



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ»

«Modeling of environmental phytoremediation systems
for organic pollutants»

Πετούση Μαργαρίτα
Χημικός Μηχανικός, MSc

ΧΑΝΙΑ 2023



Στον Αλέξη

Εξεταστική επιτροπή

Νικόλαος Καλογεράκης - Επιβλέπων

Ομότιμος Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

Δανάη Βενιέρη – Συμβουλευτική Επιτροπή

Καθηγήτρια

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

Νικόλαος Παρανυχιανάκης – Συμβουλευτική Επιτροπή

Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

Νικόλαος Νικολαΐδης

Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

Γεώργιος Καρατζάς

Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

Συμεών-Αλέξανδρος Μαλαμής

Αναπληρωτής Καθηγητής

Σχολή Πολιτικών Μηχανικών

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Αλέξανδρος Στεφανάκης

Επίκουρος Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Καλογεράκη, τόσο για την εποικοδομητική καθοδήγηση του και την οικονομική υποστήριξη που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής, όσο και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στο πλαίσιο της συνεργασίας μας. Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο που διέθεσαν στην αξιολόγηση της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ τα μέλη του εργαστηρίου Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δρ. Ελένη Μανουσάκη, Δρ. Εύη Συρανίδου και κα Αριάδνη Παντίδου, για τις υποδείξεις τους όσον αφορά στην πραγματοποίηση των εργαστηριακών αναλύσεων και ιδιαιτέρως τον Δρ. Σταύρο Χριστοφίλοπουλο για την πολύτιμη βοήθεια του κατά την κατασκευή των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης. Επίσης ευχαριστώ τους μηχανικούς περιβάλλοντος Χρήστο Παπαδημητρώπουλο, Αντωνία Ηγουμενοπούλου και Γιάννη Βουλγαράκη για την άριστη συνεργασία μας στο πλαίσιο των διπλωματικών τους εργασιών και για τη βοήθεια τους στην εκτέλεση των πειραμάτων. Τέλος, ευχαριστώ το προσωπικό του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος για την παραχώρηση εργαστηριακού εξοπλισμού και ιδιαιτέρως τη Δρ. Στέλλα Βουτσαδάκη για την εκτέλεση των χημικών αναλύσεων εδάφους.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω από καρδιάς στη μητέρα μου και το σύζυγο μου για την ανεξάντλητη υπομονή τους και στους φίλους και συνεργάτες που με υποστήριξαν ηθικά, ώστε να ολοκληρώσω τη διατριβή αυτή και ιδιαίτερα στη Δρ Ελένη Μανουσάκη, τη Δρ Μαρία Νικολοπούλου και τη Δρ Ζωή Δόκου.

Χανιά, Δεκέμβριος 2023

Πετούση Μαργαρίτα

Η διατριβή αυτή χρηματοδοτήθηκε μερικώς από τα ευρωπαϊκά προγράμματα MINOTAURUS, WATER4CROPS και από το εθνικό πρόγραμμα INVALOR (MIS 5002495).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η «φυτοαποκατάσταση» είναι μια τεχνολογία αιχμής, η οποία χρησιμοποιεί φυτά και τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται συνεργιστικά με αυτά για την αποκατάσταση της ρύπανσης του περιβάλλοντος (έδαφος, ιλύς, ιζήματα, υπόγεια και επιφανειακά νερά). Η φυτοαποκατάσταση συγκεντρώνει ένα πλήθος πλεονεκτημάτων έναντι των φυσικοχημικών μεθόδων απορρύπανσης, τα κυριότερα από τα οποία είναι ότι έχει χαμηλό κόστος, είναι περιβαλλοντικά φιλική και δεν απαιτεί ιδιαίτερη τεχνική εξειδίκευση στην εφαρμογή της.

Στο Α μέρος της παρούσας διατριβής διερευνήθηκε πειραματικά η απόδοση πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης υγρών αποβλήτων ελαιολαιουργείου (Olive Mill Wastewater- OMW) με χρήση των φυτών *Juncus acutus* L., *Tamarix parviflora* DC., *Punica granatum* L. και *Myrtus communis* L.. Οι πιλοτικές μονάδες διαμορφώθηκαν κατά το πρότυπο της τεχνολογίας των Santori και Cicalini (2002), κατά την οποία τα OMW υφίστανται εξυγίανση καθώς ανακυκλοφορούνται διαμέσου εδαφικού στρώματος με υφιστάμενη δενδροκαλλιέργεια, χρησιμεύοντας παράλληλα ως μέσο άρδευσης. Η επεξεργασία OMW στις πιλοτικές μονάδες έγινε κατά παρτίδες με αυξανόμενο οργανικό φορτίο και σε διαφορετικές φάσεις ανάπτυξης των φυτών. Σκοπός ήταν η εξέταση της συμπεριφοράς των φυτών στο περιβάλλον του ρύπου, καθώς και η εκτίμηση του ποσοστού απομάκρυνσης επιλεγμένων συστατικών του αποβλήτου.

Συμπερασματικά προέκυψε, ότι η υψηλότερη συγκέντρωση COD των OMW η οποία είναι ανεκτή από τα εξεταζόμενα φυτά χωρίς την εμφάνιση συμπτωμάτων φυτοτοξικότητας, βρίσκεται εντός τους εύρους 10 000 mg/L - 20 000 mg/L. Τα δε είδη *P. granatum* και *M. communis* ήταν ανθεκτικά κατά την εφαρμογή OMW συγκέντρωσης COD έως ~12 400 mg/L και μάλιστα επέδειξαν ταχύτερη ανάπτυξη από τα αντίστοιχα φυτά-μάρτυρες. Η εφαρμογή των συγκεκριμένων φυτικών ειδών στην προκειμένη τεχνολογία, ενισχύει το χαρακτήρα κυκλικής οικονομίας της, καθώς παρέχει το πλεονέκτημα της παράλληλης παραγωγής υψηλής οικονομικής αξίας προϊόντων. Κατά την επεξεργασία OMW με συγκέντρωση COD στο εύρος 10 000-20 000 mg/L, τα ποσοστά απομάκρυνσης στις πιλοτικές μονάδες για τις παραμέτρους COD, TPh, TN και TP ήταν αντίστοιχα 55-67%, 58-79%, 54-79% και 47-78%. Οι αντίστοιχοι ρυθμοί απομάκρυνσης ήταν στο εύρος 0.37-1.16 g/d/kg-εδάφους για το COD, 0.067-0.093 g/d/kg-εδάφους για τις TPh, 0.034-0.051 g/d/kg-εδάφους για το TN και 0.053-0.0096 g/d/kg-εδάφους για το TP. Κατά την επεξεργασία OMW με υψηλή συγκέντρωση COD (>40000 mg/L) οι μέσοι ρυθμοί απομάκρυνσης για το COD και τις TPh στις πιλοτικές μονάδες ήταν υψηλότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς στη μονάδα ελέγχου χωρίς φυτά έως και 20 φορές για το COD και έως και 160 φορές για τις TPh. Επιπλέον, οι μέσοι ρυθμοί απομάκρυνσης για το COD και τις TPh στις πιλοτικές μονάδες κυμαίνονται εντός του εύρους των αντιστοίχων ρυθμών απομάκρυνσης που αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία που αφορά σε συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων που επεξεργάζονται OMW.

Στο Β' μέρος της διατριβής, αναπτύχθηκε μαθηματικό μηχανιστικό μοντέλο χώρου κατάστασης για την περιγραφή των πιλοτικών συστημάτων φυτοαποκατάστασης με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*. Στο μοντέλο θεωρήθηκαν βασικές διεργασίες που αφορούν στην απομάκρυνση, μετατροπή και συσσώρευση των συστατικών των OMW στο σύστημα, ήτοι πρόσληψη από τα φυτά, ριζοαποδόμηση, συσσώρευση των δύσκολα αποδομούμενων συστατικών του αποβλήτου στα ριζικά τοιχώματα των φυτών, μικροβιακή ανάπτυξη, συντήρηση και θανάτωση και ενζυμική αποδόμηση των οργανικών ουσιών.

