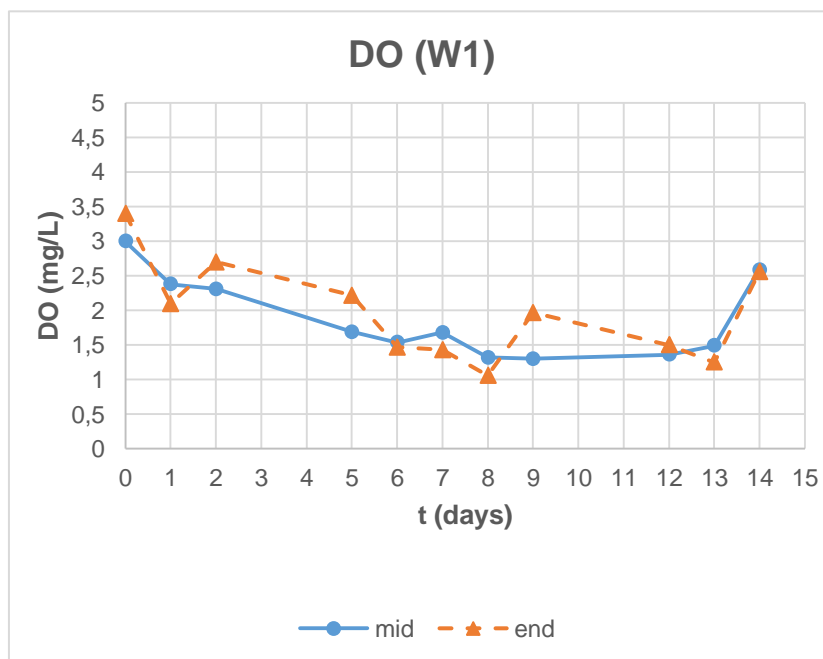
Παρατηρούμε ότι στο υγροβιότοπο 1 η απομάκρυνση φτάνει το 100% σε 13 ημέρες , στον υγροβιότοπο 2 σε 7 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 14 ημέρες. Συμπεραίνουμε, ότι η καλύτερη απομάκρυνση γίνεται στο σύστημα με τον αερισμό. Ακόμη, συγκρίνοντας με τον τρίτο κύκλο παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση γίνεται με σχεδόν ίδιο ρυθμό. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα pH, DO, ORP για καθένα από τους υγροβιότοπους.

W1- Υγροβιότοπος 1:

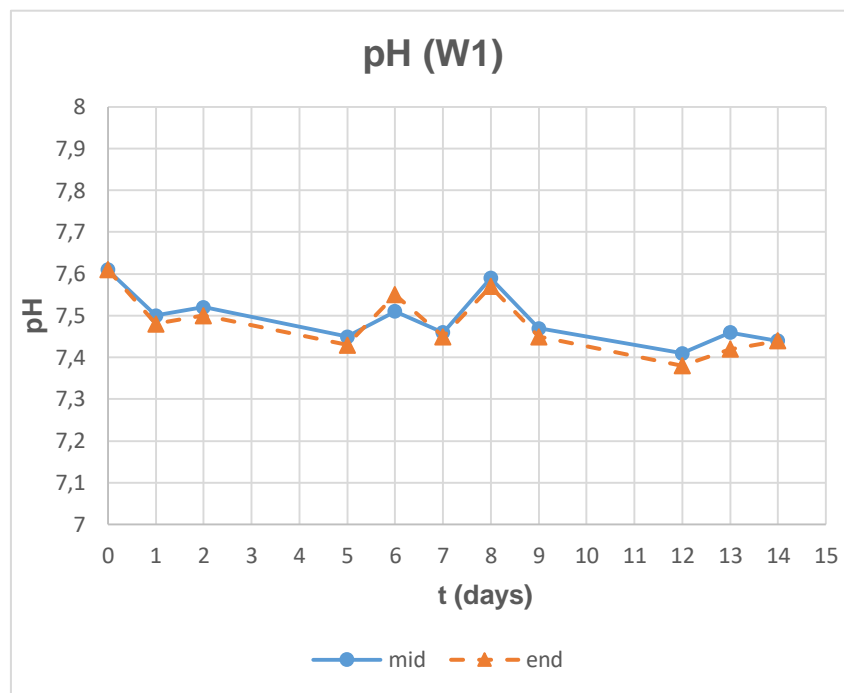
Το pH κυμάνθηκε από 7.4 μέχρι 7.6 κοντά στην ριζόσφαιρα του W1 (mid) και από 7.4 μέχρι 7.6 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 1.62 μέχρι 3 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W1 (mid) και από 1.5 μέχρι 3.5 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από -157.2 μέχρι 165.5 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W1 (mid) και από -152.1 μέχρι 226.4 mV στην έξοδο του (end) .



Διάγραμμα 24: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



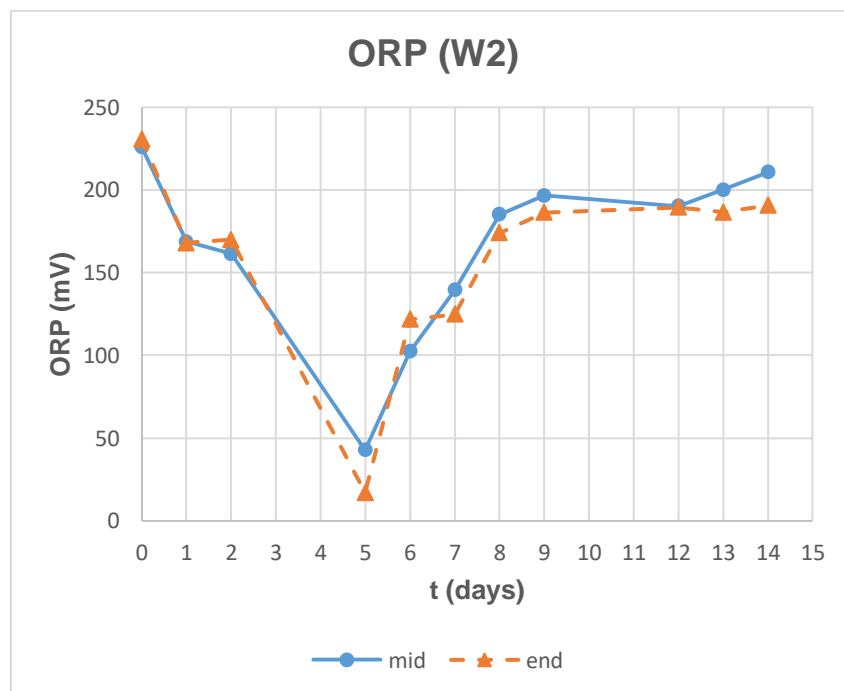
Διάγραμμα 25: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



Διάγραμμα 26: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.

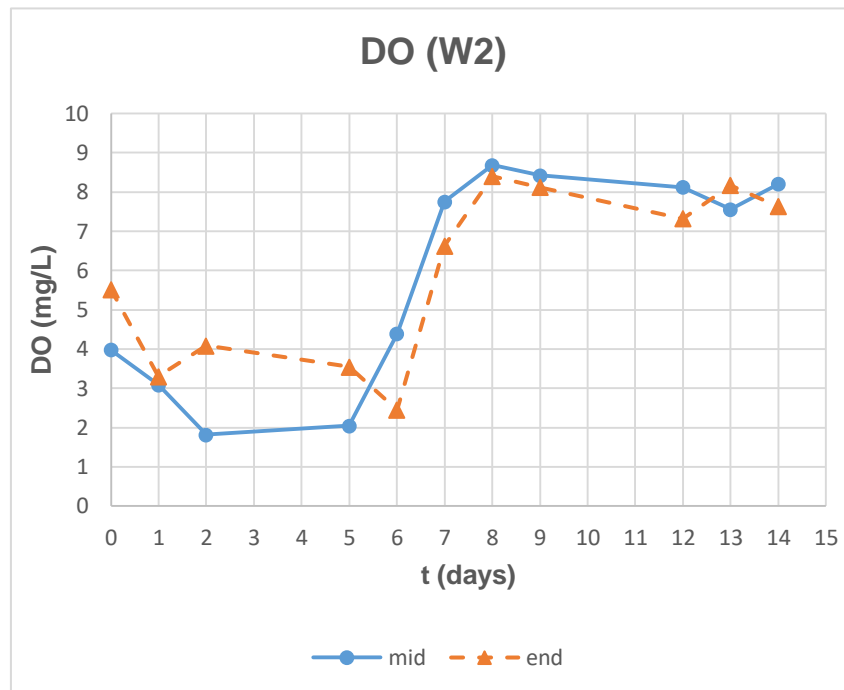
W2- Υγροβιότοπος 2:

Το pH κυμάνθηκε από 7.2 μέχρι 8 κοντά στην ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 7.4 μέχρι 7.5 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 2.12 μέχρι 8.91 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 2.96 μέχρι 8.5 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 42.8 μέχρι 229.8 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W2 (mid) και από 17 μέχρι 230.6 mV στην έξοδο του (end).

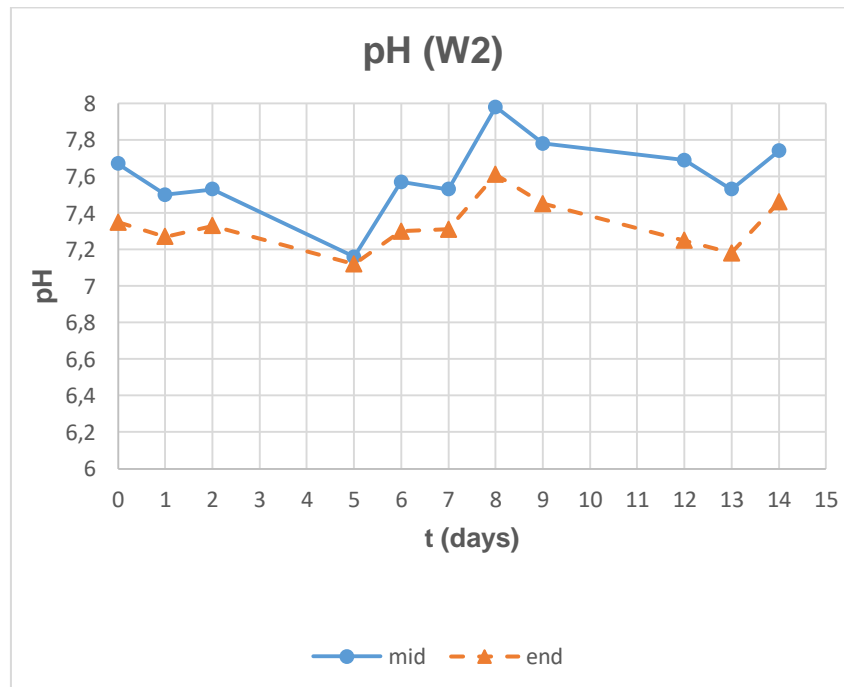


Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και Συζήτηση

Διάγραμμα 27: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.



Διάγραμμα 28: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.

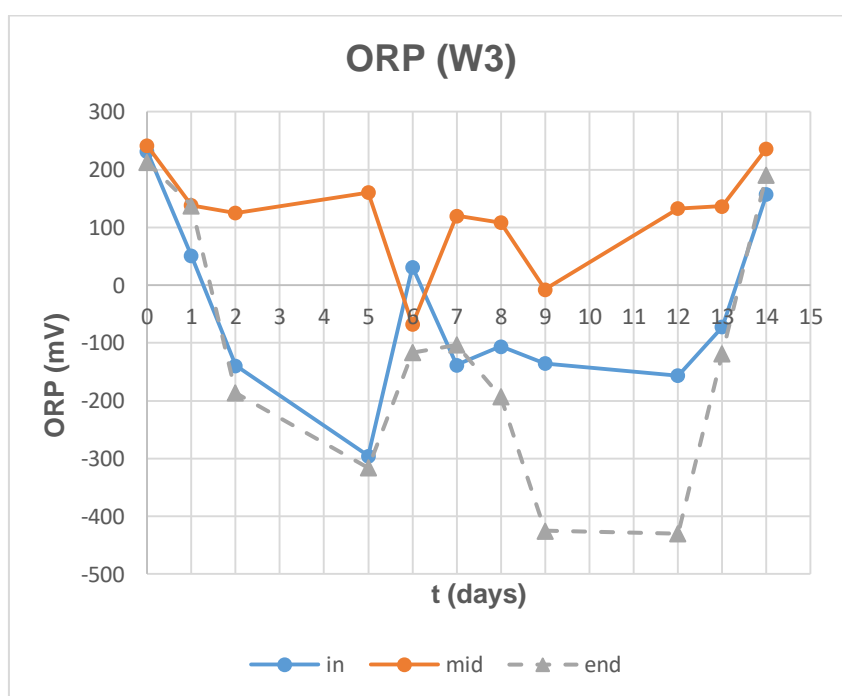


Διάγραμμα 29: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.

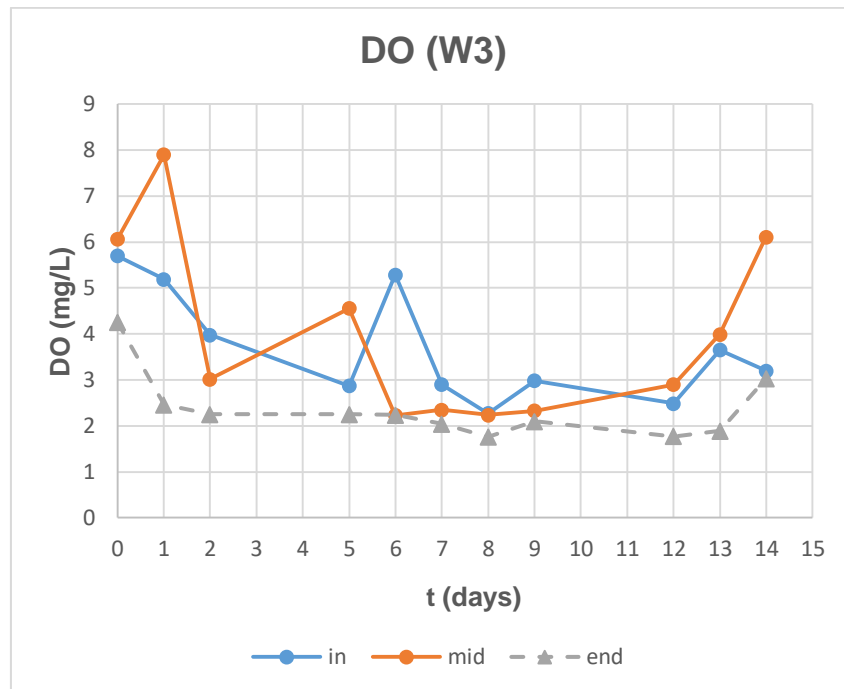
Στον τρίτο κύκλο στον υγροβιότοπο 2 παρατηρείται σημαντική πτώση στο διαλυμένο οξυγόνο του συστήματος για κάποιες μέρες διότι υπήρξε πρόβλημα με τον αεροσυμπιεστή και δεν λειτουργούσε, ωστόσο επισκευάστηκε.

W3- Υγροβιότοπος 3:

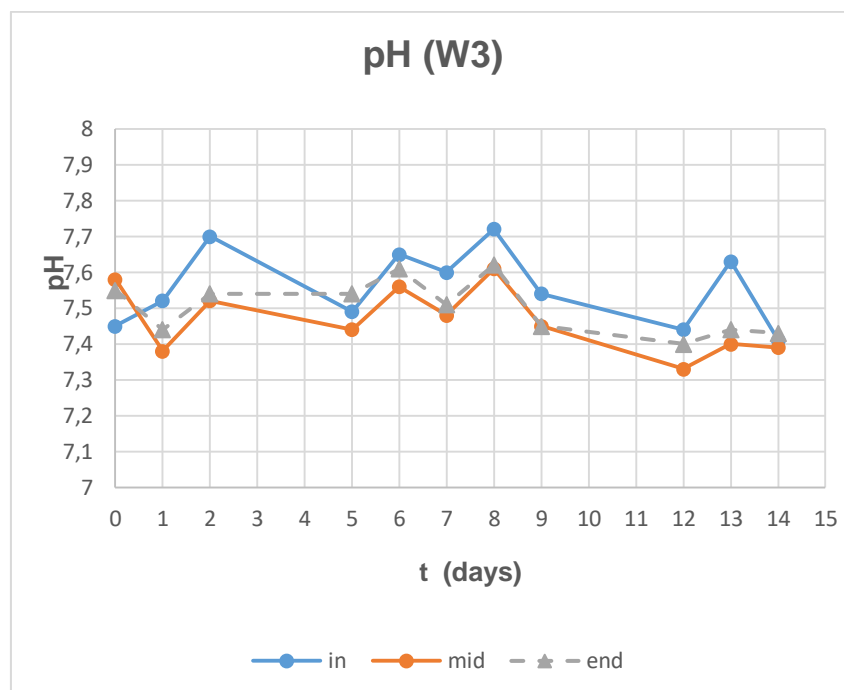
Το pH κυμάνθηκε από 7.4 μέχρι 7.8 στην είσοδο του W₃ (in), από 7.4 μέχρι 7.6 κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 7.4 μέχρι 7.6 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 2.39 μέχρι 5.98 mg/L στην είσοδο του W₃, από 2.16 μέχρι 8 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 1.98 μέχρι 4.17 mg/L στην έξοδο του (end), το ORP κυμάνθηκε από -295.6 – 212.7 mV στην είσοδο του W₃ (in), από -67.6 μέχρι 241.4 mV κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από -430.1 μέχρι 210.1 mV στην έξοδο του (end). Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε από 283 μέχρι 446 μS/cm στην είσοδο του W₃ (in), από 400 μέχρι 502 μS/cm κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 309 μέχρι 434 μS/cm στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 30: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₃.



Διάγραμμα 31: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στο υγροβιότοπο W₃.