Το μοντέλο προβλέπει ικανοποιητικά τη δυναμική των μελετώμενων πιλοτικών συστημάτων κατά τους κύκλους επεξεργασίας OMW με μέση συγκέντρωση 6 200-39 300 mg/L COD, οι οποίοι εκτελέστηκαν στο πλαίσιο του Α' μέρους της διατριβής. Σχετικά με τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου, ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των θεωρούμενων μικροβιακών πληθυσμών και ο ειδικός ρυθμός ενζυμικής αποδόμησης των οργανικών συστατικών των OMW προσδιορίστηκαν έως και δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς που αναφέρονται σε μελέτες αποδόμησης OMW σε βιοαντιδραστήρες και σε μελέτες κομποστοποίησης οργανικών υλικών αντιστοίχως. Οι τιμές του συντελεστή *TSCF* για τα ευκόλως αποδομούμενα οργανικά (φαινολικού ή μη χαρακτήρα) των OMW εκτιμήθηκαν ως μεγαλύτερες από 0.95,

υποδεικνύοντας σχεδόν παθητική πρόσληψη των εν λόγω ουσιών από τα φυτά. Οι συντελεστές *TSCF* για το ανόργανο N και τον P εκτιμήθηκαν ως μεγαλύτεροι της μονάδας, υποδεικνύοντας αντιστοίχως ενεργό πρόσληψη των συστατικών αυτών από τα φυτά. Από την εφαρμογή του μοντέλου εκτιμήθηκε επιπλέον η σχετική συνεισφορά των διεργασιών που σχετίζονται με τα φυτά στη συνολική εξυγίανση των OMW, στο πλαίσιο των πειραματικών κύκλων που εκτελέστηκαν. Προέκυψε ότι οι διεργασίες της ριζοαποδόμησης και της πρόσληψης στο εσωτερικό των φυτών (μέσω της εξαμυσοδιαπνοής) συνεισφέρουν συνολικά κατά ποσοστό μεγαλύτερο από 91% στην απομάκρυνση των οργανικών και θρεπτικών συστατικών των OMW, ανεξαρτήτως του οργανικού φορτίου του αποβλήτου.

Στο πλαίσιο της μαθηματικής μοντελοποίησης συστημάτων φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων, αναπτύχθηκε συμπληρωματικά στο Β' μέρος της διατριβής, ένα απλό μοντέλο περιγραφής της δυναμικής εξυγίανσης της δισφαινόλης-A (BPA) σε πιλοτική μονάδα φυτοαποκατάστασης, η οποία προσομοιώνει ρηχό υδροφορέα παρουσία φυτών *J. acutus*. Η βαθμονόμηση του μοντέλου έγινε βάσει διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων από τον Christofilopoulos (2017). Τα αποτελέσματα από την προσομοίωση του μοντέλου έδειξαν ότι για το συγκεκριμένο πιλοτικό σύστημα και στο πειραματικό πλαίσιο που αυτό μελετήθηκε, οι διεργασίες της υδρόλυσης και της μικροβιακής αποδόμησης στη ριζόσφαιρα των φυτών συνεισφέρουν από κοινού στην απομάκρυνση της BPA από το σύστημα σε συνολικό ποσοστό μεγαλύτερο από 97%.

ABSTRACT

Phytoremediation is a state-of-the-art technology that uses plants and microorganisms that grow synergistically with them to remediate environmental pollution (soil, sludge, sediments, groundwater and surface water). Phytoremediation has multiple advantages over physico-chemical methods of remediation, the main ones being that it has low cost, is environmentally friendly and does not require special technical expertise in its implementation.

In the first part of the present thesis the performance of pilot scale phytoremediation units for Olive mill wastewater (OMW) treatment has been experimentally investigated. Plant species tested were *Juncus acutus* L., *Tamarix parviflora* DC., *Punica granatum* L. and *Myrtus communis* L.. The configuration of the pilot units was according to the corresponding technology of Santori and Cicalini (2002), whereas OMW is undergoing remediation as it recirculates through soil planted with trees. OMW treatment in the pilot units took place in batches of gradually increasing organic load and during different plant growth stages. The aim of this work was to examine the behaviour of the plants in the environment of the wastewater, as well as to estimate the percentage removal of selected OMW constituents.

Overall, it was found that the highest COD concentration of OMW which was tolerated by the examined plants without the appearance of phytotoxicity symptoms, was within the range of 10 000 mg/L - 20 000 mg/L. Particularly, the species *P. granatum* and *M. communis* were resistant during the application of OMW with COD concentration up to ~12 400 mg/L and even showed faster growth than the corresponding control plants. The application of the specific plant species in the studied technology reinforces its circular economy character, as it provides the advantage of the parallel production of products of high economic value. When treating OMW with a COD concentration in the range of 10 000-20 000 mg/L, the removal rates for COD, TPh, TN and TP were respectively 55-67%, 58-79%, 54-79% and 47-78% in the pilot units. The corresponding removal rates were in the range of 0.37-1.16 g/d/kg-soil for COD, 0.067-0.093 g/d/kg-soil for TPh, 0.034-0.051 g/d/kg-soil for TN, and 0.053 -0.0096 g/d/kg-soil for TP. When treating OMW with a high COD concentration (>40000 mg/L) the average removal rates for COD and TPh in the pilot units were higher than the corresponding rates in the control unit (without plants) by up to 20 times for COD and up to 160 times for TPh. In addition, the mean removal rates for COD and TPh in the pilot units are within the range of the corresponding removal rates reported in the relevant literature for constructed wetlands treating OMW.

In the second part of the thesis, a mathematical mechanistic state-space model was developed to describe the pilot phytoremediation systems with *P. granatum* and *M. communis* plants. In the model, basic processes related to the removal, transformation and accumulation of OMW compounds in the system were considered, i.e. uptake by plants, rhizodegradation, accumulation of the recalcitrant compounds of the wastewater in the root tissue of plants, microbial growth, maintenance and decay and enzymatic degradation of organic substances.

The model satisfactorily predicts the dynamics of the studied pilot systems during the OMW treatment cycles with an average concentration of 6 200-39 300 mg/L COD, which were performed in the framework of part A' of the thesis. Regarding the determination of the kinetic parameters of the model, the maximum specific growth rate of the considered microbial populations and the specific rate of enzymatic degradation of the organic compounds of OMW were determined up to two orders of magnitude higher than the corresponding rates reported in studies of OMW degradation in bioreactors and in studies of organic matter composting respectively. *TSCF* coefficient values for readily biodegradable organics (phenolic or non-phenolic) of OMW were estimated to be greater than 0.95, indicating almost passive uptake of these substances by plants. *TSCF* coefficients for inorganic N and P were estimated to be greater than unity, respectively indicating active uptake of these compounds by plants. Moreover, the relative contribution of plant-related processes to the overall remediation of OMW was further estimated in the context of the experimental cycles performed. It was found that the processes of rhizodegradation and plant uptake (via evapotranspiration) contribute

a total of more than 91% to the removal of organic and nutrient compounds of OMW, regardless of the organic load of the wastewater.

A simple mechanistic model was additionally developed in the context of organics phytoremediation modeling work in the present thesis. The model describes the dynamics of bisphenol-A (BPA) remediation in a pilot phytoremediation unit, simulating a shallow aquifer with the presence of *J. acutus* plants. The model was calibrated against relevant available experimental data by Christofilopoulos (2017). The results from the model simulation showed that for the specific pilot system and experimental context, the processes of hydrolysis and microbial degradation in the rhizosphere of the plants jointly contribute to the removal of BPA in a total percentage greater than 97%.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	i
ABSTRACT	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	viii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	viii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	ix
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ Α	xii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ Α	xii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ Α	xiii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ Β	xiii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	1
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.2. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	2
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	4
2.1. Εξεταζόμενοι οργανικοί ρύποι	4
2.1.1. Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (Olive Mill Wastewater – OMW)	4
2.1.2. Δισφαινόλη-Α (Bisphenol-A - BPA)	5
2.2. Φυτοαποκατάσταση οργανικών ρύπων	7
2.2.1. Η Τεχνολογία της φυτοαποκατάστασης	7
2.2.2. Μηχανισμοί φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων	8
2.3. Φυτοαποκατάσταση OMW	10
2.3.1. Φυτοαποκατάσταση OMW σε τεχνητούς υδροβιότοπους	10
2.3.2. Απόθεση OMW στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικό	12
2.3.3. Φυτοαποκατάσταση OMW σε τεχνητή εδαφική μονάδα με δένδρως καλλιέργεια	13
2.3.4. Βιοχημικές διεργασίες και διεργασίες φυτοαποκατάστασης κατά την απόθεση OMW στο έδαφος	15
2.4. Φυτοαποκατάσταση BPA σε τεχνητούς υδροβιότοπους	19
Α' ΜΕΡΟΣ:	21
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	21
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	22
3.1. Περιγραφή πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης	22
3.1.1. Επιλογή των υπό εξέταση φυτών	22
3.1.2. Σχεδιασμός και κατασκευή πιλοτικών μονάδων	27
3.2. Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας	32
3.2.1. Συλλογή και χειρισμός OMW	32
3.2.2. Γενικό σχήμα λειτουργίας των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης OMW	32
3.2.3. Δειγματοληψία OMW, εδάφους και φύλλων των φυτών στις πιλοτικές μονάδες	34

3.3. Υλικά και μέθοδοι φυτικοχημικών προσδιορισμών	34
3.3.1. Προσδιορισμοί στα OMW	34
3.3.2. Προσδιορισμοί στο έδαφος	35
3.3.3. Προσδιορισμός περιεχόμενης χλωροφύλλης στα φύλλα των φυτών	36
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	37
4.1. Δυναμική συμπεριφορά των πιλοτικών μονάδων	37
4.1.1. Μονάδα φυτών <i>J. acutus</i>	37
4.1.2. Μονάδα φυτών <i>T. parviflora</i>	39
4.1.3. Μονάδες φυτών <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i>	46
4.1.4. Ανακυκλοφορία OMW σε εδαφικό στρώμα χωρίς βλάστηση	54
4.2. Μεταβολή περιεχόμενης χλωροφύλλης στα φύλλα των φυτών	56
4.3. Μεταβολή TOC, TN και βακτηριακής βιομάζας εδάφους στις πιλοτικές μονάδες	61
4.4. Εκτίμηση της απόδοσης των μονάδων φυτοαποκατάστασης	64
4.4.1. Θεωρήσεις	64
4.4.2. Απόδοση των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης	68
4.5. Λειτουργία μονάδας φυτοαποκατάστασης OMW σε πραγματική κλίμακα	81
4.6. Συμπερασματικά σχόλια από την πειραματική μελέτη	81
B' ΜΕΡΟΣ:	83
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	83
5. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΙΛΟΤΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ OMW ΜΕ ΤΑ ΦΥΤΑ <i>P. granatum</i> ΚΑΙ <i>M. communis</i>	84
5.1. Σύντομη ανασκόπηση της έρευνας στο πεδίο της μοντελοποίησης συστημάτων φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων	84
5.1.1. Μοντελοποίηση της φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων στην ακόρεστη εδαφική ζώνη	84
5.1.2. Μοντελοποίηση της κινητικής αποδόμησης των συστατικών των OMW	84
5.2. Στόχοι ανάπτυξης του μοντέλου	85
5.3. Ανάπτυξη μοντέλου	86
5.3.1. Προφίλ της διαβρεχόμενης περιοχής του εδάφους	86
5.3.2. Πυκνότητα και κατανομή του ριζικού συστήματος των φυτών	87
5.3.3. Ροή του αποβλήτου στη μονάδα	87
5.3.4. Απώλεια όγκου αποβλήτου	88
5.3.5. Μεταφορά και κατανομή διαλυτών συστατικών του αποβλήτου εντός του εδαφικού στρώματος της μονάδας	91
5.3.6. Μεταφορά οξυγόνου στο απόβλητο	92
5.3.7. Μεταβλητές κατάστασης	93
5.3.8. Βιοχημικές Διεργασίες για την απομάκρυνση οργανικών και θρεπτικών συστατικών του αποβλήτου	98
5.3.9. Διεργασίες φυτοαποκατάστασης για την απομάκρυνση των οργανικών και θρεπτικών συστατικών του αποβλήτου	104

5.4. Σταθερές και παράμετροι του μοντέλου	106
5.5. Μεθοδολογία προσδιορισμού αγνώστων παραμέτρων του μοντέλου (model calibration)	109
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΟΜΩ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	110
6.1. Βαθμονόμηση του μοντέλου.....	110
6.1.1. Προσομοίωση της δυναμικής του συστήματος.....	110
6.1.2. Εκτίμηση των τιμών των παραμέτρων του μοντέλου	114
6.2. Επικύρωση του μοντέλου	116
6.3. Συμβολή των διεργασιών φυτοαποκατάστασης στην απομάκρυνση των οργανικών συστατικών των ΟΜΩ	120
6.4. Ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου	124
6.5. Συμπερασματικά σχόλια από την εφαρμογή του μοντέλου	129
7. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΒΡΑ ΜΕ ΦΥΤΑ <i>J.</i> <i>acutus</i>	130
7.1. Πειραματική διαδικασία	130
7.2. Θεωρήσεις μαθηματικού μοντέλου.....	132
7.3. Αποτελέσματα προσομοίωσης μοντέλου.....	134
7.4. Συμπερασματικά σχόλια από την εφαρμογή του μοντέλου	138
8. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	139
8.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	139
8.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	140
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	141
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α΄	159
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄	173