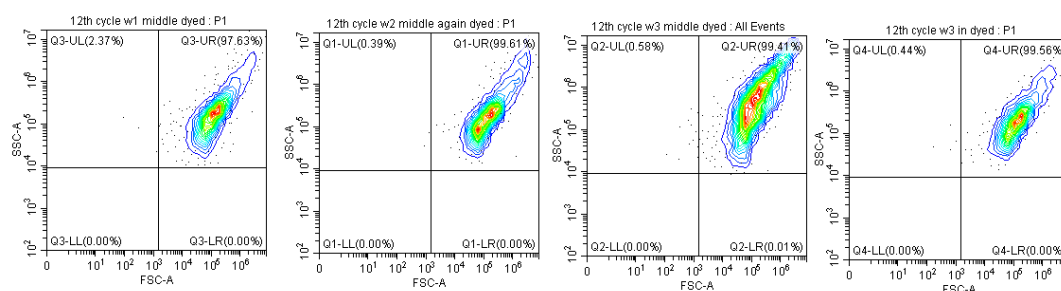
Διάγραμμα 32: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₃.

Στον υδροβιότοπο 3 παρατηρούμε μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές του οξειδωαναγωγικού δυναμικού οι οποίες οφείλονται σε πλήθος οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα μας. Τέλος, τα αποτελέσματα του κυτταρόμετρου παρατίθενται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Συγκέντρωση Κυττάρων 3ος Κύκλος

3 ^{ος} Κύκλος	W1 _{middle}	W2 _{middle}	W3 _{middle}	W3 _{in}
Αρχική συγκέντρωση (cells/mL)	3.34E+06	1.80E+06	1.43E+06	6.48E+05

Παρατηρούμαι ότι οι τιμές των κυττάρων είναι υψηλές και στους τρεις υδροβιότοπους, με τιμές 3.34E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 1, 1.80E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 2, 1.43E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 3, 6.48E+05 cells/mL στην είσοδο στον υδροβιότοπο 3. Ακόμη, από τα διαγράμματα φαίνεται στον υδροβιότοπο W2 ,W3_{in} (σημείο στην είσοδο του υδροβιότοπου) και W3_{mid} (σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα) να υπάρχουν δυο διαφορετικοί πληθυσμοί κυττάρων.



Διάγραμμα 33: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 3ο κύκλο

Τα χημικά χαρακτηριστικά κατά την διάρκεια του 3^{ου} κύκλου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.5: Χημικά Χαρακτηριστικά 3ος Κύκλος

	W ₁ (mg/L)	W ₂ (mg/L)	W _{3in} (mg/L)	W _{3MID} (mg/L)
Αζωτο	26.1	19.7	20.3	24.2
Φώσφορος	0.016	0	0	0.049
Νιτρικά	0.179	0.293	0.173	0.261

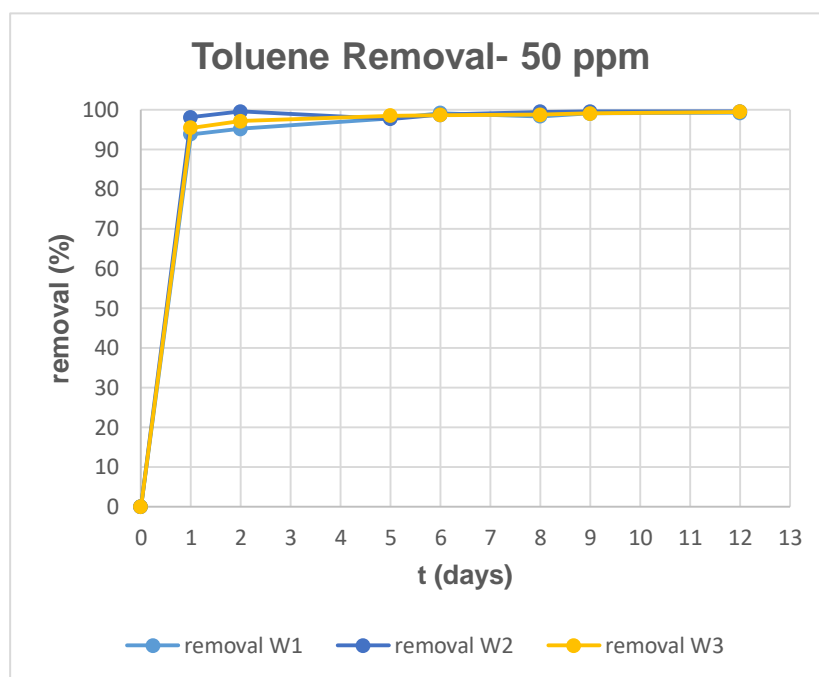
Αμμωνιακά	0	0	0	0.038
-----------	---	---	---	-------

Στον υγροβιότοπο 1 το άζωτο παίρνει τιμή 26.1 mg/L, ο φώσφορος έχει τιμή 0.016 mg/L, τα νιτρικά παίρνουν τιμή 0.179 mg/L και τέλος τα αμμωνιακά 0 mg/L. Στον υγροβιότοπο 2 το άζωτο παίρνει τιμή 19.7 mg/L, δεν υπάρχει φώσφορος στο σύστημα καθώς έχει τιμή 0 mg/L, τα νιτρικά παίρνουν τιμή 0.293 mg/L. Στον υγροβιότοπο 3 σε σημείο κοντά στη ριζόσφαιρα το άζωτο παίρνει τιμή 24.2 mg/L, ο φώσφορος στο σύστημα έχει τιμή 0.049 mg/L, τα νιτρικά παίρνουν τιμή 0.261 mg/L και τέλος τα αμμωνιακά 0.038 mg/L. Στην είσοδο στον υγροβιότοπο 3 το άζωτο παίρνει τιμή 20.3 mg/L, δεν υπάρχει φώσφορος στο σύστημα καθώς έχει τιμή 0 mg/L, τα νιτρικά παίρνουν τιμή 0.173 mg/L.

4.2 Απομάκρυνση τολουολίου

4.2.1 Τέταρτος Κύκλος

Ο τέταρτος κύκλος ξεκίνησε με αρχική συγκέντρωση 50 ppm (1500 mg τολουολίου). Η μέση θερμοκρασία ήταν 24,7°C. Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα της απομάκρυνσης.

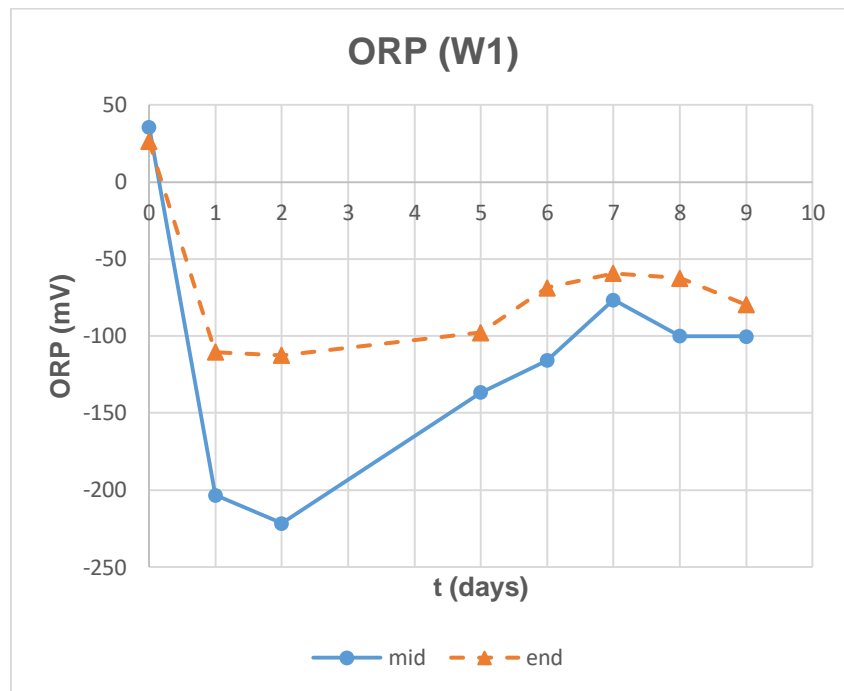


Διάγραμμα 34: Απομάκρυνση Τολουολίου (50 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W₁, W₂, W₃.

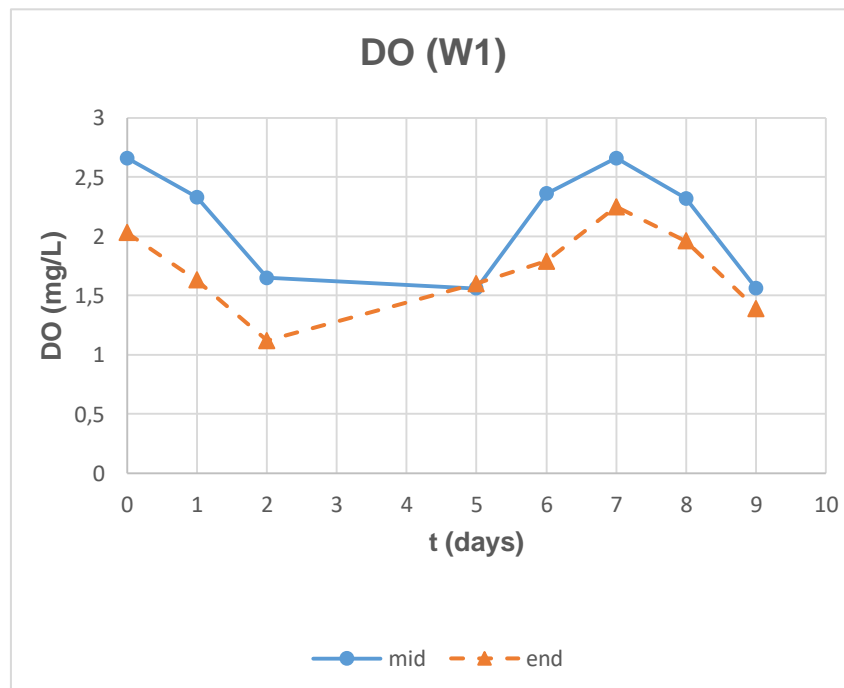
Παρατηρούμε ότι στο υγροβιότοπο 1 η απομάκρυνση φτάνει το 100% σε 12 ημέρες, στον υγροβιότοπο 2 σε 9 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 11 ημέρες. Συμπεραίνουμε, ότι η καλύτερη απομάκρυνση γίνεται στο σύστημα με τον αερισμό. Ακόμη, συγκρίνοντας με τον τρίτο κύκλο παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση γίνεται με σχεδόν ίδιο ρυθμό. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα pH, DO, ORP για καθένα από τους υγροβιότοπους.

W1- Υγροβιότοπος 1:

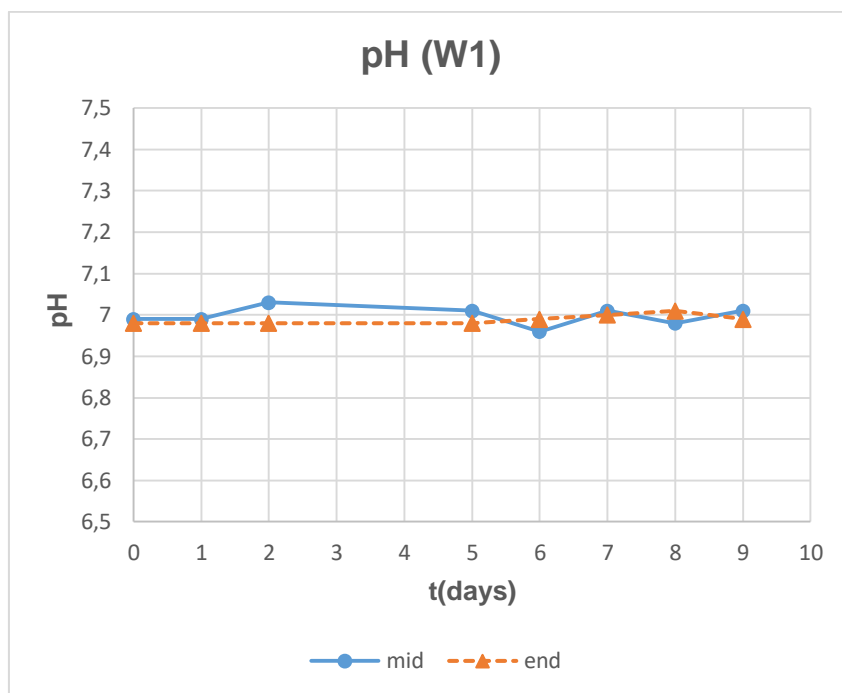
Το pH κυμάνθηκε από 6.9 μέχρι 7 κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 6,9 μέχρι 7 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 1.59 μέχρι 2.61 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 1.14 μέχρι 2.48 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από -221.6 μέχρι 35.5 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από -110.5 μέχρι 26.2 mV στην έξοδο του (end) .



Διάγραμμα 35:Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



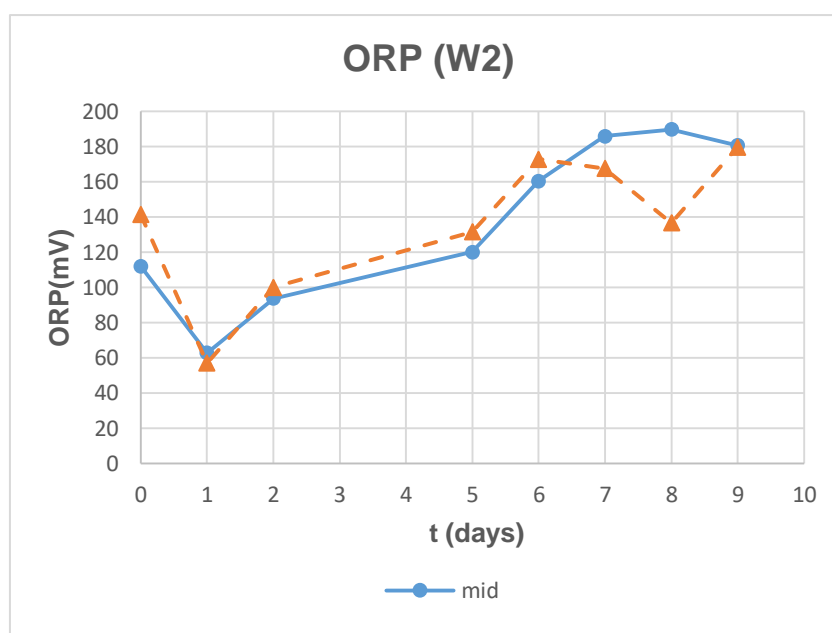
Διάγραμμα 36: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στο υγροβιότοπο W₁.



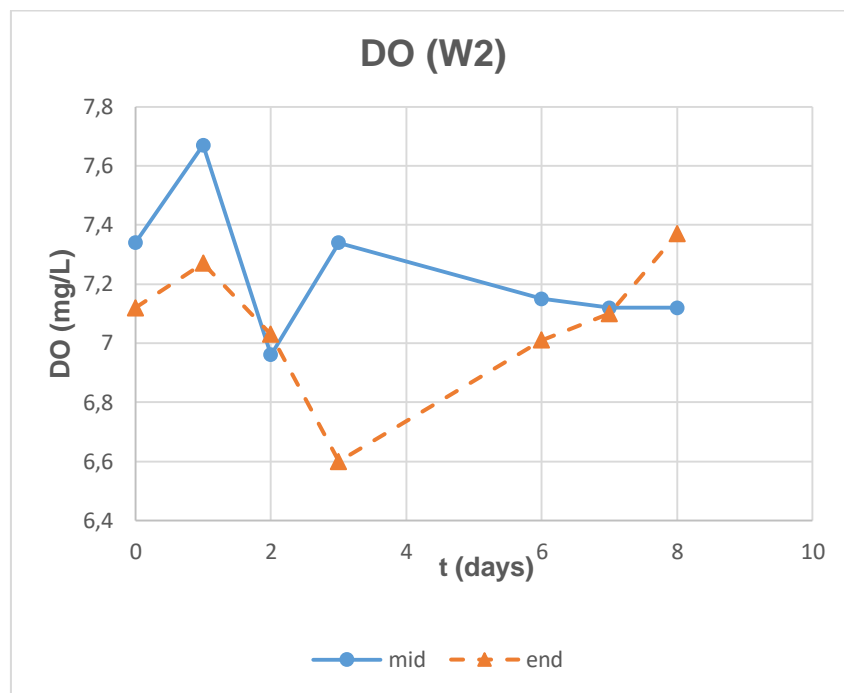
Διάγραμμα 37: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W₁.

W2- Υδροβιότοπος 2:

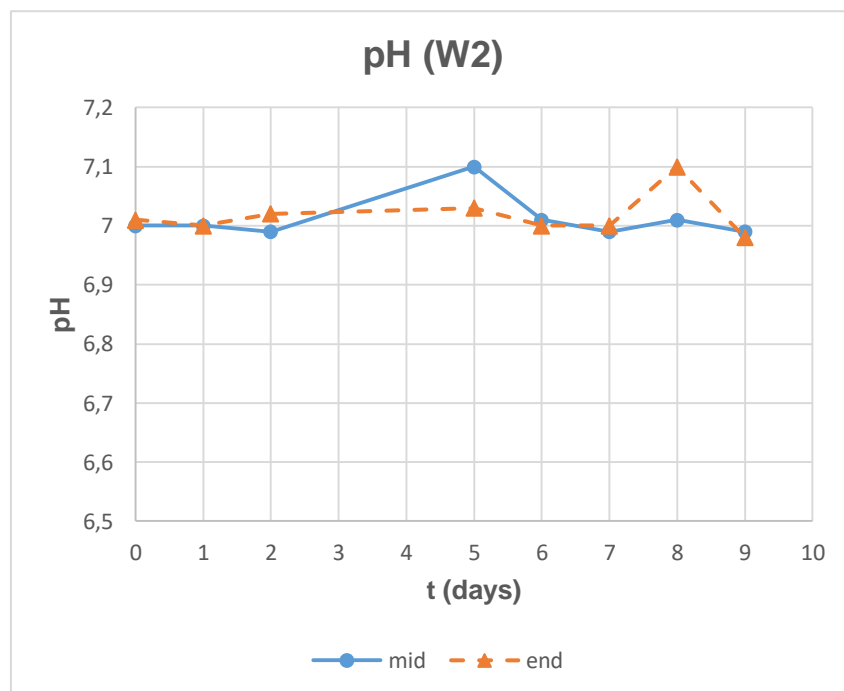
Το pH κυμάνθηκε από 7 μέχρι 7.1 κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 7 μέχρι 7.1 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 6.12 μέχρι 7.5 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 5 μέχρι 7.5 (mg/L) στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 62.7 μέχρι 189.8 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 56.7 μέχρι 179.8 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 38: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει χρόνου στον υδροβιότοπο W₂.



Διάγραμμα 39: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.