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Γραμμή απόρριψης OMW από τριφασικό ελαιοτριβείο.	4
Εικόνα 2. Μηχανισμοί φυτοαποκατάστασης (Basit et al., 2021).	7
Εικόνα 3. Τεχνητό σύστημα φυτοαποκατάστασης OMW (Santori & Cicalini, 2002).	14
Εικόνα 4. Κατασκευή μονάδας φυτοαποκατάστασης OMW μεγάλης κλίμακας (Santori & Cicalini, 2002).	14
Εικόνα 5. Φυτά του είδους <i>J. acutus</i>	23
Εικόνα 6. Φυτά του είδους <i>T. parviflora</i>	24
Εικόνα 7. (Α) Άνθη και (Β) φύλλα φυτού του είδους <i>T. parviflora</i>	24
Εικόνα 8. (Α) Φυτό και (Β) καρπός του είδους <i>P. granatum</i> L. (ποικιλία Ερμιόνης).	25
Εικόνα 9. (Α) Φυτό, (Β) άνθη και (Γ) καρποί του είδους <i>M. communis</i> L.	26
Εικόνα 10. (Α) Σχήμα και (Β) φωτογραφία της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά <i>J. acutus</i>	28
Εικόνα 11. (Α) Σχήμα και (Β) φωτογραφία της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά <i>T. parviflora</i>	29
Εικόνα 12. Σχήμα των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά <i>M. communis</i> και <i>P. granatum</i>	30
Εικόνα 13. (Α-Ε) Εφαρμογή πληρωτικών υλικών στο τμήμα συλλογής των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> , πιλοτική μονάδα με τα φυτά (ΣΤ) <i>M. communis</i> , (Ζ) <i>P. granatum</i> , και (Η) μονάδες-μάρτυρες αμέσως μετά την ολοκλήρωση της κατασκευής των μονάδων.	31
Εικόνα 14. Σχήμα ανακυκλοφορίας του αποβλήτου στις μονάδες με τα φυτά, (Α) <i>J. acutus</i> και <i>T. parviflora</i> και (Β) στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i>	33
Εικόνα 15. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) <i>P. granatum</i> , (Β) <i>M. communis</i> , και τα φυτά-μάρτυρες (Γ) <i>P. granatum</i> , (Δ) <i>M. communis</i> L. στο τέλος του πειρ. κύκλου #2 (1 ^ο έτος λειτουργίας).	56
Εικόνα 16. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) <i>P. granatum</i> , (Β) <i>M. communis</i> , και τα φυτά-μάρτυρες (Γ) <i>P. granatum</i> , (Δ) <i>M. communis</i> στο τέλος του πειρ. κύκλου #3 (1 ^ο έτος λειτουργίας)...	56
Εικόνα 17. Συμπτώματα φυτοτοξικότητας στα φυτά (Α) <i>P. granatum</i> και (Β) <i>M. communis</i> των πιλοτικών μονάδων στο τέλος του πειρ. κύκλου #4 (2 ^ο έτος λειτουργίας).	59
Εικόνα 18. (Α) Τμήμα των φυτών <i>M. communis</i> στην πιλοτική μονάδα χωρίς συμπτώματα φυτοτοξικότητας και (Β) υγιή φυτά-μάρτυρες στο τέλος του πειρ. κύκλου #4 (2 ^ο έτος λειτουργίας).	59
Εικόνα 19. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) <i>P. granatum</i> , (Β) <i>M. communis</i> και τα φυτά-μάρτυρες, (Γ) <i>P. granatum</i> , (Δ) <i>M. communis</i> , 10 μήνες μετά το τέλος του πειρ. κύκλου #4 (2 ^ο έτος λειτουργίας).	60
Εικόνα 20. Σχηματική παράσταση (Α) των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης και (Β) της θεωρητικής διαμερισματοποίησης των μονάδων στο μοντέλο.	86
Εικόνα 21. (Α) Σχηματικό διάγραμμα της πιλοτικής μονάδας φυτοαποκατάστασης BPA με σημείωση της κατεύθυνσης ροής του επιμολυσμένου ύδατος και (Β) φωτογραφία της μονάδας φυτοαποκατάστασης.	131
Εικόνα 22. Σχηματική παράσταση της θεωρητικής διαμερισματοποίησης της πιλοτικής μονάδας φυτοαποκατάστασης BPA.	132

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Εύρος συγκέντρωσης BPA σε διάφορες πηγές.	6
Πίνακας 2. Κατηγορίες πολυφαινολών στα OMW βάσει της χημικής τους δομής (Torrecilla, 2010).	16

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά <i>J. acutus</i> (Christofilopoulos, 2017).	28
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i>	29
Πίνακας 5. Πληρωτικά υλικά στις μονάδες φυτοαποκατάστασης με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i>	30
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά του εδάφους των μονάδων με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> . ..	31
Πίνακας 7. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW στη μονάδα με τα φυτά <i>J. acutus</i>	37
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW με χαμηλή έως μέτρια συγκέντρωση COD στη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (1 ^ο έτος λειτουργίας).	40
Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW με υψηλή συγκέντρωση COD στη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (2 ^ο έτος λειτουργίας).	41
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW με χαμηλή έως μέτρια συγκέντρωση COD στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (1 ^ο έτος λειτουργίας). ..	47
Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW με υψηλή συγκέντρωση COD στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (2 ^ο έτος λειτουργίας). ..	49
Πίνακας 12. Συγκέντρωση TOC και TN στο έδαφος των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> στο τέλος του 1 ^{ου} και 2 ^{ου} έτους λειτουργίας.	62
Πίνακας 13. Συγκέντρωση και τυπική απόκλιση της μεσοφιλικής βακτηριακής βιομάζας (10 ⁶ cfu/g-εδάφους) εδάφους στις πιλοτικές μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> στο τέλος του 1 ^{ου} και 2 ^{ου} έτους λειτουργίας.	63
Πίνακας 14. Συντελεστές κατανομής <i>K_{sd}</i> για τις παραμέτρους COD, TPh, TN, TP στο έδαφος των πιλοτικών μονάδων.	66
Πίνακας 15. Ποσοστό και ρυθμός απομάκρυνσης των συστατικών των OMW στη μονάδα ανακυκλοφορίας OMW χωρίς παρουσία βλάστησης.	80
Πίνακας 16. Μεταβλητές κατάστασης του μοντέλου.	96
Πίνακας 17. Κινητική των διεργασιών στο ισοζύγιο μάζας κάθε μεταβλητής κατάστασης.	97
Πίνακας 18. Περιοριστικοί παράγοντες για τη μικροβιακή ανάπτυξη.	100
Πίνακας 19. Αρχικές τιμές του μοντέλου	107
Πίνακας 20. Εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων του μοντέλου μέσω βαθμονόμησης.	115
Πίνακας 21. Τιμές του συντελεστή ευαισθησίας σ των εκτιμώμενων παραμέτρων του μοντέλου για τις δύο μονάδες.	125
Πίνακας 22. Κανονικοποιημένη ποσοστιαία μεταβολή της απομάκρυνσης COD και TPh λόγω μεταβολής των ευαίσθητων παραμέτρων και αρχικών τιμών του μοντέλου.	127
Πίνακας 23. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας BPA στην πιλοτική μονάδα με τα φυτά <i>J. acutus</i>	131

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Συγκέντρωση COD των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά <i>J. acutus</i> κατά τη συνολική διάρκεια της πειραματικής περιόδου (πειρ. κύκλοι #1-#4).	38
Διάγραμμα 2. Συγκέντρωση COD των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	42

Διάγραμμα 3. Συγκέντρωση COD των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (πειρ. κύκλος #4 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης -2 ^ο έτος λειτουργίας).	43
Διάγραμμα 4. Συγκέντρωση COD των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (πειρ. κύκλος #5 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης - 2 ^ο έτος λειτουργίας).	44
Διάγραμμα 5. Συγκέντρωση TPh των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (πειρ. κύκλος #4 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης - 2 ^ο έτος λειτουργίας). ...	45
Διάγραμμα 6. Συγκέντρωση TPh των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (πειρ. κύκλος #5 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης -2 ^ο έτος λειτουργίας).	45
Διάγραμμα 7. Συγκέντρωση COD των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	50
Διάγραμμα 8. Συγκέντρωση BOD ₅ των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	51
Διάγραμμα 9. Συγκέντρωση TPh των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλος #4 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης -2 ^ο έτος λειτουργίας).	52
Διάγραμμα 10. Συγκέντρωση TN των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	53
Διάγραμμα 11. Συγκέντρωση TP των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	54
Διάγραμμα 12. Μεταβολή των παραμέτρων (Α) COD, (Β) TPh, (Γ) TN και (Δ) TP των OMW στην είσοδο και έξοδο της μονάδας ανακυκλοφορίας OMW υψηλού COD χωρίς παρουσία βλάστησης. ...	55
Διάγραμμα 13. Περιεχόμενη χλωροφύλλη στα φύλλα των φυτών (Α) <i>P. granatum</i> και (Β) <i>M. communis</i> κατά τους πειρ. κύκλους #1-#3 (1 ^ο έτος λειτουργίας).	57
Διάγραμμα 14. Περιεχόμενη χλωροφύλλη στα φύλλα των φυτών (Α) <i>P. granatum</i> και (Β) <i>M. communis</i> κατά τον πειρ. κύκλο #4 (2 ^ο έτος λειτουργίας). Οι τιμές που αφορούν στα φυτά των πιλοτικών μονάδων προέκυψαν από ανάλυση δειγμάτων φύλλων προερχόμενων από το υγιές τμήμα των φυτών.	58
Διάγραμμα 15. Σημεία λήψης δειγμάτων εδάφους από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> στο τέλος του 1 ^{ου} έτους λειτουργίας.	61
Διάγραμμα 16. Σημεία λήψης δειγμάτων εδάφους από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> στο τέλος του 2 ^{ου} έτους λειτουργίας.	61
Διάγραμμα 17. Απομάκρυνση COD από τη μονάδα με τα φυτά <i>J. acutus</i>	68
Διάγραμμα 18. Μέσος ρυθμός απομάκρυνσης COD από τη μονάδα με τα φυτά <i>J. acutus</i>	69
Διάγραμμα 19. Απομάκρυνση COD από τη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i>	70
Διάγραμμα 20. Μέσος ρυθμός απομάκρυνσης COD από τη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i>	70
Διάγραμμα 21. Απομάκρυνση TPh από τη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (πειρ. κύκλοι #4 - #5 - 2 ^ο έτος λειτουργίας).	71
Διάγραμμα 22. Ρυθμός απομάκρυνσης TPh από της μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (πειρ. κύκλοι #4-#5 - 2 ^ο έτος λειτουργίας).	71
Διάγραμμα 23. Απομάκρυνση COD από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	72
Διάγραμμα 24. Ρυθμός απομάκρυνσης COD από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	73
Διάγραμμα 25. Απομάκρυνση BOD ₅ από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	74