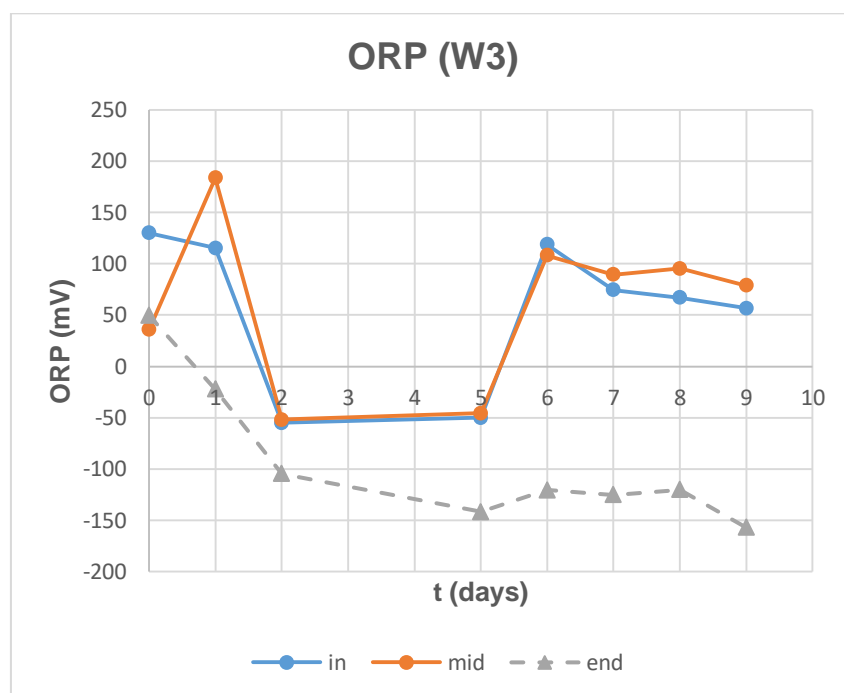
Διάγραμμα 40: pH συναρτήσει χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.

W3- Υγροβιότοπος 3:

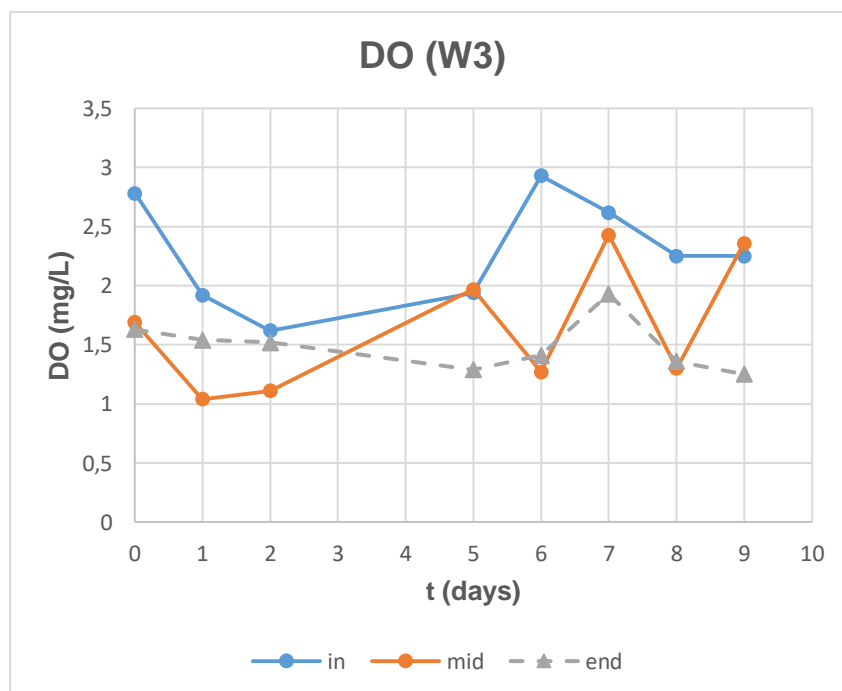
Το pH κυμάνθηκε από 7 μέχρι 7.5 στην είσοδο του W₃ (in), από 6.9 μέχρι 7 κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 6.9 μέχρι 7.1 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 1.57 μέχρι 3 mg/L στην αρχή του W₃, από 1.05 μέχρι 2.48

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και Συζήτηση

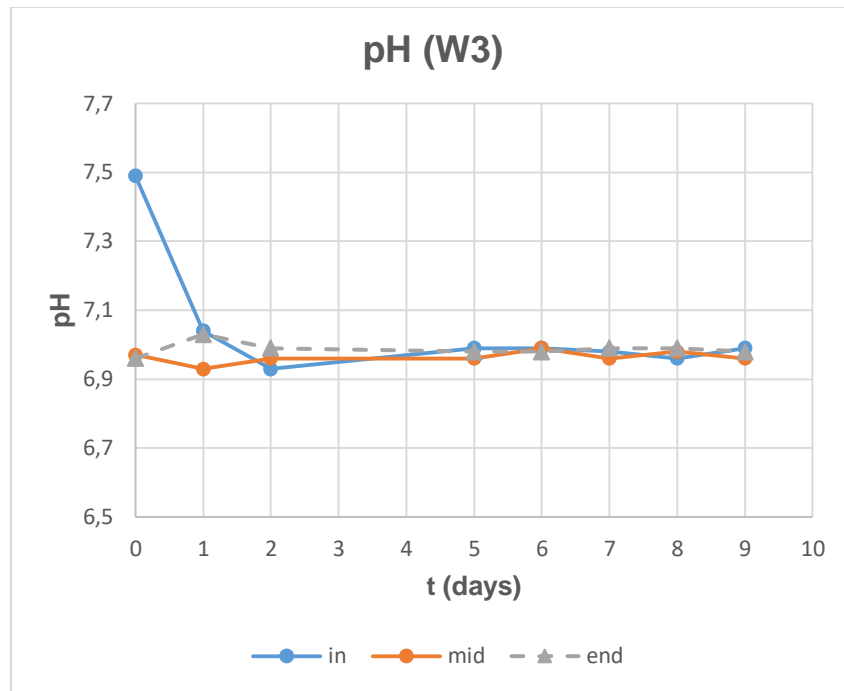
mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 1.55 μέχρι 2 mg/L στην έξοδο του (end), το ORP κυμάνθηκε από -51.9 μέχρι 129.9 mV στην είσοδο του W_3 (in), από -45.6 μέχρι 183.5 mV κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από -141.5 μέχρι 49.6 mV στην έξοδο του (end). Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε από 419 μέχρι 709 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην είσοδο του W_3 (in), από 348 μέχρι 681 $\mu\text{S}/\text{cm}$ κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 121 μέχρι 589 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 41: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .



Διάγραμμα 42: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W_3 .



Διάγραμμα 43: pH συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W₃.

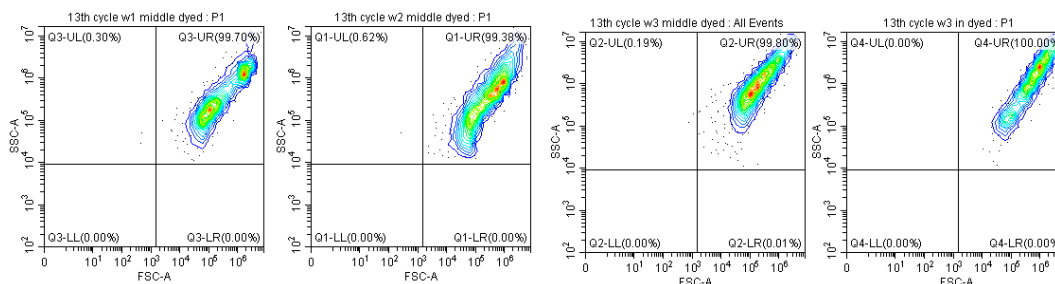
Τέλος τα αποτελέσματα του κυτταρόμετρου παρατίθενται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Συγκέντρωση Κυττάρων 4ος Κύκλος

4 ^{ος} Κύκλος	W1 _{middle}	W2 _{middle}	W3 _{middle}	W3 _{in}
Αρχική συγκέντρωση (cells/mL)	4.59E+06	1.2E+06	1.3E+06	9.3E+05

Παρατηρούμαι ότι οι τιμές των κυττάρων είναι υψηλές και στους τρεις υγροβιότοπους, με τιμές 4.59E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 1, 1.2E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 2, 1.3E+06 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 3, 9.3E+05 cells/mL στην είσοδο στον υγροβιότοπο 3. Ακόμη, από τα διαγράμματα φαίνεται στον υγροβιότοπο W₁ και W₂ να υπάρχουν δυο διαφορετικοί πληθυσμοί κυττάρων.

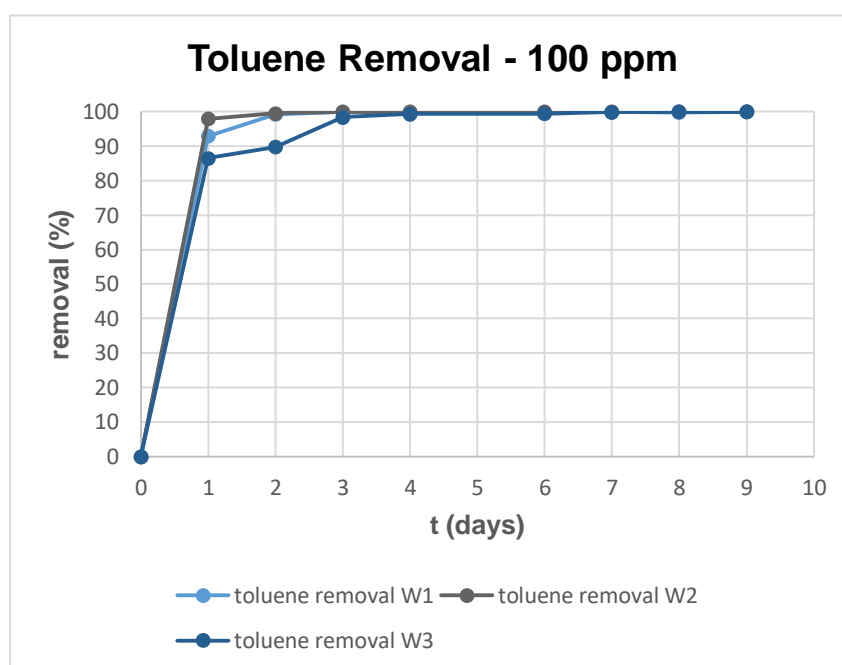
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και Συζήτηση



Διάγραμμα 44: Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 4ο κύκλο

4.2.2 Πέμπτος Κύκλος

Ο πέμπτος κύκλος ξεκίνησε με αρχική συγκέντρωση σε κάθε σύστημα 100 ppm (3000mg τολουολίου). Η μέση θερμοκρασία ήταν 26,7°C. Παρακάτω, φαίνεται το διάγραμμα της απομάκρυνσης.



Διάγραμμα 45: Απομάκρυνση Τολουολίου (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W₁, W₂, W₃.

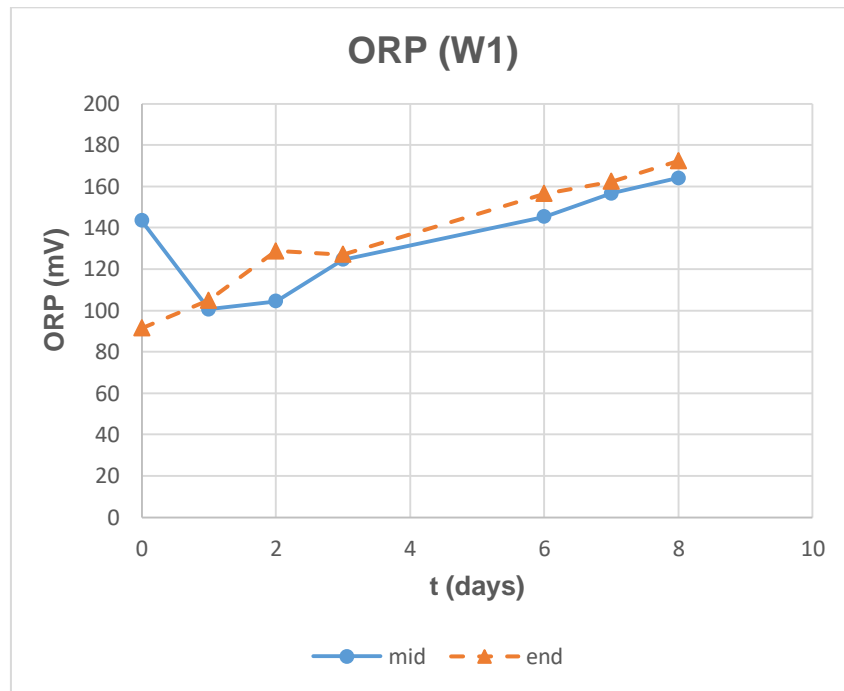
Παρατηρούμε ότι στο υγροβιότοπο 1 η απομάκρυνση φτάνει το 100% σε 9 ημέρες , στον υγροβιότοπο 2 σε 4 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 8 ημέρες.

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα pH,DO,ORP για καθένα από τους υγροβιότοπους.

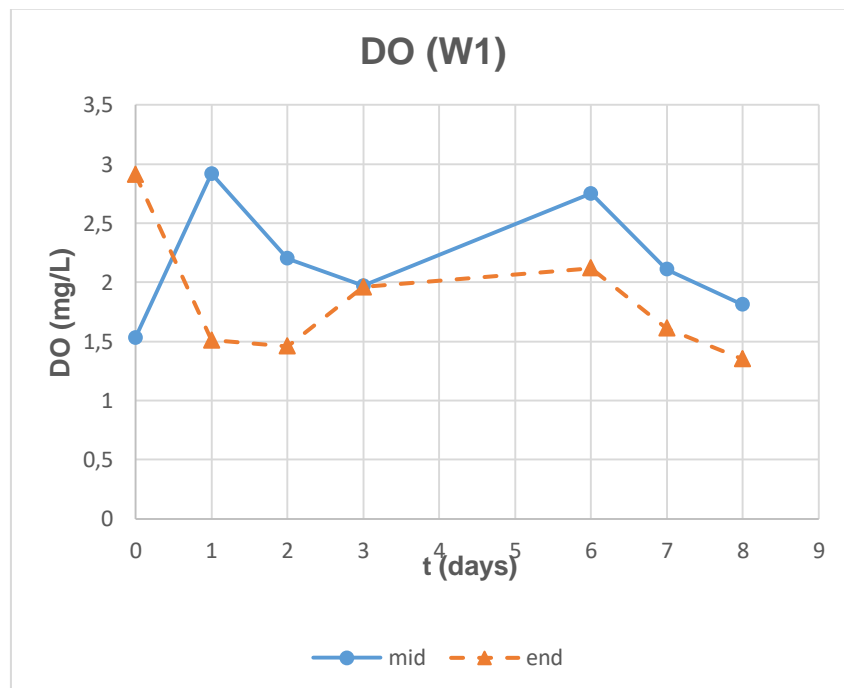
W1- Υγροβιότοπος 1:

Το pH κυμάνθηκε από 6.9 μέχρι 7 κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 6.9 μέχρι 7 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 1.53 μέχρι 2.92 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 1.35 μέχρι 2.91 mg/L στην έξοδο του

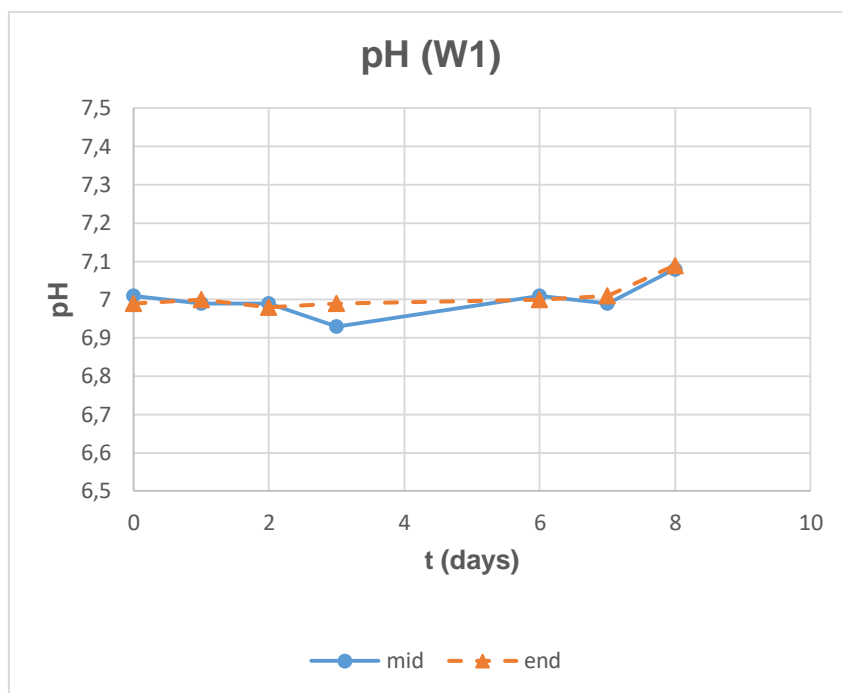
(end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 104.9 μέχρι 164.1 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 91.4 μέχρι 172.3 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 46: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



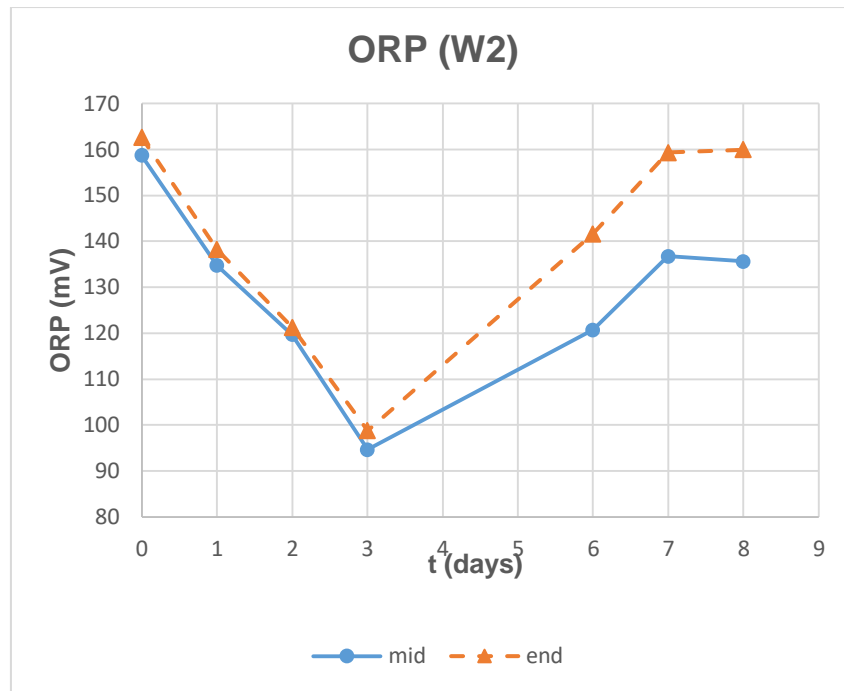
Διάγραμμα 47: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