Διάγραμμα 26. Ρυθμός απομάκρυνσης BOD ₅ από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	74
Διάγραμμα 27. Απομάκρυνση TPh από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	75
Διάγραμμα 28. Ρυθμός απομάκρυνσης TPh από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3- 1 ^ο έτος λειτουργίας).	76
Διάγραμμα 29. Απομάκρυνση TN από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	77
Διάγραμμα 30. Ρυθμός απομάκρυνσης TN από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	78
Διάγραμμα 31. Απομάκρυνση TP από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	78
Διάγραμμα 32. Ρυθμός απομάκρυνσης TP από τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1 ^ο έτος λειτουργίας).	79
Διάγραμμα 33. Συγκριτικό διάγραμμα για τους ρυθμούς απομάκρυνσης των (Α) COD, (Β) TPh, (Γ) TN και (Δ) TP σε όλους τους πειραματικούς κύκλους και για κάθε πιλοτική μονάδα.	80
Διάγραμμα 34. Χαρακτηριστική καμπύλη για αμμόδη εδάφη (Fredlund and Xing, 1994).	90
Διάγραμμα 35. Δυναμική της συγκέντρωσης COD, BOD ₅ και TPh των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (Α-Δ) <i>P. granatum</i> και (Ε-Η) <i>M. communis</i> κατά τους πειρ. κύκλους #1 και #4 (1 ^ο και 2 ^ο έτος λειτουργίας αντίστοιχα).	111
Διάγραμμα 36. Δυναμική της συγκέντρωσης TN των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (Α,Β) <i>P. granatum</i> και (Γ,Δ) <i>M. communis</i> κατά τους πειρ. κύκλους #1 και #4 (1 ^ο και 2 ^ο έτος λειτουργίας αντίστοιχα).	112
Διάγραμμα 37. Δυναμική της συγκέντρωσης TP των OMW στο τμήμα συλλογής του αποβλήτου της μονάδας με τα φυτά (Α,Β) <i>P. granatum</i> και (Γ,Δ) <i>M. communis</i> κατά τους πειρ. κύκλους #1 και #4 (1 ^ο και 2 ^ο έτος λειτουργίας αντίστοιχα).	112
Διάγραμμα 38. Δυναμική της συγκέντρωσης βακτηριακής βιομάζας, TOC και TN του εδάφους της μονάδας με τα φυτά (Α-Γ) <i>M. communis</i> και (Δ-ΣΤ) <i>P. granatum</i> κατά τον πειρ. κύκλο #4 (2 ^ο έτος λειτουργίας).	113
Διάγραμμα 39. Δυναμική της συγκέντρωσης COD, BOD ₅ και TPh των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (Α-Δ) <i>P. granatum</i> και (Ε-Η) <i>M. communis</i> κατά τους πειρ. κύκλους #2 και #3 (1 ^ο έτος λειτουργίας).	117
Διάγραμμα 40. Δυναμική της συγκέντρωσης TN των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (Α,Β) <i>P. granatum</i> και (Γ,Δ) <i>M. communis</i> κατά τους πειρ. κύκλους #2 και #3 (1 ^ο έτος λειτουργίας).	118
Διάγραμμα 41. Δυναμική της συγκέντρωσης TP των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (Α,Β) <i>P. granatum</i> και (Γ,Δ) <i>M. communis</i> κατά τους πειρ. κύκλους #2 και #3 (1 ^ο έτος λειτουργίας).	118
Διάγραμμα 42. Δυναμική της συγκέντρωσης βακτηριακής βιομάζας, TOC και TN του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά (Α-Γ) <i>M. communis</i> και (Δ-ΣΤ) <i>P. granatum</i> κατά τους πειρ. κύκλους #1 - #3 (1 ^ο έτος λειτουργίας).	119
Διάγραμμα 43. Ποσοστιαία συμβολή των θεωρούμενων διεργασιών του μοντέλου στην απομάκρυνση (Α,Β) COD και (Γ,Δ) TPh στις δύο πιλοτικές μονάδες για κάθε πειρ. κύκλο.	121
Διάγραμμα 44. Ποσοστιαία συμβολή των θεωρούμενων διεργασιών του μοντέλου στην απομάκρυνση (Α,Β) TN και (Γ,Δ) TP στις δύο πιλοτικές μονάδες για κάθε πειρ. κύκλο.	123
Διάγραμμα 45. Μεταβολή της συγκέντρωσης BPA στο ρεύμα υπερχείλισης της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά <i>J. acutus</i> για (Α) τους πειρ. κύκλους #1 και #2 και (Β) την υποθετική περίπτωση λειτουργίας της μονάδας χωρίς φυτά.	135

Διάγραμμα 46. Μεταβολή της συνολικής μάζας BPA στο έδαφος, την υδατική φάση των διαμερισμάτων και το δοχείο συλλογής της μονάδας με τα φυτά *J. acutus* κατά τον πειρ. κύκλο (Α) #1 και (Β) #2..... 136

Διάγραμμα 47. Μεταβολή της συνολικής απομακρυνθείσας μάζας BPA από την μονάδα με τα φυτά *J. acutus* κατά τον πειρ. κύκλοι (Α) #1, (Β) #2, και (Γ) την υποθετική περίπτωση λειτουργίας της μονάδας χωρίς φυτά..... 137

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ Α

Εικόνα Α1. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) <i>P. granatum</i> L., (Β) <i>M. communis</i> L. και (Γ) οι δύο μονάδες-μάρτυρες στο τέλος του κύκλου #1 (1 ^ο πειρ. έτος).....	170
Εικόνα Α2. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) <i>P. granatum</i> L., (Β) <i>M. communis</i> L., και οι μονάδες- μάρτυρες με τα φυτά (Γ) <i>P. granatum</i> L., (Δ) <i>M. communis</i> L. στο τέλος του κύκλου #2 (1 ^ο πειρ. έτος).....	170
Εικόνα Α3. Οι πιλοτικές μονάδες (Α) <i>P. granatum</i> L., (Β) <i>M. communis</i> L., και οι μονάδες-μάρτυρες με τα φυτά (Γ) <i>P. granatum</i> L., (Δ) <i>M. communis</i> L. στο τέλος του κύκλου #3 (1 ^ο πειρ. έτος).	171
Εικόνα Α4. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) <i>P. granatum</i> , (Β) <i>M. communis</i> , και οι μονάδες-μάρτυρες με τα φυτά (Γ) <i>P. granatum</i> L., (Δ) <i>M. communis</i> L. στο τέλος της έκπλυσης του 1 ^{ου} πειρ. έτους.....	171
Εικόνα Α5. Συμπτώματα φυτοτοξικότητας στα φυτά των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά (Α) <i>P. granatum</i> L. και (Β) <i>M. communis</i> L., στο τέλος του κύκλου #4 (2 ^ο πειρ. έτος).	171
Εικόνα Α6. (Α) Τμήματων φυτών <i>M. communis</i> L. στην πιλοτική μονάδα χωρίς συμπτώματα φυτοτοξικότητας και (Β) υγιές στέλεχος στη μονάδα-μάρτυρα στο τέλος του κύκλου #4 (2 ^ο πειραματικό έτος)	172
Εικόνα Α7. Φυτά των πιλοτικών μονάδων (Α) <i>P. granatum</i> L., (Β) <i>M. communis</i> L. και φυτά-μάρτυρες (Γ) <i>P. granatum</i> L., (Δ) <i>M. communis</i> L., 10 μήνες μετά το τέλος του κύκλου #4 (2 ^ο πειρ. έτος).	172