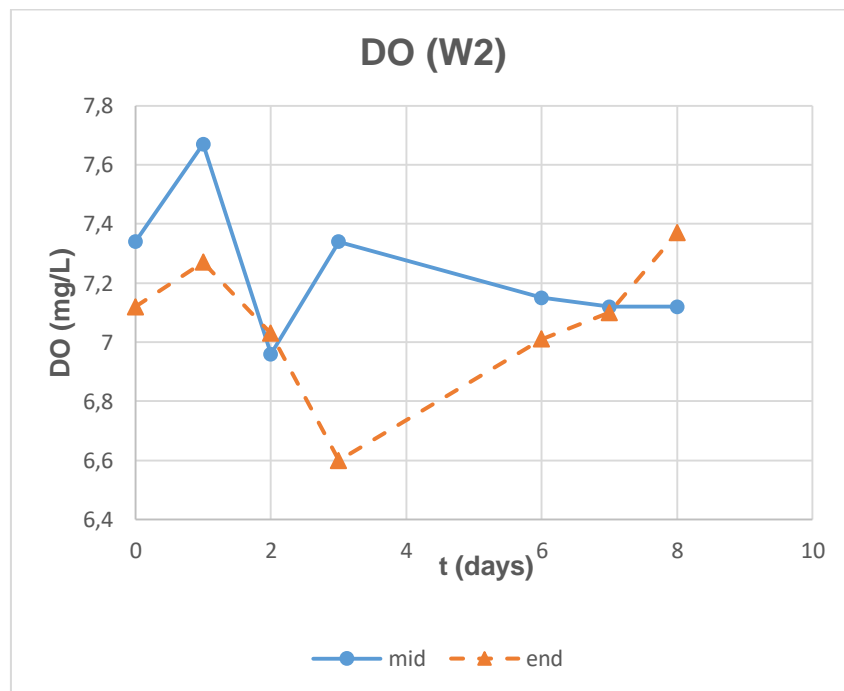
Διάγραμμα 48: pH συναρτήσει του χρόνου στον υδροβιότοπο W₁.

W2- Υδροβιότοπος 2:

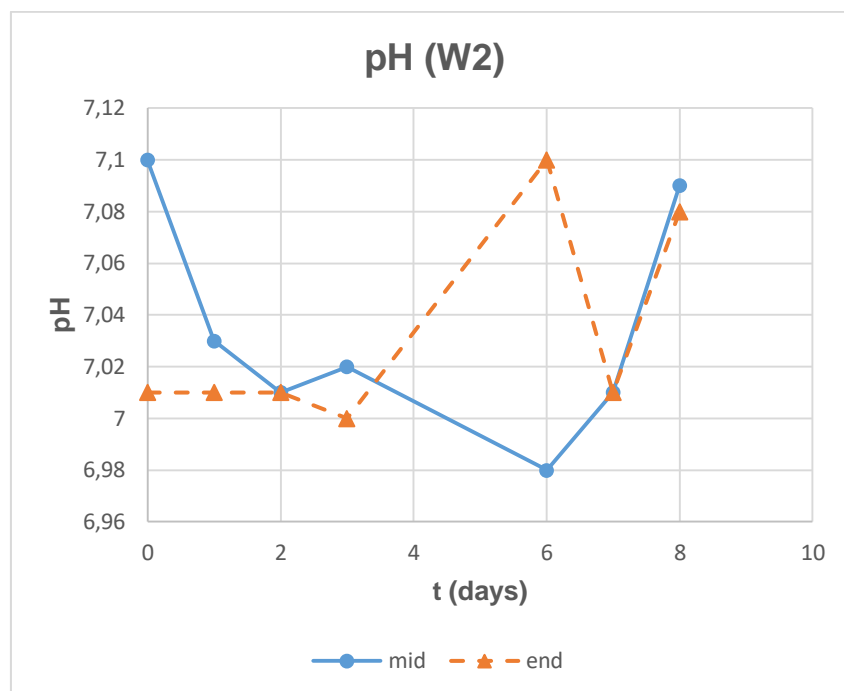
Το pH κυμάνθηκε από 6.9 μέχρι 7.1 κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 6.9 μέχρι 7 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 6.96 μέχρι 7.67 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 6.60 μέχρι 7.37 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 94.7 μέχρι 158.7 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 98.8 μέχρι 159.3 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 49: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει χρόνου για τον υγροβιότοπο W₂.



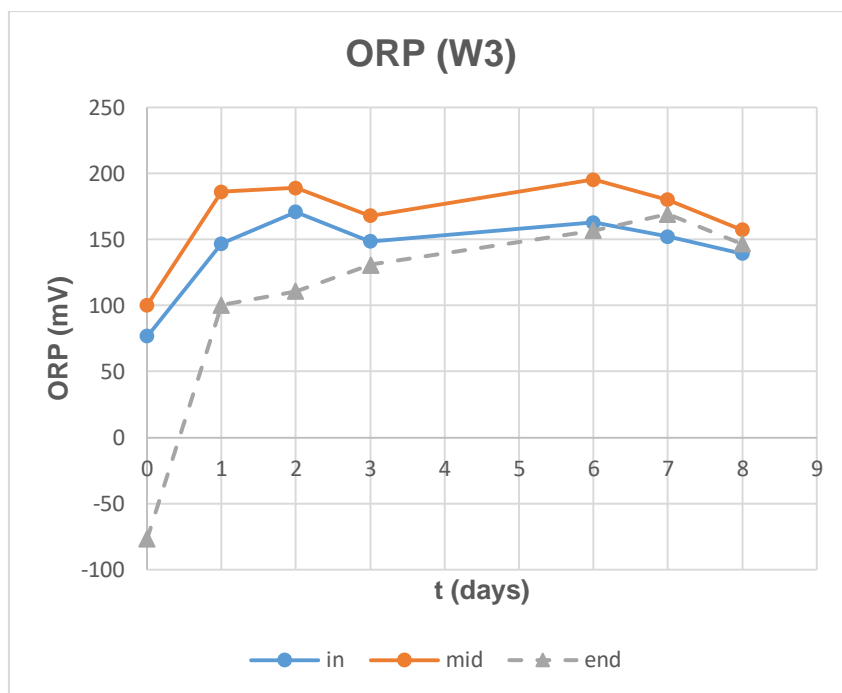
Διάγραμμα 50: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W₂.



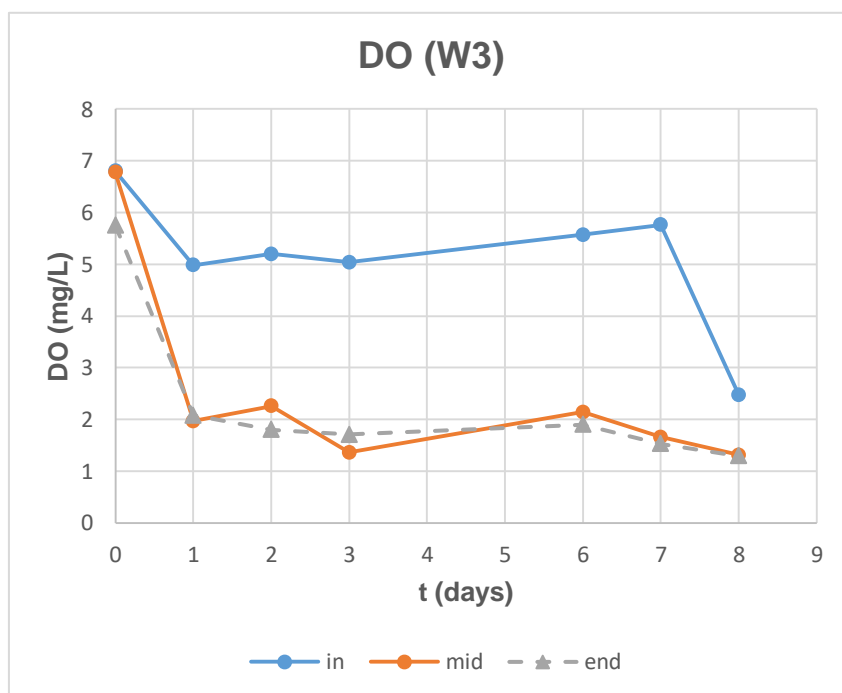
Διάγραμμα 51: pH συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W₂.

W3 - Υγροβιότοπος 3:

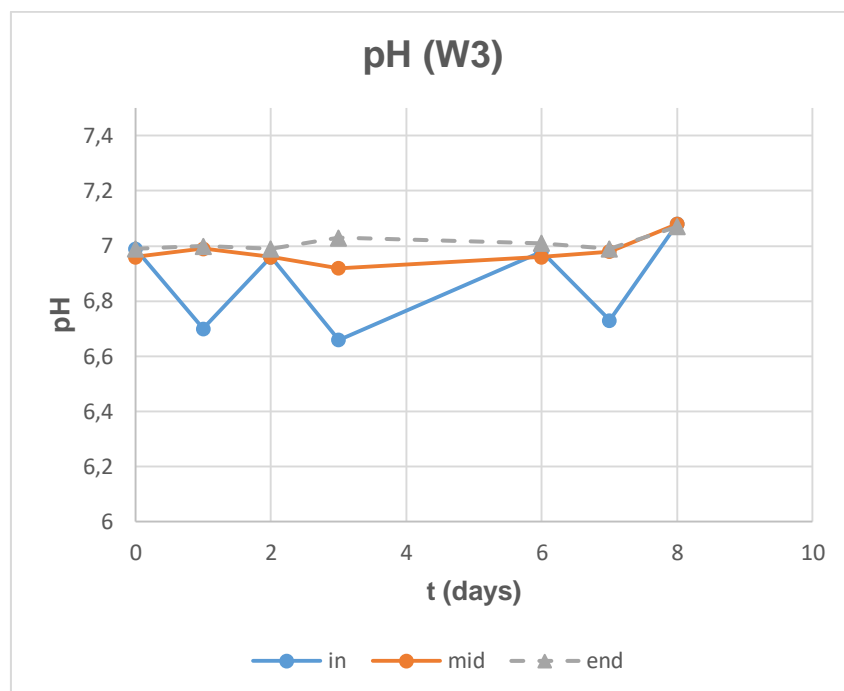
Το pH κυμάνθηκε από 6.7 μέχρι 7 στην είσοδο του W₃ (in), από 6.9 μέχρι 7 κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 6.9 μέχρι 7 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 2.47 μέχρι 6.80 mg/L στην είσοδο του W₃, από 1.31 μέχρι 6.78 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 1.29 μέχρι 5.75 mg/L στην έξοδο του (end), το ORP κυμάνθηκε από 76.8 μέχρι 170.7 mV στην είσοδο του W₃ (in), από 100.3 μέχρι 195.3 mV κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από -76.9 μέχρι 169.2 mV στην έξοδο του (end). Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε από 282-384 μS/cm στην είσοδο του W₃ (in), από 297-347 μS/cm κοντά στην ριζόσφαιρα (mid) και από 265-441 μS/cm στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 52: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W₃.



Διάγραμμα 53: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W₃.



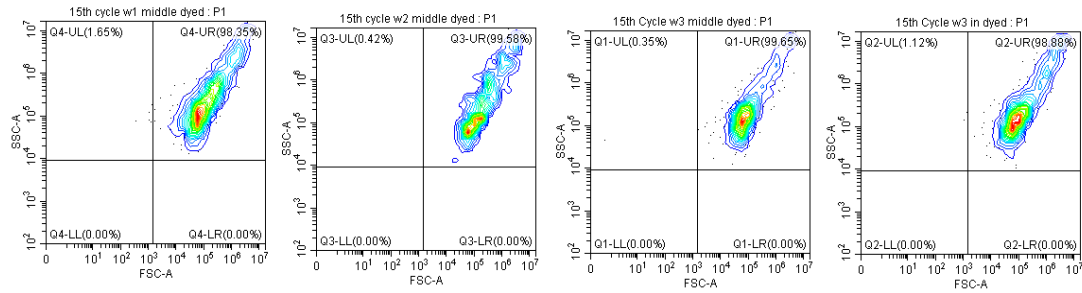
Διάγραμμα 54: pH συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W₃.

Τέλος, τα αποτελέσματα του κυτταρόμετρου παρατίθενται στον Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8: Συγκέντρωση κυττάρων 5ος Κύκλος

5 ^{ος} Κύκλος	W1 _{middle}	W2 _{middle}	W3 _{middle}	W3 _{in}
Αρχική συγκέντρωση (cells/mL)	2.64E+05	5.71E+05	1.05E+05	7.72E+05

Παρατηρούμαι ότι οι τιμές των κυττάρων είναι υψηλές και στους τρεις υγροβιότοπους, με τιμές 2.64E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 1, 5.71E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 2, 1.05E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 3, 7.72E+05 cells/mL στην είσοδο στον υγροβιότοπο 3. Ακόμη, από τα διαγράμματα φαίνεται στον υγροβιότοπο W₂ να υπάρχουν δυο διαφορετικοί πληθυσμοί κυττάρων.

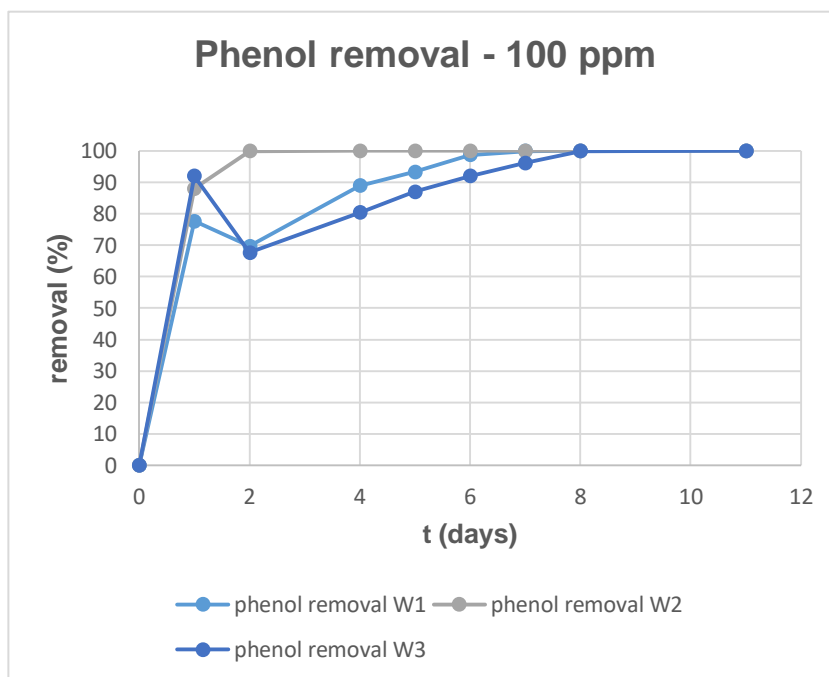


Διάγραμμα 55:Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 5ο κύκλο

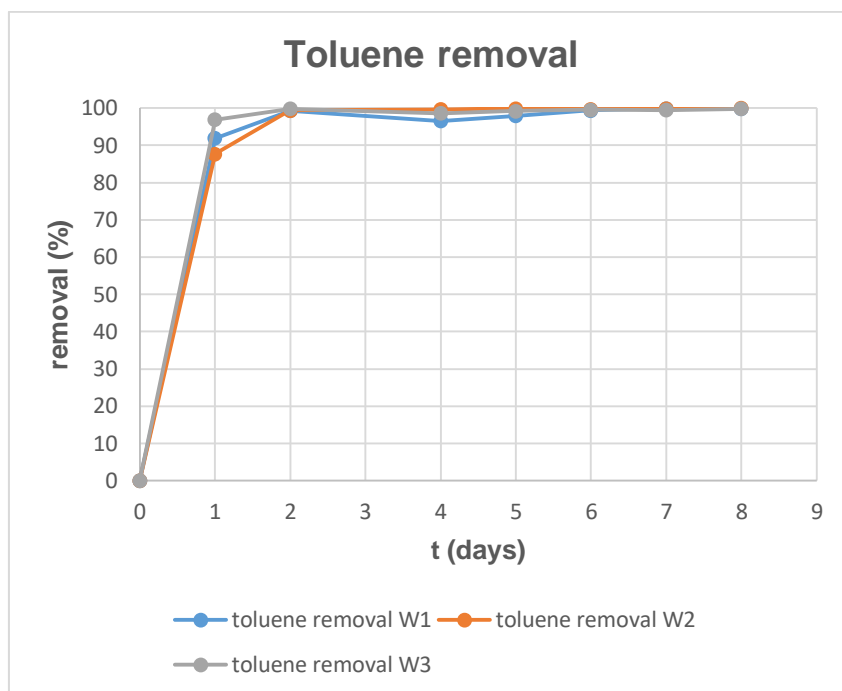
4.3 Απομάκρυνση τολουολίου & φαινόλης

4.3.1 Έκτος Κύκλος

Στον έκτο κύκλο έγινε συνδυασμός ρύπων φαινόλης και τολουολίου. Η αρχική συγκέντρωση ήταν 100 ppm (3000mg τολουολίου, 3000 mg φαινόλης). Η μέση θερμοκρασία ήταν 26,7°C. παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα της απομάκρυνσης.



Διάγραμμα 56:Απομάκρυνση φαινόλης (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W₁, W₂, W₃.

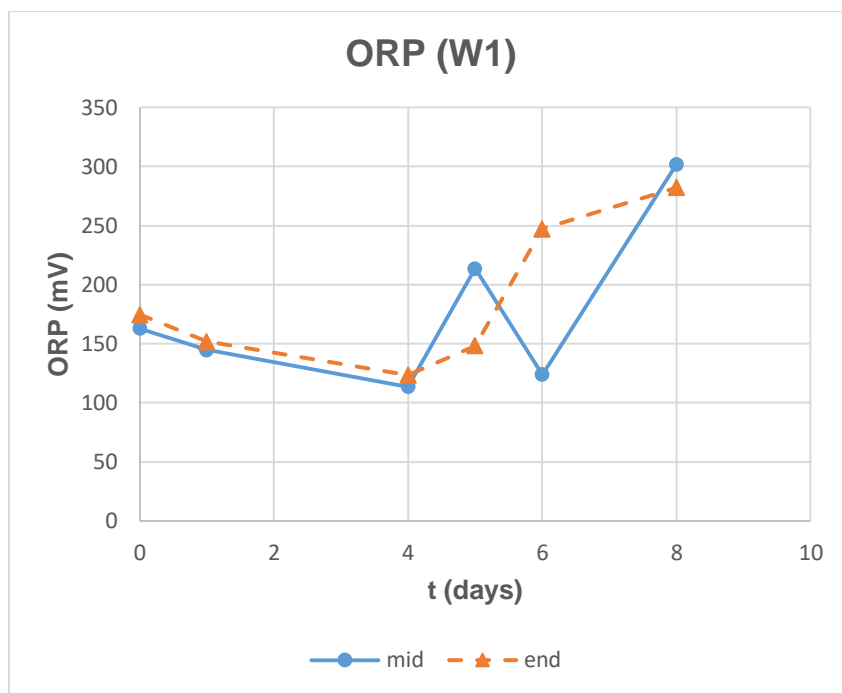


Διάγραμμα 57: Απομάκρυνση τολουολίου (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου στους υγροβιότοπους W₁, W₂, W₃.

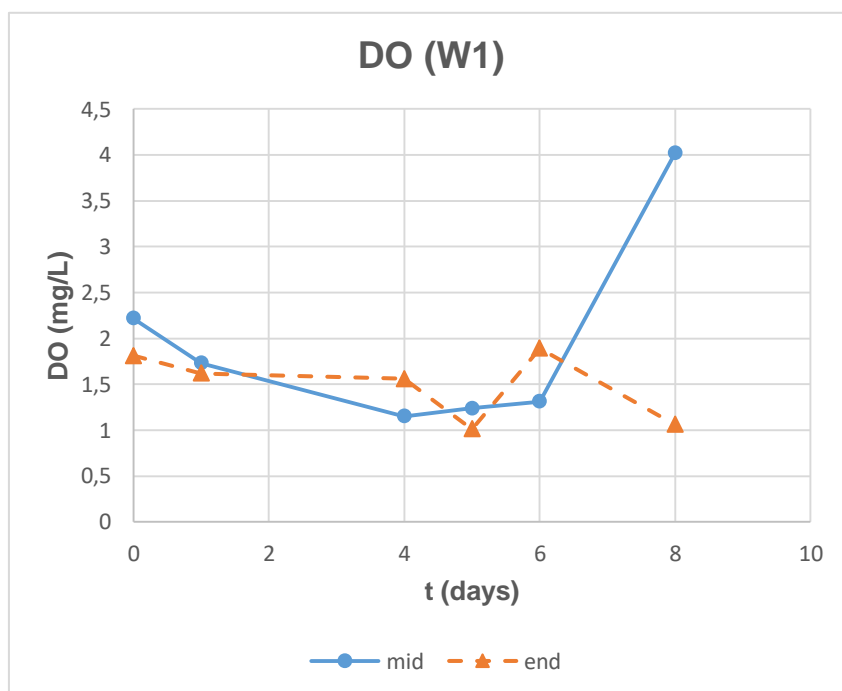
Παρατηρούμε ότι στο υγροβιότοπο 1 η απομάκρυνση για την φαινόλη φτάνει το 100% σε 8 ημέρες, στον υγροβιότοπο 2 σε 4 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 11 ημέρες. Ενώ, η απομάκρυνση για το τολουόλιο φτάνει το 100% στον υγροβιότοπο 1 σε 11 ημέρες, στον υγροβιότοπο 2 σε 8 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 11 ημέρες. Συμπεραίνουμε, ότι η καλύτερη απομάκρυνση γίνεται στο σύστημα με τον αερισμό. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα pH, DO, ORP για καθένα από τους υγροβιότοπους.

W1- Υγροβιότοπος 1:

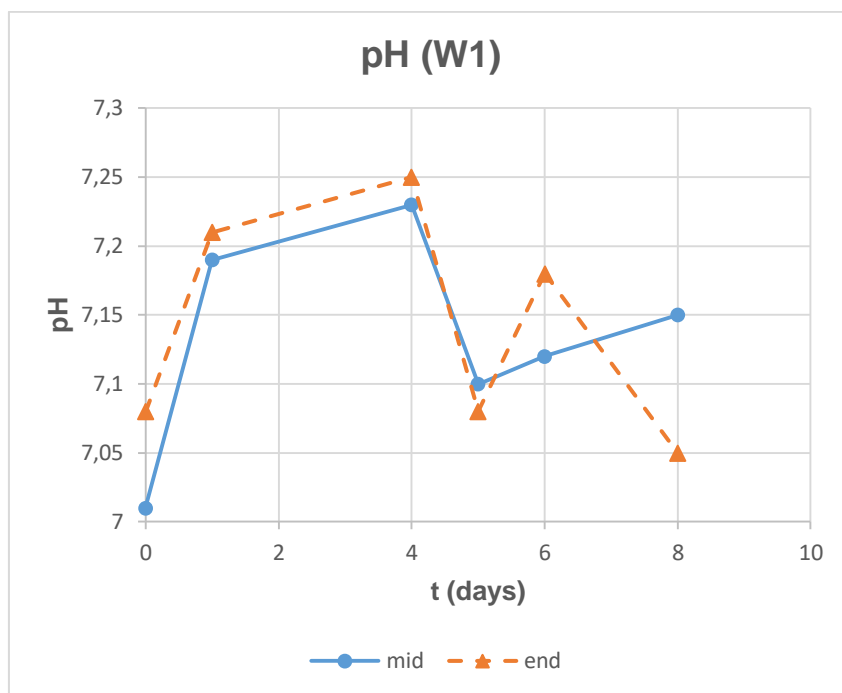
Το pH κυμάνθηκε από 7 μέχρι 7.2 κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 7 μέχρι 7.25 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 1.12 μέχρι 4 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 1.9 μέχρι 2.40 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 123.5 μέχρι 301.5 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W₁ (mid) και από 120.1 μέχρι 282 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 58: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



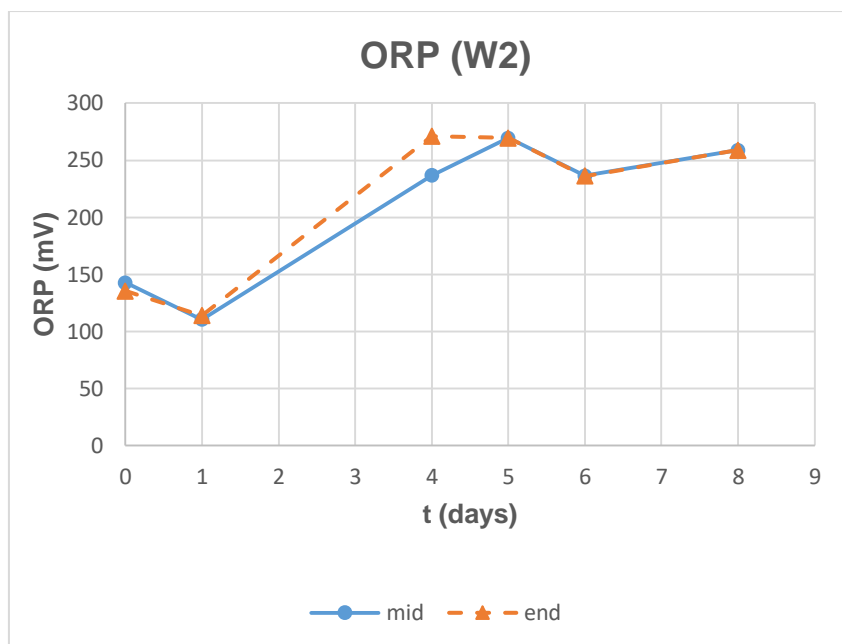
Διάγραμμα 59: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



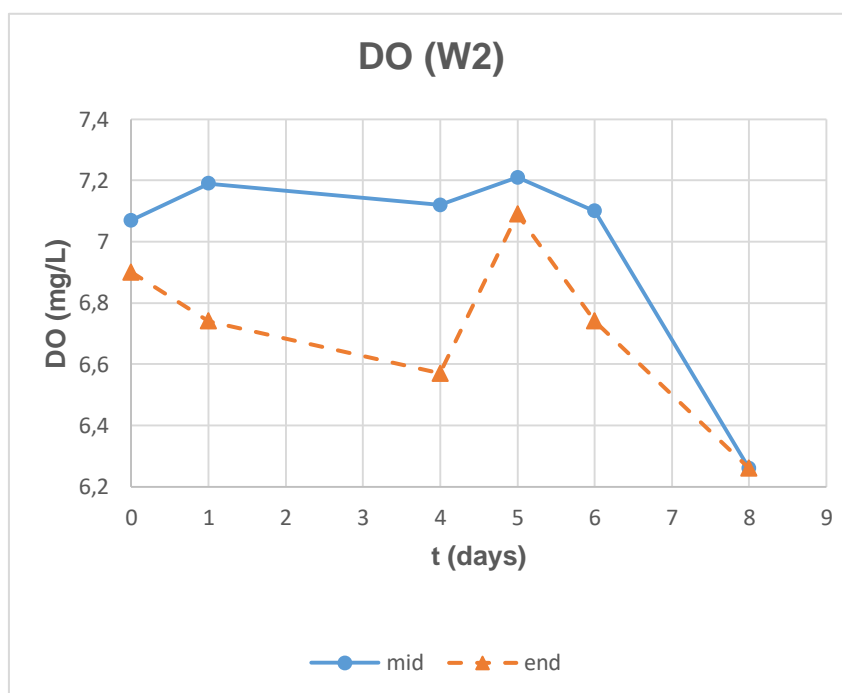
Διάγραμμα 60: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.

W₂- Υγροβιότοπος 2:

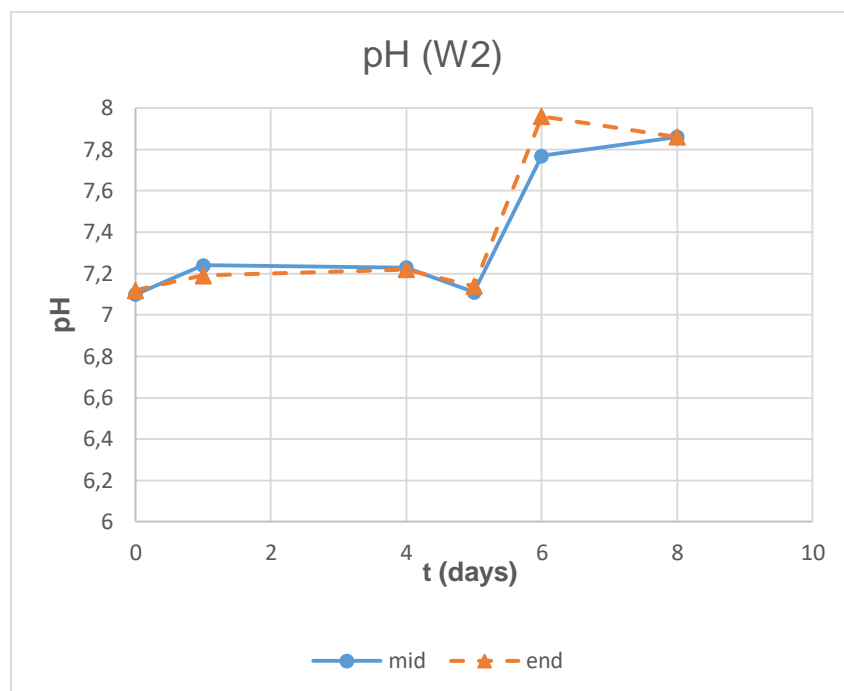
Το pH κυμάνθηκε από 7 μέχρι 7.8 κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 7.2 μέχρι 8 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 6.3 μέχρι 7.2 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 6.3 μέχρι 7.1 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 113.8 μέχρι 269.5 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 115.6 μέχρι 271.1 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 61: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.



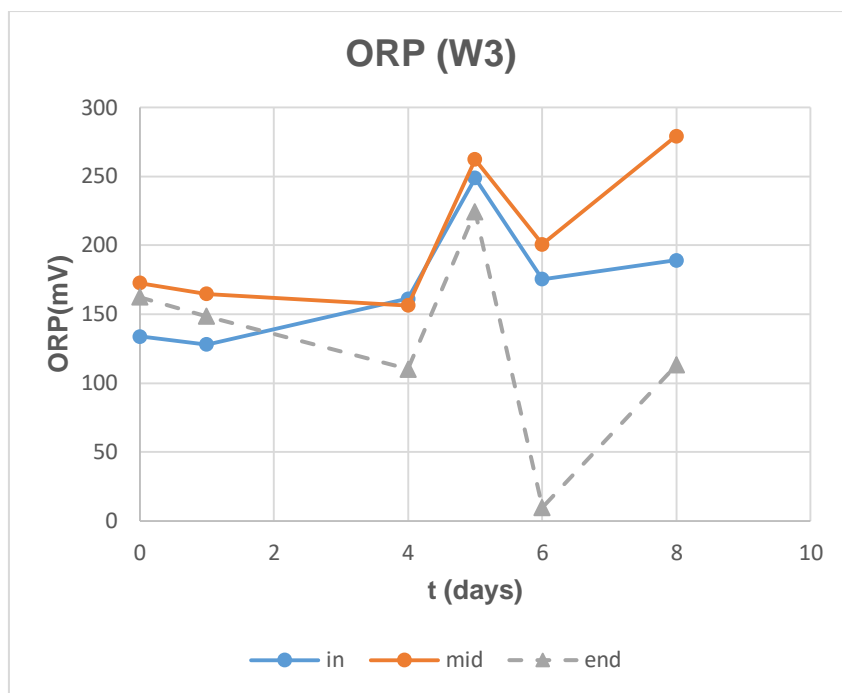
Διάγραμμα 62: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W₂.



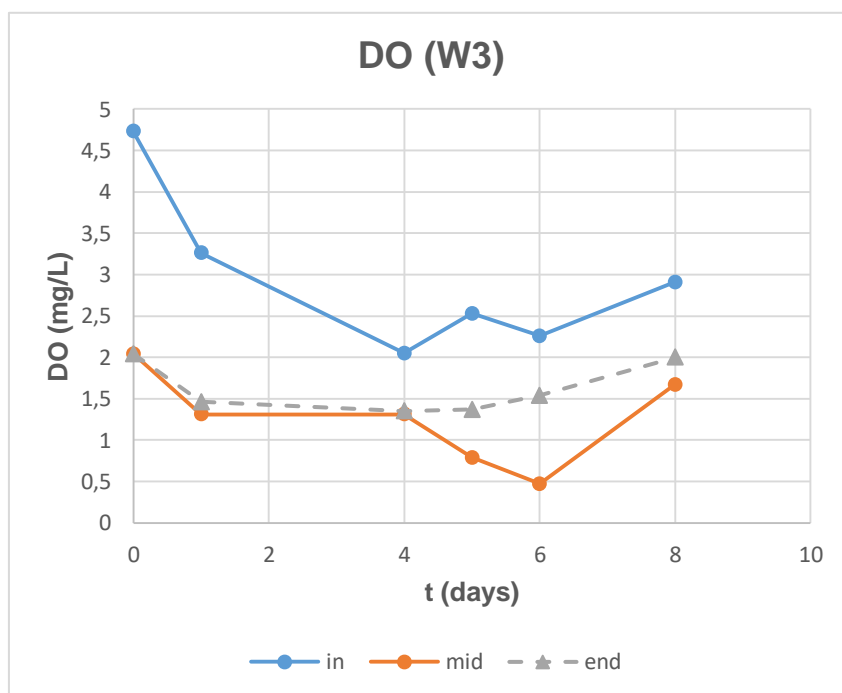
Διάγραμμα 63: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.

W3- Υγροβιότοπος 3:

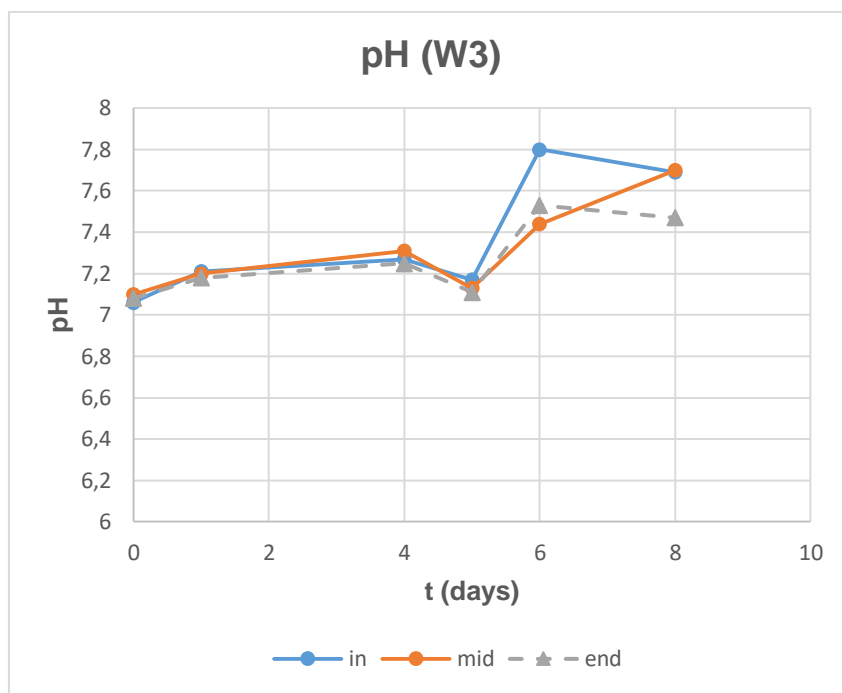
Το pH κυμάνθηκε από 7 μέχρι 7.7 στην είσοδο του W₃ (in), από 6.9 μέχρι 7.5 στην μέση (mid) και από 7 μέχρι 7.6 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 2 μέχρι 4.92 mg/L στην είσοδο του W₃ (in), από 1.52 μέχρι 2 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του (mid) και από 0.98 μέχρι 2.1 mg/L στην έξοδο του (end), το ORP κυμάνθηκε από 128.1 μέχρι 262.2 mV στην είσοδο του W₃ (in), από 153.6 μέχρι 279.2 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του (mid) και από 9.9 μέχρι 224.5 mV στην έξοδο του (end). Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε από 144 μέχρι 361 μS/cm στην είσοδο του W₃ (in), από 192 μέχρι 392 μS/cm κοντά στην ριζόσφαιρα του (mid) και από 144 μέχρι 384 μS/cm στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 64: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₃.