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ Α

Πίνακας Α1. Τεχνητές μονάδες δενδρωδών καλλιεργειών μεγάλης κλίμακας για φυτοαποκατάσταση OMW στην Ιταλία (τεχνολογία Santori and Cicalini, 2002).	160
Πίνακας Α2. Μέγιστο ποσοστό εκρόφησης COD και TPh κατά τις περιόδους έκπλυσης μετά τους κύκλους #4 και #5 στη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (2 ^ο έτος λειτουργίας).....	161
Πίνακας Α3. Μέγιστο ποσοστό εκρόφησης των συστατικών του αποβλήτου κατά την περίοδο έκπλυσης μετά τον κύκλο #3 για τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (1 ^ο έτος λειτουργίας).	161
Πίνακας Α4. Μέγιστο ποσοστό εκρόφησης των συστατικών του αποβλήτου κατά την περίοδο έκπλυσης μετά τον κύκλο #4 για τις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (2 ^ο έτος λειτουργίας).	162
Πίνακας Α5. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στη μονάδα με τα φυτά <i>J. acutus</i>	162
Πίνακας Α6. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (1 ^ο έτος λειτουργίας).....	163

Πίνακας Α7. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στη μονάδα με τα φυτά <i>T. parviflora</i> (2 ^ο έτος λειτουργίας).....	163
Πίνακας Α8. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (1 ^ο έτος λειτουργίας).	164
Πίνακας Α9. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> (2 ^ο έτος λειτουργίας).	164
Πίνακας Α10. Συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων για επεξεργασία OMW.	167
Πίνακας Α11. Απόδοση των πιλοτικών μονάδων ανά συγκέντρωση οργανικού φορτίου του αποβλήτου.....	169

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ Α

Διάγραμμα Α1. pH των OMW σε ανακυκλοφορία στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1 ^{ου} έτους λειτουργίας (κύκλοι #1-#3 και κύκλος έκπλυσης).....	165
Διάγραμμα Α2. EC των OMW σε ανακυκλοφορία στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1 ^{ου} έτους λειτουργίας (κύκλοι #1-#3 και κύκλος έκπλυσης).....	165
Διάγραμμα Α3. Συγκέντρωση DO των OMW σε ανακυκλοφορία στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1 ^{ου} έτους λειτουργίας (κύκλοι #1-#3 και κύκλος έκπλυσης).	166
Διάγραμμα Α4. Αλατότητα των OMW σε ανακυκλοφορία στις μονάδες με τα φυτά <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1 ^{ου} έτους λειτουργίας (κύκλοι #1-#3 και κύκλος έκπλυσης) και κατά τον κύκλο #4 και τον ακόλουθο κύκλο έκπλυσης.....	166
Διάγραμμα Α5. Σχηματικό διάγραμμα σύγκρισης της απόδοσης των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά <i>T. parviflora</i> , <i>P. granatum</i> και <i>M. communis</i> στους κύκλους επεξεργασίας OMW μέτριας- υψηλής συγκέντρωσης COD με την απόδοση CWs για επεξεργασία OMW.	168

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ Β

Διάγραμμα Β1. Μεταβολή του όγκου των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά <i>P. granatum</i> L. κατά τους κύκλους (Α) #1, (Β) #2, (Γ) #3 του 1 ^{ου} πειρ. έτους και (Δ) κατά τον κύκλο #4 του 2 ^{ου} πειρ. έτους.	174
Διάγραμμα Β2. Μεταβολή του όγκου των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά <i>M. communis</i> L. κατά τους κύκλους (Α) #1, (Β) #2, (Γ) #3 του 1 ^{ου} πειρ. έτους και (Δ) κατά τον κύκλο #4 του 2 ^{ου} πειρ. έτους.	174
Διάγραμμα Β3. Μεταβολή της συγκέντρωσης της μυκητιακής βιομάζας του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά <i>P. granatum</i> L. κατά τους κύκλους (Α) #1-3 (1 ^ο πειρ. έτος) και (Β) κατά τον κύκλο #4 (2 ^ο πειρ. έτος).....	175
Διάγραμμα Β4. Μεταβολή της συγκέντρωσης της μυκητιακής βιομάζας του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά <i>M. communis</i> L. κατά τους κύκλους (Α) #1-3 (1 ^ο πειρ. έτος) και (Β) κατά τον κύκλο #4 (2 ^ο πειρ. έτος).....	175

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση των υδάτων αποτελεί παγκοσμίως ένα μείζονος σημασίας περιβαλλοντικό ζήτημα. Η διαρκής αστικοποίηση και η άνοδος της βιομηχανικής δραστηριότητας, έχουν αυξήσει δραματικά την απελευθέρωση ανεπεξέργαστων ή μερικώς επεξεργασμένων αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες.

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (Olive Mill Wastewater- OMW) αποτελούν πρόβλημα για τις περισσότερες Μεσογειακές χώρες, καθώς αφενός μεν παράγονται ετησίως και εντός μικρής χρονικής περιόδου σε μεγάλες ποσότητες, αφετέρου δε έχουν μεταβλητή σύσταση και ιδιαίτερα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά (Davies et al., 2004), τα οποία καθιστούν μη επιτρεπτή την επεξεργασία τους σε τυπικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Παρά το πλήθος των φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων που έχουν προταθεί για την επεξεργασία των OMW (Al-Hmoud et al., 2020), δεν έχει βρεθεί έως σήμερα αποδοτική και οικονομικά βιώσιμη μέθοδος, η οποία θα μπορούσε να εφαρμοστεί από ανεξάρτητες ελαιοπαραγωγικές μονάδες μικρής δυναμικότητας, χωρίς απαίτηση υψηλού παγίου και λειτουργικού κόστους καθώς και τεχνικής εξειδίκευσης (El-Hassani et al., 2023). Επομένως, ως τρέχουσα μέθοδος διαχείρισης των OMW στην Ελλάδα, παραμένει η εναπόθεση τους σε δεξαμενές εξάτμισης ή στο έδαφος (βάσει νομοθετικών ορίων), με αποτέλεσμα τα απόβλητα αυτά να καταλήγουν συχνά σε υδάτινους αποδέκτες ή να ρυπαίνουν τον υδροφόρο ορίζοντα.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals- EDCs) είναι φυσικά ή συνθετικά συστατικά, τα οποία είναι ικανά ακόμα και σε πολύ μικρή συγκέντρωση να επιδρούν στο ορμονικό και ενδοκρινικό σύστημα των οργανισμών και να διαταράσσουν τις ενδοκρινικές λειτουργίες (Schug et al., 2011). Στην κατηγορία αυτών των συστατικών, η δισφαινόλη Α (Bisphenol A -BPA) είναι η πιο γνωστή και σημαντική τεχνητή ένωση, με ετήσια παραγωγή που υπερβαίνει τους 3.8 εκ. τόνους (Michałowicz, 2014). Η BPA σχετίζεται με χρόνιες παθήσεις όπως ο διαβήτης, η παχυσαρκία, καρδιαγγειακές παθήσεις και διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα. Αν και η BPA έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να αποδομηθεί από μικροοργανισμούς (Syranidou et al., 2016), είναι δύσκολο να απομακρυνθεί πλήρως από τα λύματα με συμβατικές μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας. Ως εκ τούτου, παραμένει σε αυτά σε συγκεντρώσεις στις οποίες έχει οιστρογόνο δράση (Zielińska et al., 2016). Για την απομάκρυνση της BPA και γενικά των ενδοκρινικών διαταρακτών από τα λύματα, έχουν προταθεί μέχρι στιγμής πολλές μέθοδοι επεξεργασίας (Chen et al., 2022), οι οποίες έχουν ωστόσο υψηλό κόστος.