Διάγραμμα 65: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₃.



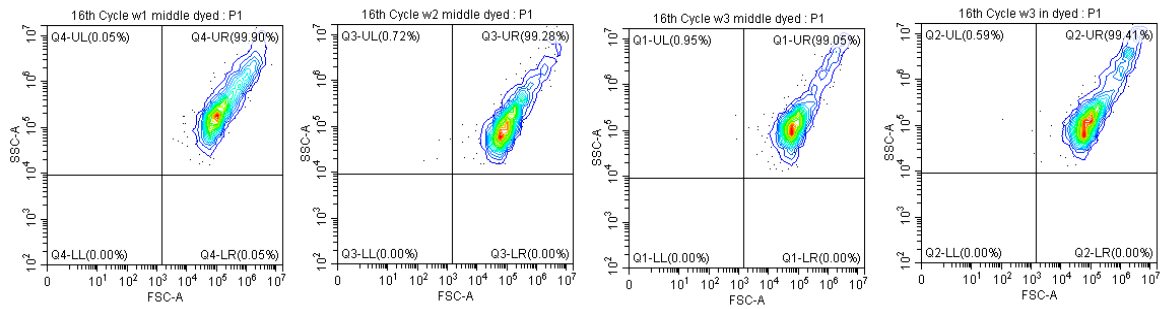
Διάγραμμα 66: pH συναρτήσει του χρόνου για τον υγροβιότοπο W₃.

Τέλος, τα αποτελέσματα του κυτταρόμετρου παρατίθενται στον Πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9: Συγκέντρωση κυττάρων 6ος Κύκλος

6 ^{ος} Κύκλος	W1 _{middle}	W2 _{middle}	W3 _{middle}	W3 _{in}
Αρχική συγκέντρωση (cells/mL)	2.62 E+05	1.47E+05	2.15E+05	5.32E+05

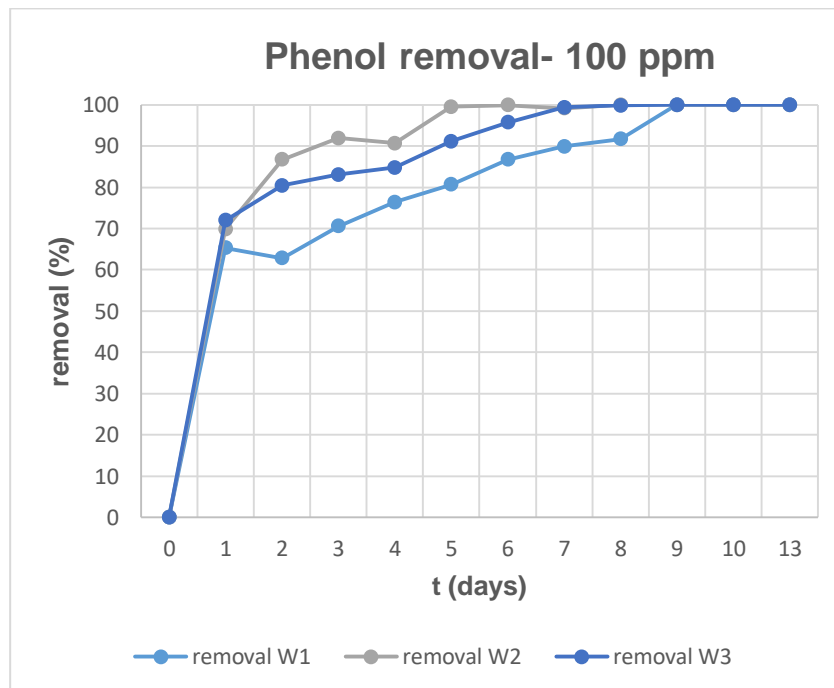
Παρατηρούμαι ότι οι τιμές των κυττάρων είναι υψηλές και στους τρεις υγροβιότοπους, με τιμές 2.62E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 1, 1.47E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 2, 2,15E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υγροβιότοπο 3, 5.32E+05 cells/mL στην είσοδο στον υγροβιότοπο 3.



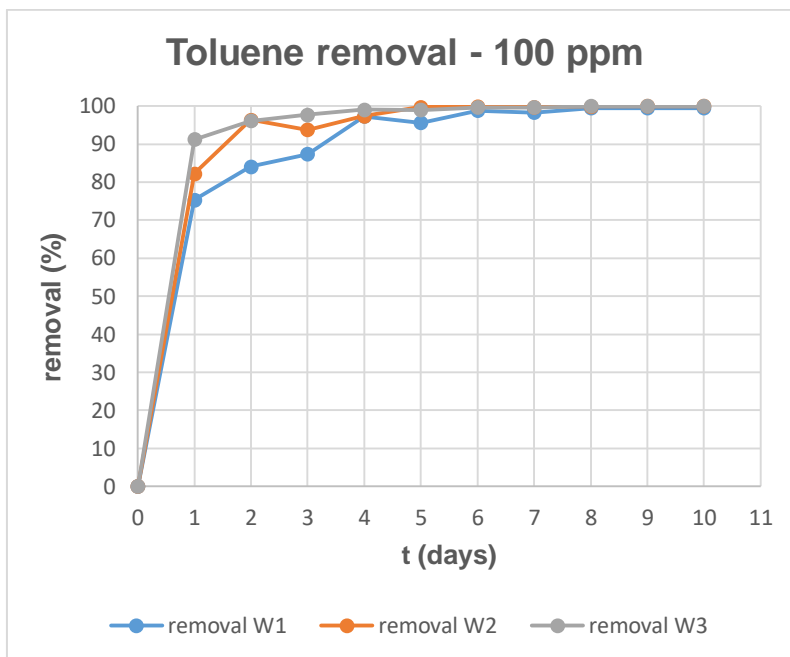
Διάγραμμα 67:Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 6ο κύκλο

4.3.2 Έβδομος Κύκλος

Στον έβδομο κύκλο έγινε συνδυασμός ρύπων φαινόλη και τολουόλιο σε 10 L λύματος από την είσοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας του βιολογικού του Πλατανιά (ΔΕΥΑΒΑ). Η αρχική συγκέντρωση ήταν 100 ppm (3000mg τολουολίου, 3000 mg φαινόλης). Η μέση θερμοκρασία ήταν 28.3 °C. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα της απομάκρυνσης.



Διάγραμμα 68:Απομάκρυνση Φαινόλης (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου για τους υγροβιοτόπους W₁, W₂, W₃.

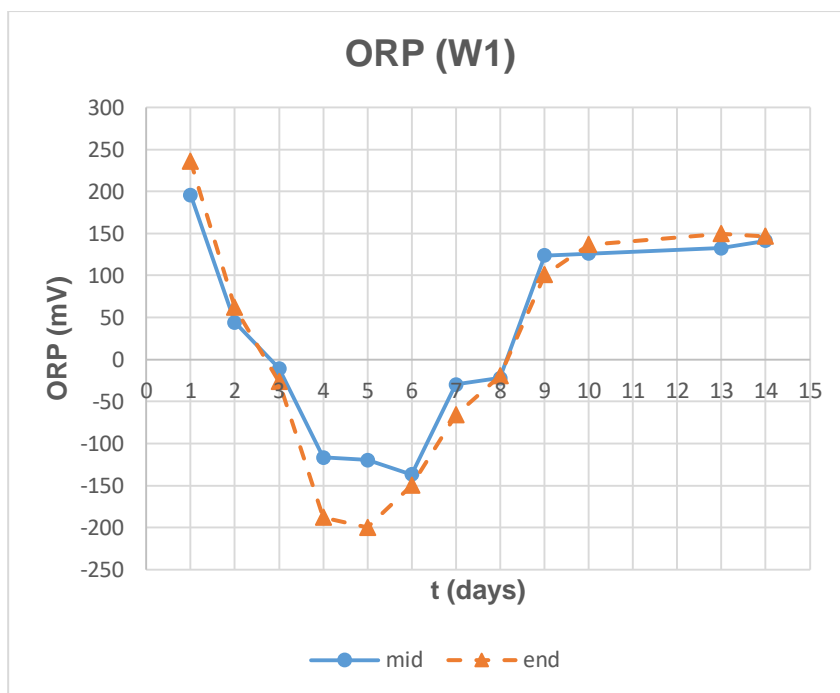


Διάγραμμα 69: Απομάκρυνση Τολουολίου (100 ppm) συναρτήσει του χρόνου για τους υγροβιότοπους W_1 , W_2 , W_3 .

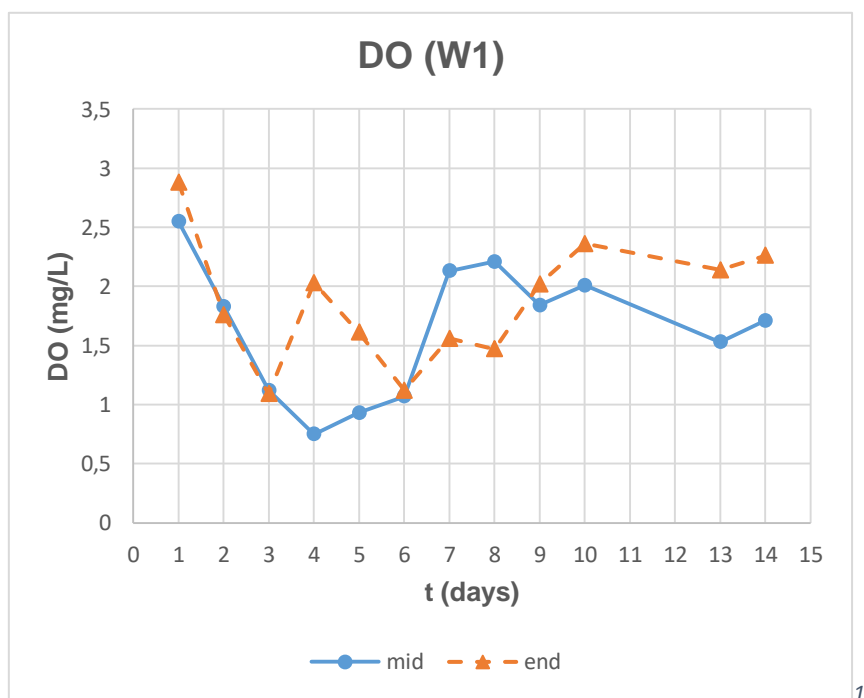
Παρατηρούμε ότι στο υγροβιότοπο 1 η απομάκρυνση για την φαινόλη φτάνει το 100% σε 10 ημέρες, στον υγροβιότοπο 2 σε 9 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 9 ημέρες. Ενώ, η απομάκρυνση για το τολουόλιο φτάνει το 100% στον υγροβιότοπο 1 σε 13 ημέρες, στον υγροβιότοπο 2 σε 10 ημέρες και στον υγροβιότοπο 3 σε 8 ημέρες. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα pH, DO, ORP για καθένα από τους υγροβιότοπους.

W1-Υγροβιότοπος 1:

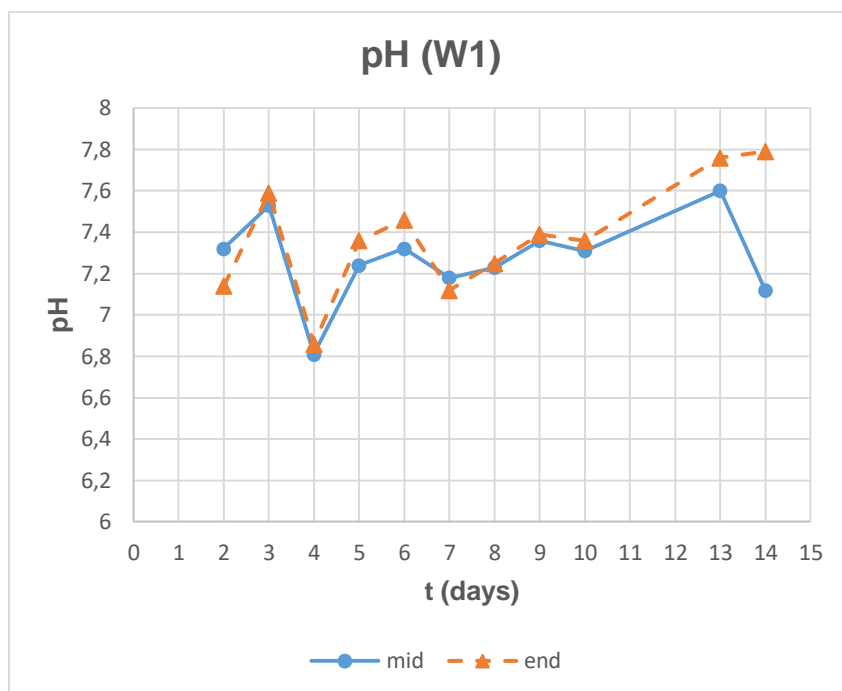
Το pH κυμάνθηκε από 6.9 μέχρι 7.5 κοντά στην ριζόσφαιρα του W_1 (mid) και από 6.9 μέχρι 7.6 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 0.93 μέχρι 2.55 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W_1 (mid) και από 1.05 μέχρι 2.88 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από -149.7 μέχρι 195.9 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W_1 (mid) και από -199.8 μέχρι 236.1 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 70: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



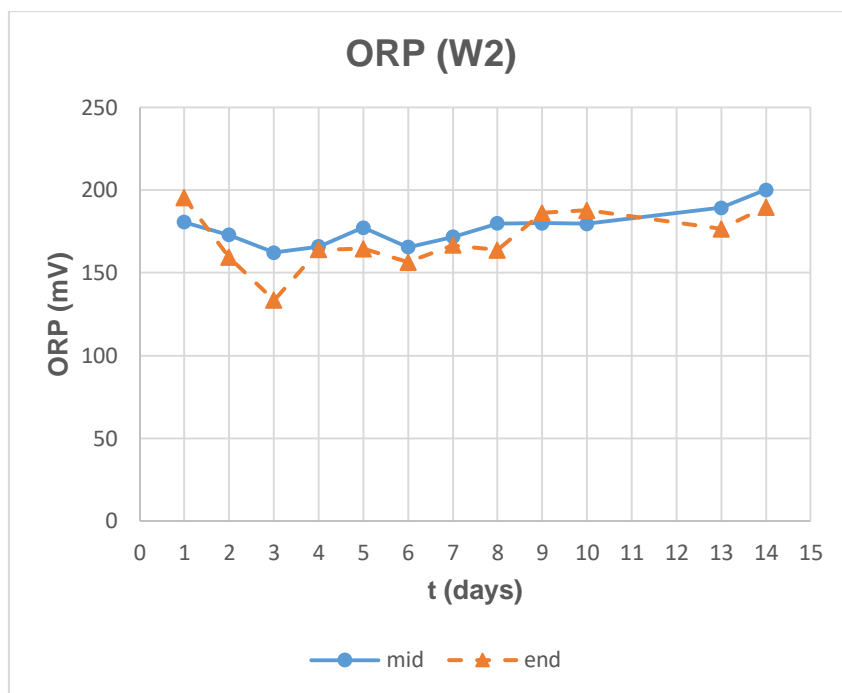
Διάγραμμα 71: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.



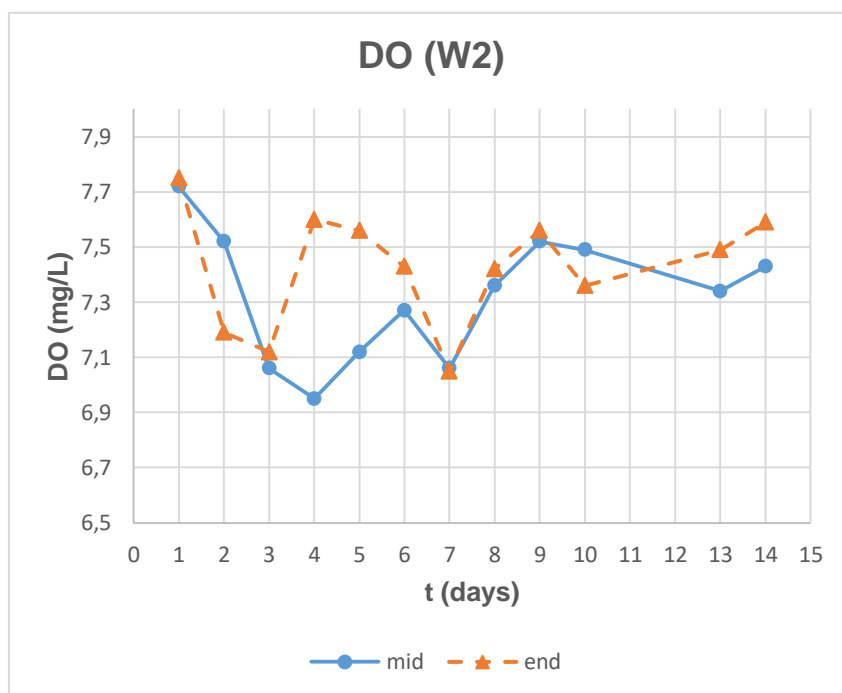
Διάγραμμα 72: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₁.