Στο πλαίσιο της τεχνολογίας της φυτοαποκατάστασης, έχουν μελετηθεί κατά τα τελευταία έτη τεχνητά εδαφικά συστήματα (Santori and Cicalini, 2002) και τεχνητοί υδροβιότοποι (constructed wetlands- CWs) (Kalogerakis and Christofilopoulos, 2015; Syranidou et al., 2017b; Christofilopoulos, 2017) για την επεξεργασία των OMW και της BPA αντίστοιχα. Η φυτοαποκατάσταση είναι μια καινοτόμος μέθοδος εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υγρών, χαμηλού κόστους και περιβαλλοντικά φιλική, στην οποία τα φυτά και οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται σε συνδυασμό με αυτά δεσμεύουν ή/και αποδομούν τους ρυπαντές που βρίσκονται στο περιβάλλον.

Στα τεχνητά εδαφικά συστήματα επεξεργασίας OMW (Santori and Cicalini, 2002), το οργανικό και θρεπτικό φορτίο των OMW αποδομείται σταδιακά καθώς αυτά ανακυκλοφορούνται διαμέσου εδαφικού στρώματος, ενώ παράλληλα το υδατικό τους φορτίο εξυπηρετεί στην άρδευση των καλλιεργούμενων δέντρων. Τα συστήματα αυτά διαφοροποιούνται από τους τεχνητούς υδροβιότοπους όσον αφορά τη δομή, τη λειτουργία αλλά και τη φιλοσοφία τους, καθώς προσανατολίζονται επιπλέον στην αξιοποίηση των θρεπτικών συστατικών και του υδατικού κλάσματος των OMW (Chatzistathis and Koutsos, 2017). Το κύριο πλεονέκτημα της προτεινόμενης τεχνολογίας έναντι των διαφόρων φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί για την επεξεργασία OMW, είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα από ιδιοκτήτες μικρών ελαιοτριβείων, καθώς το απαιτούμενο κόστος για τη διαμόρφωση του εδάφους και την αγορά εξοπλισμού και φυτών είναι χαμηλό. Επιπλέον, η εν λόγω τεχνολογία δεν απαιτεί ιδιαίτερη τεχνική εξειδίκευση για την εφαρμογή της ή δαπανηρή συντήρηση.

Όσον αφορά στην επεξεργασία υδάτων επιμολυσμένων με EDCs, την τελευταία δεκαετία υπήρξε σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον για τη μελέτη τεχνητών υδροβιότοπων, οι οποίοι θεωρούνται ως εναλλακτική λύση χαμηλού κόστους σε σχέση με τις συμβατικές φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας και τα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs) (Gkika et al., 2014). Επιπλέον, οι τεχνητοί υδροβιότοποι έχουν παρουσιαστεί τα τελευταία έτη ως πολλά υποσχόμενα συστήματα για την απομάκρυνση της BPA (Christofilopoulos et al., 2016; Toro-Vélez et al., 2016; Yi et al., 2017; Wirasmita et al., 2018).

Ένας εκ των σημαντικότερων παραγόντων, από τους οποίους επηρεάζεται γενικά η απόδοση της τεχνολογίας της φυτοαποκατάστασης, είναι η κατάλληλη επιλογή του φυτικού είδους. Συγκεκριμένα, για την τεχνολογία φυτοαποκατάστασης OMW σε τεχνητά εδαφικά συστήματα, έχουν ήδη μελετηθεί αρκετά είδη αειθαλών δέντρων (Bodini et al., 2011). Δεδομένου ωστόσο, αφενός του προσανατολισμού της τεχνολογίας αυτής προς την αξιοποίηση των συστατικών των OMW για τη βελτίωση του εδάφους και την ανάπτυξη των φυτών, και αφετέρου των ενθαρυντικών αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει σχετικά με την επίδραση των OMW στις ιδιότητες των καλλιεργήσιμων εδαφών, θεωρήθηκε σκόπιμο να εξεταστούν επιπλέον φυτικά είδη με προϊόντα υψηλής οικονομικής αξίας, προκειμένου να ενισχυθεί ο χαρακτήρας κυκλικής οικονομίας της τεχνολογίας. Στο πλαίσιο της επεξεργασίας λυμάτων επιμολυσμένων με BPA σε τεχνητούς υδροβιότοπους, έχουν εξετασθεί επίσης αρκετά είδη φυτών, μεταξύ των οποίων και τα αλόφυτα *J. acutus* (Christofilopoulos et al., 2016; Christofilopoulos, 2017), τα οποία έχει βρεθεί ότι διαθέτουν ενδοφυτική μικροβιακή κοινότητα με στελέχη ικανά να αποδομήσουν τη BPA ως μοναδική πηγή άνθρακα και να ανέχονται παράλληλα υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων (Syranidou et al., 2017b).

Όσον αφορά στην απόδοση των μεθόδων φυτοαποκατάστασης που αναφέρθηκαν, η τρέχουσα γνώση περιορίζεται μόνο σε αποτελέσματα πειραμάτων πεδίου. Η ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων για την ερμηνεία και ποσοτικοποίηση των μηχανισμών απομάκρυνσης των ρύπων στα συγκεκριμένα συστήματα κρίνεται ωστόσο ιδιαίτερα σημαντική για τη βελτιστοποίηση αυτών. Ειδικότερα, όσον αφορά στην φυτοαποκατάσταση OMW σε εδαφικό περιβάλλον, κατά την έως τώρα πληροφόρησή μας δεν έχει αναπτυχθεί μοντέλο περιγραφής των διεργασιών απομάκρυνσης των συστατικών του αποβλήτου σε μικρό χρονικό ορίζοντα κατόπιν εφαρμογής του σε έδαφος με παρουσία φυτών. Επίσης, αντίστοιχη έλλειψη παρατηρείται στη βιβλιογραφία όσον αφορά στη διερεύνηση της κινητικής απομάκρυνσης της BPA σε τεχνητούς υδροβιότοπους, παρά το πλήθος των σχετικών συστημάτων που έχουν μελετηθεί και την υψηλή απόδοση τους.

1.2. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Στο Α' μέρος της παρούσας διατριβής έγινε πειραματική μελέτη πιλοτικής κλίμακας συστημάτων φυτοαποκατάστασης υγρών αποβλήτων ελαιολαιουργείου (Olive Mill Wastewater - OMW). Οι πιλοτικές μονάδες διαμορφώθηκαν βάσει της τεχνολογίας των Santori και Cicalini (2002) και τα προς εξέταση φυτικά είδη ήταν τα *Juncus acutus* L. (βούρλο), *Tamarix parviflora* DC. (αρμυρίκι), *Punica granatum* L. (ροδιά) και *Myrtus communis* L. (μυρτιά). Τα δύο πρώτα είδη ανήκουν στην κατηγορία των αλόφυτων, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά και έχουν αναφερθεί ως κατάλληλα φυτά για εφαρμογές φυτοαποκατάστασης (Syranidou et al., 2017a; Christofilopoulos, 2017). Τα δύο τελευταία φυτικά είδη επιλέχθηκαν λόγω της υψηλής οικονομικής αξίας των καρπών τους, και -κατά την έως τώρα πληροφόρησή μας- δεν έχουν μελετηθεί σε εφαρμογές φυτοαποκατάστασης. Στο πλαίσιο του πειραματικού σχεδιασμού, οι πιλοτικές μονάδες επεξεργάστηκαν OMW σε παρτίδες (πειραματικοί κύκλοι) με αρχική συγκέντρωση οργανικών κυμαινόμενη στο εύρος 2 500-92 000 mg/L COD.