W2-Υγροβιότοπος 2

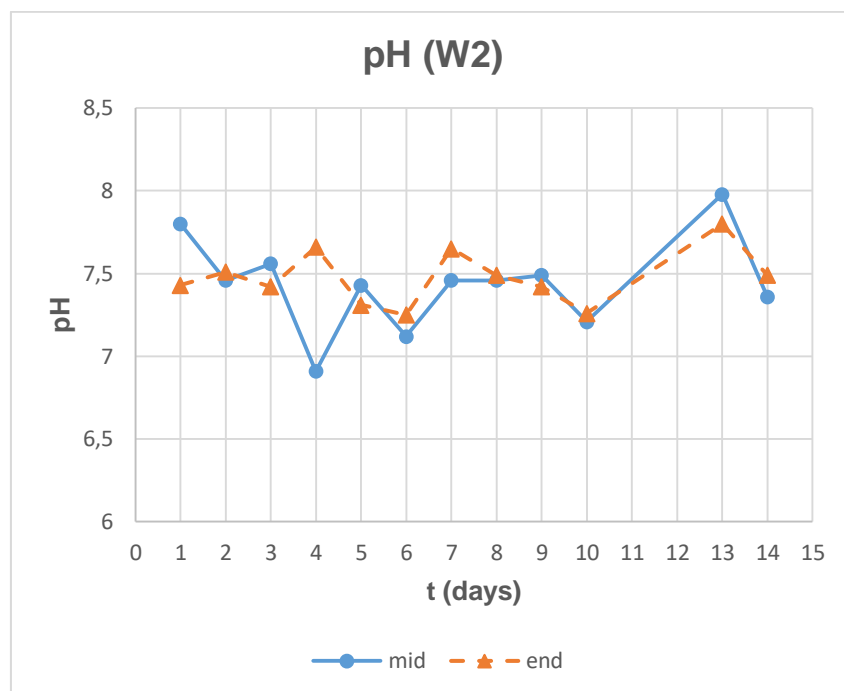
Το pH κυμάνθηκε από 7 μέχρι 8 κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 7.5 μέχρι 7.8 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 7.06 μέχρι 7.72 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 7.05 μέχρι 7.75 mg/L στην έξοδο του (end), τέλος το ORP κυμάνθηκε από 156.5 μέχρι 200.1 mV κοντά στην ριζόσφαιρα του W₂ (mid) και από 133.4 μέχρι 195.3 mV στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 73:Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.



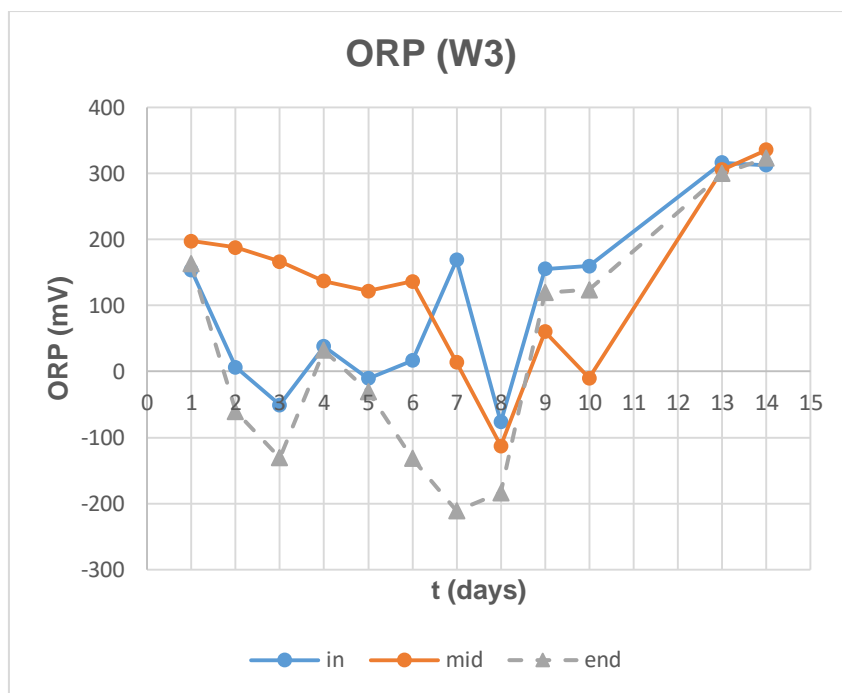
Διάγραμμα 74:Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.



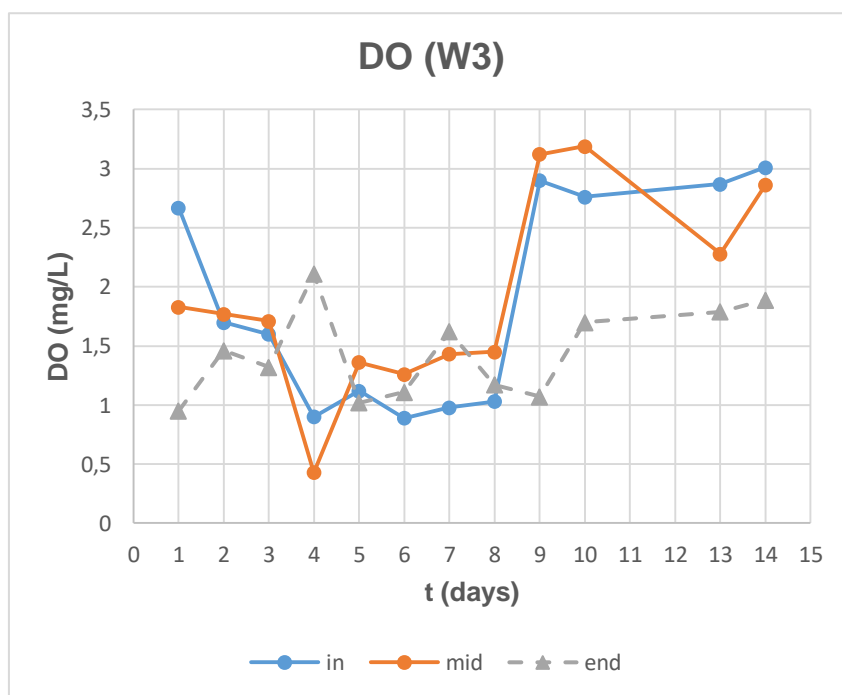
Διάγραμμα 75: pH συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₂.

W3- Υγροβιότοπος 3:

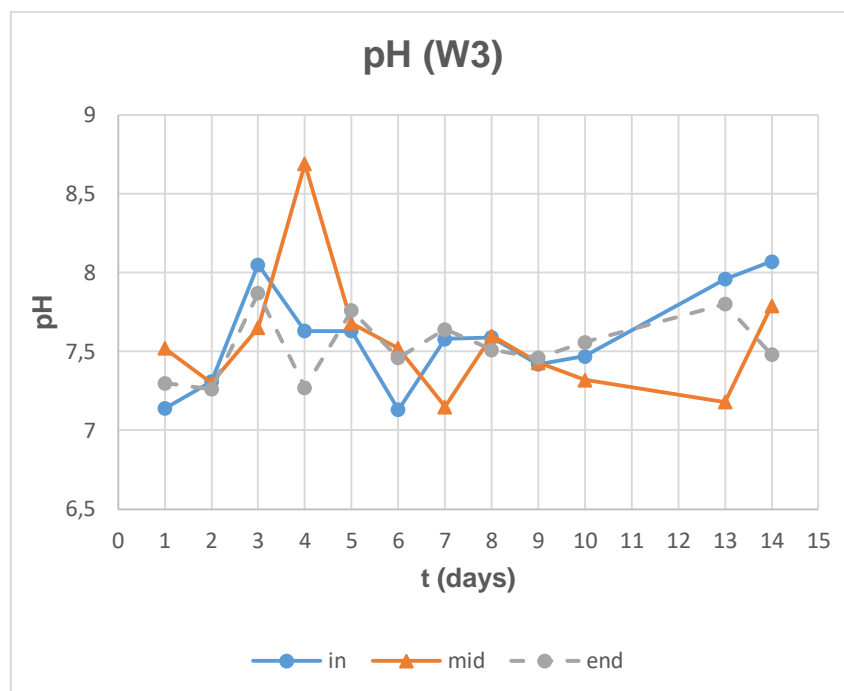
Το pH κυμάνθηκε από 7.2 μέχρι 8 στην είσοδο του W₃ (in), από 7.5 μέχρι 8.3 κοντά στην ριζόσφαιρα του (mid) και από 7.3 μέχρι 7.5 στην έξοδο του (end) και το διαλυμένο οξυγόνο από 0.89 μέχρι 3.01 mg/L στην είσοδο του W₃, από 1.26 μέχρι 3.12 mg/L κοντά στην ριζόσφαιρα του (mid) και από 0.95 - 1.89 mg/L στην έξοδο του (end), το ORP κυμάνθηκε από -50.6 μέχρι 323.3 mV στην είσοδο του W₃ (in), από -112.9 μέχρι 335.9 (mV) κοντά στην ριζόσφαιρα του (mid) και από -211.1 μέχρι 324.8 mV στην έξοδο του (end). Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε από 559 μέχρι 576 μS/cm στην είσοδο του W₃ (in), από 367 μέχρι 737 μS/cm κοντά στην ριζόσφαιρα του (mid) και από 303 μέχρι 598 μS/cm στην έξοδο του (end).



Διάγραμμα 76: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W3



Διάγραμμα 77: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου στον υγροβιότοπο W₃



Διάγραμμα 78: pH συναρτήσει το χρόνου στον υδροβιότοπο W₃.

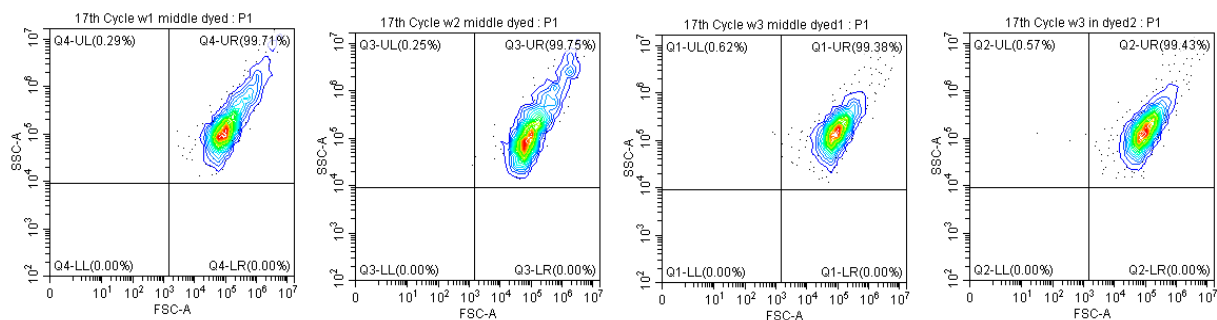
Τέλος, τα αποτελέσματα του κυτταρόμετρου παρατίθενται στον Πίνακα 4.10.

Πίνακας 4.10: Συγκέντρωση κυττάρων 7ος Κύκλος

6 ^{ος} Κύκλος	W1 _{middle}	W2 _{middle}	W3 _{middle}	W3 _{in}
Αρχική συγκέντρωση (cells/mL)	1.03E+05	3.94E+05	5.97E+05	3.53E+05

Παρατηρούμαι ότι οι τιμές των κυττάρων είναι υψηλές και στους τρεις υδροβιότοπους, με τιμές 1.03E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 1, 3.94E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 2, 5.97E+05 cells/mL σε σημείο κοντά στην ριζόσφαιρα στον υδροβιότοπο 3, 3.53E+05 cells/mL στην είσοδο στον υδροβιότοπο 3. Ακόμη, από τα διαγράμματα φαίνεται στον υδροβιότοπο W₂ να υπάρχουν δυο διαφορετικοί πληθυσμοί κυττάρων.

Βιοαποδόμηση οργανικών ρύπων σε πιλοτικές μονάδες τεχνητών υγροβιοτόπων



Διάγραμμα 79:Μέγεθος κυττάρων συναρτήσει εσωτερικής πολυπλοκότητας για τον 7ο κύκλο

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα χημικά χαρακτηριστικά κατά την διάρκεια του κύκλου.

Πίνακας 4.11: Χημικά Χαρακτηριστικά 7ος Κύκλος

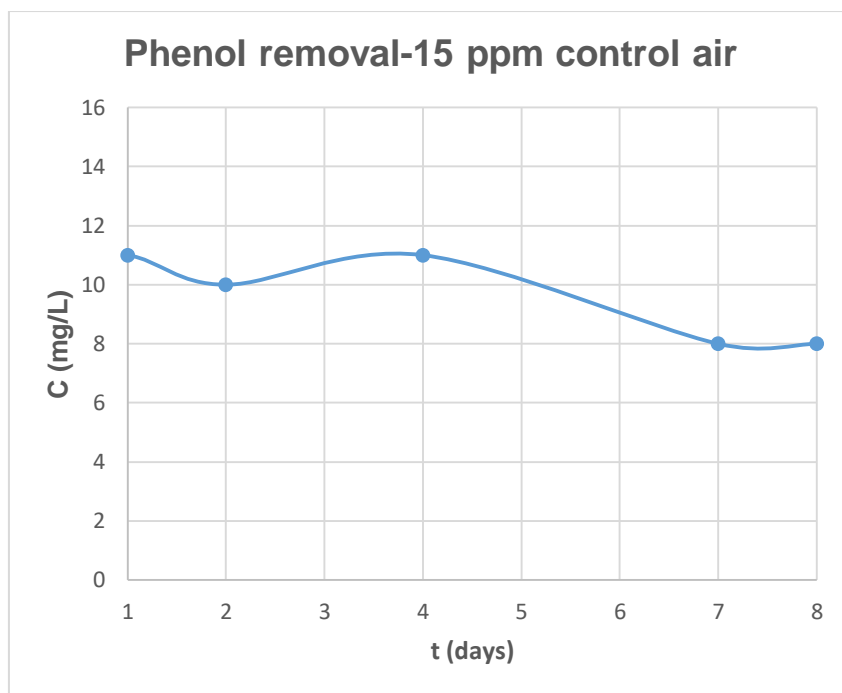
Χημικά Χαρακτηριστικά	Nitrate (mg/L)	Total Nitrogen (mg/L)	COD (mg/L)	Phosphate (mg/L)	TSS (mg/L)
Day 0					
Wastewater	0.858	110.286	1169.428	10	0.001146
Day 3					
W ₁	0.215	132	440.214	5.309	0.00036
W ₂	0.158	77.643	313.143	10.714	0.00187
W ₃	0.486	86.428	336.429	10	0.00132
Day 6					
W ₁	0.612	107.657	268.071	12.986	0.00166
W ₂	0.854	120.286	317.286	9.878	0.00162
W ₃	0.419	103.214	262.214	9.0857	0.00119

Day 9					
W_1	0.573	47.6	181.286	10.857	0.0011
W_2	0.147	82.942	281.571	10.664	0.00106
W_3	0.511	77.643	244.857	7.821	0.00113
Day 13					
W_1	0.396	16.894	46.423	0.763	0.000407
W_2	0.088	14.114	28.914	0.564	0.000985
W_3	0.192	11.514	34.471	1.179	0.000211

4.3.4 Control Air

Στον τεχνητό υγροβιότοπο που κατασκευάστηκε μέσα στο εργαστήριο ,χωρίς το φυτό, συνδεδεμένο με έναν αεροσυμπιεστή για την παροχή αέρα υπό την μορφή nanobubbles ,ώστε να δούμε σε τι βαθμό ο αερισμός από μόνος του επηρεάζει την απομάκρυνση των ρύπων πραγματοποιήθηκε ένας κύκλος. Η αρχική συγκέντρωση που επιλέχθηκε ήταν 15 ppm φαινόλης. Παρακάτω παρατίθενται το διάγραμμα της απομάκρυνσης.

Διάγραμμα 80:Απομάκρυνση φαινόλης (15 ppm) συναρτήσει του χρόνου στο Control air



Παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του ρύπου ήταν χαμηλή εφόσον μέχρι την 8 ημέρα υπάρχουν 8 ppm στο σύστημα. Επομένως, στον πραγματικό υγροβιότοπο η απομάκρυνση που συμβαίνει μόνο από αερισμό θεωρείται αμελητέα.

4.4 Συζήτηση

Η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων γίνεται μέσω διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα των τεχνητών υγροβιοτόπων. Η αποδόμηση των ρύπων γίνεται είτε μέσω αερόβιων είτε μέσω αναερόβιων διεργασιών. Οι βασικότερες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης στους τεχνητούς υγροβιοτόπους περιλαμβάνουν την εξάτμιση, τη φωτοχημική οξείδωση, την καθίζηση, την προσρόφηση και την βιοαποικοδόμηση (ITRC, 2003). Ωστόσο, η απομάκρυνση των ρύπων εξαρτάται και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τους Bakhshoodeh et al (2020) η βέλτιστη θερμοκρασία για την αποδοτικότερη απομάκρυνση είναι 30°C. Σε αυτό το πείραμα, η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων γίνεται μέσω αερόβιων διεργασιών στο υγροβιότοπο 2 καθώς έχουμε συνεχή παροχή οξυγόνου και το διαλυμένο οξυγόνο του συστήματος δεν πέφτει κάτω από 6 mg/L σε κανένα κύκλο. Ωστόσο, στα συστήματα 1 και 3 έχουμε συνδυασμό αερόβιων και αναερόβιων διεργασιών καθώς παρατηρούνται σε όλους τους κύκλους χαμηλές τιμές διαλυμένου οξυγόνου που φτάνουν μέχρι 0,9mg/L. Όσον αφορά την θερμοκρασία και τις περιβαλλοντικές συνθήκες παρατηρείται όπως αναφέρθηκε και από την βιβλιογραφία ότι καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία η απομάκρυνση γίνεται γρηγορότερα.

Σχετικά με τις διακυμάνσεις του ORP που παρατηρούνται σε μεγάλο βαθμό στον υγροβιότοπο 3 (σε όλους του κύκλους) οφείλονται σε πολλές οξειδοαναγωγικές

διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα. Αρνητικό ORP δείχνει ότι στο σύστημα υπάρχουν ανοξικές συνθήκες. Οι χαμηλές τιμές ORP δείχνουν την κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου (Zhu et al., 2014). Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα όταν το ORP παίρνει αρνητικές τιμές, το DO παίρνει τιμές μικρότερες από το 4 mg/L που μας δείχνει ότι έχουμε ανοξικές συνθήκες. Η αποδόμηση της οργανικής ύλης στους υγροβιότοπους συσχετίζεται με την αλλαγή της ποσότητας του διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα. Επομένως, το ORP το οποίο αντιπροσωπεύει την αλλαγή της συνθήκης οξειδωσης-αναγωγής είναι ένας κρίσιμος επιδραστικός παράγοντας τόσο στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων όσο και στην απομάκρυνση αζώτου και COD (Zhu et al., 2014). Το ORP τις πρώτες ημέρες των κύκλων παρουσιάζει σημαντική μείωση, όπως μείωση παρουσιάζει και το διαλυμένο οξυγόνο. Ωστόσο, με την αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου κατά το των κύκλων παρατηρείται και αύξηση του ORP.

Όσον αφορά τα χημικά χαρακτηριστικά, για το COD από τον πίνακα παρατηρούμαι ότι υπάρχει σημαντική μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD-Chemical Oxygen Demand) σε κάθε δειγματοληψία. Η απομάκρυνση του COD καθορίζεται σημαντικά από τη δράση αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών, ενώ λιγότερο σημαντική κρίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην αφαίρεση του από το σύστημα του υγροβιότοπου. Οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί που είναι προσκολλημένοι στις ρίζες, στα ριζώματα και τα σωματίδια του εδάφους θεωρούνται ως οι κύριοι συντελεστές μείωσης του COD.

Όσον αφορά τον ολικό φώσφορο παρατηρούμαι ότι μειώνεται. Η απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται συνήθως με απορρόφηση από τα φυτά, προσρόφηση στο υπόστρωμα και κατακρήμνιση (Reed et al., 1995). Η αφαίρεση του φωσφόρου στα φυσικά συστήματα είναι αποτέλεσμα της προσρόφησης, της κατακρήμνισης και της δέσμευσης από τα μικρόβια και τα φυτά, τα οποία δεσμεύουν και αφαιρούν μόνο τα ορθοφωσφορικά ιόντα. Οι υπόλοιποι μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για την αφαίρεση όλων των μορφών φωσφόρου (Kadlec and Knight, 1996). Η αφαίρεση φωσφόρου εξαρτάται από το είδος του πληρωτικού υλικού. Οι τεχνητοί υγροβιότοποι δεν είναι το ίδιο αποτελεσματικοί στην αφαίρεση φωσφόρου εξαιτίας των περιορισμένων δυνατοτήτων επαφής του λύματος και του υποστρώματος (Vymazal et al., 1998).

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) παρουσιάζουν μείωση που φτάνει κοντά στο 0, γνωρίζουμε ότι τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται με φυσικές διεργασίες. Κύριοι μηχανισμοί αφαίρεσης ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) είναι η καθίζηση και η διήθηση. Τα στερεά παγιδεύονται μέσα στους πόρους, καθώς το λύμα διέρχεται μέσα στους πόρους του υποστρώματος (Stefanakis et al., 2014). Η απομάκρυνση όλων των καθιζανόντων και επιπλεόντων στερεών στους τεχνητούς υγροβιότοπους οφείλεται στους μεγάλους χρόνους παραμονής. Η απομάκρυνση των μη καθιζανόντων και των κολλοειδών στερεών επιτυγχάνεται μέσω των μηχανισμών της βακτηριακής αποσύνθεσης και της προσρόφησης στα μέσα των υγροτόπων και στο ριζικό σύστημα των φυτών (Stowell et al., 1981).

Η απομάκρυνση των νιτρικών ως μορφή αζώτου, γίνεται με την απονιτροποίηση, όπου απαιτείται μια πηγή άνθρακα, κατάλληλο εύρος θερμοκρασιών και αναερόβιες συνθήκες. Όμως, 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 (Ακράτος, 2006).

Τέλος, όσον αφορά το άζωτο παρατηρούμε μείωση, η οποία οφείλεται στις διαδικασίες της εξάτμισης της αμμωνίας, μετά τη μετατροπή της σε ελεύθερη αμμωνία, η αμμωνιοποίηση, η νιτροποίηση / απονιτροποίηση, η δέσμευση από τα φυτά και η προσρόφηση (Vymazal, 2002). Ωστόσο, ο σημαντικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης της αμμωνίας με τη μορφή αζώτου στα συστήματα των τεχνητών υγροβιοτόπων είναι η μικροβιακή νιτροποίηση, η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από την απονιτροποίηση (Vymazal, 2011). Ταυτόχρονα με τη διαδικασία της νιτροποίησης, αλλά σε περιοχές όπου επικρατούν ανοξικές συνθήκες, λαμβάνει χώρα και η απονιτροποίηση (Kadlec and Knight, 1996).

Μέσα από τα διαγράμματα που λήφθηκαν από το κυτταρόμετρο ροής παρατηρήθηκε το μέγεθος και η εσωτερική πολυπλοκότητα των σωματιδίων που υπήρχαν μέσα στους υγροβιοτόπους. Μετρήθηκαν τα κύτταρα όπου κυμαίνονταν από 10^5 - 10^6 (cells/mL). Ακόμη, σε κάποια από τα διαγράμματα παρατηρείται να υπάρχουν δύο διαφορετικοί υποπληθυσμοί κυττάρων το οποίο φαίνεται από τον άξονα SSC-A που σχετίζεται με την εσωτερική πολυπλοκότητα.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα και προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό να μελετήσει την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από τρία διαφορετικά συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων και να καθορίσει ποιο έχει την καλύτερη απόδοση , μέσα από 7 κύκλους, με διαφορετικούς ρύπους και διαφορετικές συγκεντρώσεις , καθώς και με την προσθήκη λύματος στον τελευταίο κύκλο ώστε να δούμε και κατά πόσο τα συστήματα μπορούν να απομακρύνουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά, χημικά απαιτούμενα οξυγόνο, νιτρικά, φώσφορο και άζωτο από το λύμα.

Απομάκρυνση οργανικών ρύπων:

Όσον αφορά την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων παρατηρήθηκε ότι σε κάθε κύκλο όπου υπήρχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις ,διαφορετικοί ρύποι είτε συνδυασμός ρύπων, την καλύτερη απόδοση είχε ο υγροβιότοπος 2 (W_2) με την συνεχή παροχή οξυγόνου με την μορφή nanobubbles. Αυτό συμβαίνει διότι έχουμε αμελητέα άνωση ,μεγάλη διάρκεια παραμονής και υψηλή περιοχή επαφής. Ο υγροβιότοπος 1 (W_1) και 3 (W_3) δεν παρουσίασαν σημαντική διαφορά στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων στους κύκλους χωρίς το λύμα. Ωστόσο, με την προσθήκη λύματος παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην απόδοση του υγροβιότοπου 3 (W_3) το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην επεξεργασία λυμάτων.

Ακόμη παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία και το κλίμα της περιοχής ευνοούν την απομάκρυνση ρύπων. Ιδανική εποχή ήταν το τέλος της άνοιξης με αρχές καλοκαιριού όπου η θερμοκρασία ήταν υψηλή. Κύρια συμβολή της θερμοκρασίας εντοπίζεται στην απομάκρυνση όλων μορφών του αζώτου από το σύστημα, όπου συμβάλλουν και πολλοί μικροοργανισμοί, οι οποίοι δρουν βέλτιστα σε θερμοκρασίες άνω των 15°C .

Απομάκρυνση COD ,TSS,TN ,TP,Nitrate:

Μετά την προσθήκη του λύματος εξετάστηκε η ικανότητα των υγροβιότοπων για την απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD, των αιωρούμενων στερεών ,του ολικού άζωτου ,του ολικού φωσφόρου καθώς και των νιτρικών. Παρατηρήθηκε απομάκρυνση του COD που κυμαίνεται από 96-98%. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση ήταν 96% για τον πρώτο υγροβιότοπο , 98% για τον δεύτερο και 97% για τον τρίτο . Η μείωση των TSS ήταν 65% για τον πρώτο υγροβιότοπο , 66% για τον δεύτερο και 82% για τον τρίτο. Απομάκρυνση TP ήταν 92% για τον πρώτο υγροβιότοπο, 94% για τον δεύτερο και 83% για τον τρίτο. Απομάκρυνση νιτρικών ήταν 54% για τον πρώτο υγροβιότοπο , 89% για τον δεύτερο και 78% για τον τρίτο . Απομάκρυνση TN ήταν 85% για τον πρώτο υγροβιότοπο , 87% για τον δεύτερο και 90% για τον τρίτο. Επομένως, τα συστήματα είχαν αρκετά καλή απομάκρυνση όσον αφορά τα TN,COD,TP.

Συνοψίζοντας, μπορεί κανείς να διαπιστώσει τη σημασία των τεχνητών υγροβιοτόπων ως ένα φιλικό προς το περιβάλλον σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, κατανοώντας τους περίπλοκους φυσικοχημικούς μηχανισμούς, οι οποίοι λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα εντός των υγροβιοτόπων. Οι τεχνητοί υγροβιοτόποι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μια φιλική μέθοδο προς το περιβάλλον για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων καθώς και χημικά απαιτούμενο οξυγόνο COD ,ολικά αιωρούμενα στερεά TSS και άζωτο.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα της αποτελεσματικότητας των τεχνητών υγροβιοτόπων θα μπορούσε να ήταν η χρήση κάποιου άλλου οργανικού ρύπου εκτός από φαινόλη και τολουόλιο. Ακόμη, η χρήση αστικών και βιομηχανικών λυμάτων για την αναβάθμιση τους και την επαναχρησιμοποίηση τους. Τέλος, μια ακόμα πρόταση για έρευνα θα ήταν η προσθήκη αντιβιοτικών στους τεχνητούς υγροβιοτόπους.

Κεφάλαιο 6

Βιβλιογραφία

6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

- Σημαντηράκη Φ., 2014, Εξυγίανση ρυπασμένου υπόγειου υδροφορέα από οργανικούς και ανόργανους ρύπους με εφαρμογή της τεχνολογίας των διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Σοφιανός Σ., 2016, Επεξεργασία λυμάτων υψηλής αλατότητας με υδροβιότοπους, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
- Ορφανίδης Ν., 2017, Τεχνητοί υδροβιότοποι πράσινη υποδομή για τον αειφόρο σχεδιασμό των σύγχρονων πόλεων, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα αρχιτεκτόνων μηχανικών-τμήμα γεωπονίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη
- Νέστορας Ε., 2019, Φυτοεξυγίανση: Μια αειφορική τεχνολογία αφαίρεσης περιβαλλοντικών ρυπαντών από το έδαφος και το νερό με χρήση φυτών. Η Αποκατάσταση με Φυτοεξυγίανση στην Ελλάδα.
- Σιούτη Π. Γ., 2018, 'Εγχειρίδιο Δικαίου Περιβάλλοντος', Γ έκδοση, Εκδόσεις Σάκκουλα.
- Ψυλλάκη Ε., 2014, Σημειώσεις μαθήματος «Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Τμήμα Μηχανικών περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Ακράτος Σ. Χ., 2006, Βελτιστοποίηση παραμέτρων σχεδιασμού τεχνητών υδροβιότοπων υπόγειας ροής με χρήση πιλοτικών μονάδων, διδακτορική διατριβή για το πρόγραμμα σπουδών του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης, Ξάνθη.
- Καραμούζης Δ., 2003, Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Λυμάτων (Τεύχος 1: Τεχνητοί Υγρότοποι), Εκδόσεις Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.
- Θεωδορίδης Μ., 2020, Τεχνητοί υδροβιότοποι μια καθαρή πράσινη τεχνολογία για την αναβάθμιση και επαναχρησιμοποίηση αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Φυσικών επιστημών και τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο

6.2 Ξένη Βιβλιογραφία

- Al-Omari, A., & Fayyad, M. (2003). Treatment of domestic wastewater by subsurface flow constructed wetlands in Jordan. *Desalination*, 155(1), 27–39. 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*, 2, 1–19.
- Delaney, J., & Hughes, T. (1979). Source Assessment: Manufacture of Acetone and Phenol from Cumene. Prepared by Monsanto Research Corp. Dayton OH.
- Lin, T.-M., Lee, S.-S., Lai, C.-S., & Lin, S.-D. (2006). Phenol burn. *Burns*, 32(4), 517–521.
- Hashmat, A. J., Afzal, M., Arias, C. A., Ramirez-Vargas, C. A., & Brix, H. (2022). Enhanced degradation of hydrocarbons in constructed wetlands aided with nutrients, surfactant, and aeration. *International Journal of Phytoremediation*, 24(11), 1163–1172. ITRC. (2003). Technical and Regulatory Guidance Document for Constructed Treatment Wetlands. 199.
- Ju, X., Wu, S., Zhang, Y., & Dong, R. (2014). Intensified nitrogen and phosphorus removal in a novel electrolysis-integrated tidal flow constructed wetland system. *Water Research*, 59, 37–45. Keith, L. H. (1976). Identification of organic compounds in unbleached treated kraft paper mill waste waters. *Environmental Science & Technology*, 10(6), 555–564. Morton, L. W., Caccetta, R. A.-A., Puddey, I. B., & Croft, K. D. (2000). Chemistry And Biological Effects Of Dietary Phenolic Compounds: Relevance To Cardiovascular Disease: Dietary phenolic compounds. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 27(3), 152–159.
- Parkhurst, B. R., Bradshaw, A. S., Forte, J. L., & Wright, G. P. (1979). An evaluation of the acute toxicity to aquatic biota of a coal conversion effluent and its major components. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 23(1), 349–356.
- Scalbert, A., & Williamson, G. (n.d.). Dietary Intake and Bioavailability of Polyphenols. 13.
- Srivastava, P., Abbassi, R., Yadav, A. K., Garaniya, V., & Asadnia, M. (2020). A review on the contribution of electron flow in electroactive wetlands: Electricity generation and enhanced wastewater treatment. *Chemosphere*, 254, 126926.
- Stefanakis, A. I., & Tsihrintzis, V. A. (2012). Effects of loading, resting period, temperature, porous media, vegetation and aeration on performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 416–430.
- Technical and Regulatory Guidance Document for Constructed Treatment Wetlands. (n.d.). 199.
- Thullner, M., Stefanakis, A. I., & Dehestani, S. (2018). Constructed Wetlands Treating Water Contaminated with Organic Hydrocarbons. In S. Alexandros (Ed.), *Constructed Wetlands for Industrial Wastewater Treatment* (pp. 43–63). John Wiley & Sons, Ltd.

- VCH, W. (2003). Ullman's Encyclopedia for Industrial Chemistry.
- Vymazal, J. (2002). The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic: 10 years experience. *Ecological Engineering*, 18(5), 633–646.
- Akratos, C.S., Tsihrintzis, V.A., Pechlivanidis, I., Sylaios, G.K., Jerrentrup, H. (2006) A free water surface constructed wetland for the treatment of agricultural drainage entering Vassova lagoon, Kavala, Greece, in: *Proceedings of the 13th International Symposium on Environmental Pollution and Its Impact on Life in the Mediterranean Region (MESAEP)*. Thessaloniki, Greece.
- Pedrero, F., Kalavrouziotis, I., Alarcón, J. J., Koukoulakis, P., & Asano, T. (2010). Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture—Review of some practices in Spain and Greece. *Agricultural Water Management*, 97(9), 1233–1241.
- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 380(1–3), 48–65.
- Vymazal, J. (2011). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 61–69.
- Wu, H., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., Hu, Z., Liang, S., Fan, J., & Liu, H. (2015). A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. *Bioresource Technology*, 175, 594–601.
- Munn S.J., Aschberger K., Cosgrove O., Pakalin S., Paya-Perez A., Schwarz-Schulz B. and Vero S. (2006) "European Union risk assessment report", Phenol Vol. 24, Office for Official Publication for the European Communities, Luxembourg
- Douglas CC.(1972) "Gas chromatographic determination of phenolic compounds in drug preparations", Collaborative study. *J Assoc Off Anal Chem* 55:610-612
- Scow K., Goyer M. , Payne E.,(1981)" Exposure and risk assessment for phenol." Prepared for US Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Washington DC, 114-116
- Delaney JL, Hughes TW. (1979) "Source Assessment: Manufacture of Acetone and Phenol from Cumene." Prepared by Monsanto Research Corp. Dayton OH. EPA -600/2-79-019D, 500
- Nivala, J., Murphy, C., & Freeman, A. (2020). Recent Advances in the Application, Design, and Operations & Maintenance of Aerated Treatment Wetlands. *Water*, 12(4), 1188.
- Manousaki, E., Kalogerakis, N., 2011. Halophytes Present New Opportunities in Phytoremediation of heavy metals and saline soils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 656-660.

- Stowell, R.E., Tchoba, G., Colt, J., & Ludwig, R. (1981). Concepts in Aquatic Treatment System Design. Journal of the Environmental Engineering Division, 107, 919-940.
- Metcalf & Eddy, Inc. 2006. Μηχανική υγρών αποβλήτων, Επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση, 4η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, ISBN 960-418-108-4.
- Suresh, R., Rajendran, S., Kumar, P. S., Dutta, K., & Vo, D.-V. N. (2022). Current advances in microbial fuel cell technology toward removal of organic contaminants – A review. Chemosphere, 287, 132186.
- Gao, Y., Zhang, W., Gao, B., Jia, W., Miao, A., Xiao, L., & Yang, L. (2018). Highly efficient removal of nitrogen and phosphorus in an electrolysis-integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland amended with biochar. Water Research, 139, 301–310.
- Syranidou, E., Christofilopoulos, S., Politi, M., Weyens, N., Venieri, D., Vangronsveld, J., & Kalogerakis, N. (2017). Bisphenol-A removal by the halophyte *Juncus acutus* in a phytoremediation pilot: Characterization and potential role of the endophytic community. Journal of Hazardous Materials, 323, 350–358.
- Brown, K., Sandiford, L., & Brooks, K. (2002). Bushland weeds: A practical guide to their management with case studies from the Swan Coastal Plain and beyond. Greenwood, W.A. : Environmental Weeds Action Network Inc.
- Reed, S.C., Crites, R.W. and Middlebrooks, E.J., 1995. Natural Systems for Waste Management and Treatment. 308
- Anku, W. W. , Mamo, M. A. , & Govender, P. P. (2017). Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. In M. Soto-Hernandez, M. Palma-Tenango, & M. d. R. Garcia-Mateos (Eds.), Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications. IntechOpen.
- Zhu, H., Yan, B., Xu, Y., Guan, J., & Liu, S. (2014). Removal of nitrogen and COD in horizontal subsurface flow constructed wetlands under different influent C/N ratios. Ecological Engineering, 63, 58–63.
- Michałowicz, J., & Duda, W. (n.d.) (20007). Phenols – Sources and Toxicity.

6.3 Ιστοσελίδες

- Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία (EMY):
http://www.emy.gr/emy/el/climatology/climatology_month?minas=09
- <https://encyclopedia.pub/entry/9847>
- <https://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1046course/aromatics.html>
- <https://www.usgs.gov>
- https://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/toluene.html
- <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/t/toluene.html>