Οι στόχοι της πειραματικής μελέτης ήταν, αφενός μεν η εξέταση της καταλληλότητας ή μη των επιλεγμένων φυτικών ειδών για τη μελετούμενη τεχνολογία φυτοαποκατάστασης OMW, αφετέρου δε η εύρεση κατάλληλου σχήματος τροφοδοσίας του αποβλήτου (συγκέντρωση αποβλήτου, ρυθμός τροφοδοσίας, περίοδος λειτουργίας, επανατροφοδότηση ή μη αποβλήτου κ.α.) για κάθε πιλοτική μονάδα (φυτικό είδος). Παράλληλα, στόχος ήταν η εκτίμηση του μέσου ρυθμού απομάκρυνσης των οργανικών και θρεπτικών συστατικών των OMW στο υπό μελέτη σύστημα, προς σύγκριση με τους αντίστοιχους ρυθμούς απομάκρυνσης στα συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων για επεξεργασία OMW που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Γενικά, στην τεχνολογία φυτοαποκατάστασης των OMW

που εξετάζεται, το απόβλητο χρησιμοποιείται ως υδατικός πόρος για την άρδευση των φυτών, χαρακτηριστικό πολύ σημαντικό στο πλαίσιο της εξοικονόμησης υδατικών πόρων, ενώ παράλληλα η χρήση φυτικών ειδών με προϊόντα υψηλής οικονομικής αξίας, όπως η ροδιά (*P. granatum*) και η μυρτιά (*M. communis*), ενισχύει περαιτέρω το χαρακτήρα κυκλικής οικονομίας της μελετούμενης τεχνολογίας.

Στο Β' μέρος της διατριβής αναπτύχθηκε μαθηματικό μηχανιστικό μοντέλο, το οποίο προσομοιώνει σε μακροσκοπικό επίπεδο τη δυναμική απομάκρυνσης βασικών ομάδων συστατικών των ΟΜΩ, κατά την ανακυκλοφορία των τελευταίων στις υπό μελέτη μονάδες φυτοαποκατάστασης. Για την βαθμονόμηση και επικύρωση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα από το Α' μέρος της διατριβής.

Στο πλαίσιο της ανάπτυξης του μοντέλου, οι βασικοί στόχοι της παρούσας διατριβής ήταν αφενός μεν η εκτίμηση της κινητικής των διεργασιών αποδόμησης και απομάκρυνσης των συστατικών των ΟΜΩ στα μελετούμενα συστήματα, αφετέρου δε η εκτίμηση της σχετικής συμμετοχής των θεωρούμενων διεργασιών φυτοαποκατάστασης στη μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου και των θρεπτικών του. Επιπλέον, μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας του μοντέλου, στόχος ήταν ο προσδιορισμός των σημαντικών παραμέτρων για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος και την ορθότερη εκτίμηση της κινητικής των διεργασιών (αύξηση της ακρίβειας του μοντέλου).

Επίσης, αναπτύχθηκε απλό μαθηματικό μοντέλο για την περιγραφή της δυναμικής της φυτοαποκατάστασης της δισφαινόλης-Α (BPA) σε πιλοτική μονάδα που προσομοιώνει ρηχό επιμολυσμένο υδροφορέα με παρουσία φυτών του είδους *J. acutus*. Η ανάπτυξη και βαθμονόμηση του μοντέλου βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα από τη σχετική ερευνητική εργασία του Christofilopoulos (2017). Στόχος ήταν η εκτίμηση της κινητικής και της σχετικής συμβολής των επιμέρους θεωρούμενων διεργασιών για την απομάκρυνση της BPA από το σύστημα.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Εξεταζόμενοι οργανικοί ρύποι

2.1.1. Υγρά απόβλητα ελαιотριβείου (Olive Mill Wastewater – OMW)

2.1.1.1. Χαρακτηριστικά OMW

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιотριβείου (Olive Mill Wastewater-OMW) αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα για τις περισσότερες μεσογειακές χώρες, κυρίως λόγω του τοξικού τους χαρακτήρα αλλά και της εποχικής τους παραγωγής σε μεγάλες ποσότητες (Mc Namara et al., 2008). Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των OMW είναι το υψηλό τους οργανικό φορτίο (COD: 45-220 g/L), το χαμηλό τους pH (4-5), η υψηλή περιεκτικότητα τους σε αιωρούμενα στερεά (έως 50 g/L) (Davies et al. 2004) και ο αντιμικροβιακός και φυτοτοξικός τους χαρακτήρας, ο οποίος αποδίδεται κυρίως στην υψηλή περιεκτικότητα τους σε πολυφαινόλες (El-Abbassi et al., 2012). Επιπλέον, τα OMW έχουν χαμηλή βιοαποδομησιμότητα ($BOD_5/COD=0.25-0.3$), λόγω της παρουσίας σε αυτά οργανικών ουσιών που δεν είναι βιοαποδομήσιμες σε μικρό χρονικό διάστημα (Regni et al., 2017). Τα χαρακτηριστικά των OMW είναι γενικά μεταβλητά και εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους, μεταξύ των οποίων είναι η ποικιλία και το στάδιο ωρίμανσης των ελιών κατά την περίοδο συγκομιδής, οι κλιματικές συνθήκες στην περιοχή της ελαιοκαλλιέργειας, η καλλιεργητική πρακτική, η παρουσία φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων αλλά και η εφαρμοζόμενη μέθοδος εξαγωγής του ελαιολάδου (Davies et al., 2004).



Εικόνα 1. Γραμμή απόρριψης OMW από τριφασικό ελαιотριβείο.

Η πλειοψηφία των ελαιотριβείων στην Ελλάδα λειτουργούν με τριφασική φυγοκεντρική μέθοδο εξαγωγής ελαιολάδου (Chatzistathis and Koutsos, 2017), η οποία παράγει 5 m³ OMW ανά τόνο παραγόμενου ελαιολάδου (Barbera et al., 2013). Η τυπική σύσταση κατά βάρος των OMW με αυτή τη μέθοδο είναι 83–94% νερό, 4–16% οργανικές ενώσεις και 0.4–2.5% ορυκτά άλατα. Το κλάσμα των αλάτων περιέχει κυρίως άλατα καλίου αλλά και φωσφορικά, θειικά και χλωρίδια. Τα περισσότερα από αυτά τα άλατα είναι διαλυτά στο νερό, ενώ ένα κλάσμα 20% είναι μη διαλυτά (π.χ. ανθρακικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα) (Regni et al., 2017). Τα κύρια οργανικά συστατικά των OMW είναι έλαια (1-14%), πολυσακχαρίτες (13-53%), πρωτεΐνες (8-16%), οργανικά οξέα (3-10%), πολυαλκοόλες (3-10%) και φαινολικές ενώσεις (2-15%) (Stamatelatou et al., 2012). Τα δεσάκχαρα που απαντώνται στα OMW είναι τα εξής: φρουκτόζη, μαννόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη και πεντόζη.

2.1.1.2. Τεχνολογίες επεξεργασίας OMW και τρέχουσα πρακτική διαχείρισης

Λόγω της ιδιαίτερης σύνθεσης και των αντιμικροβιακών τους ιδιοτήτων, τα OMW είναι μη κατάλληλα για επεξεργασία στα συστήματα ενεργού ιλύος. Ωστόσο, έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι για την διαχείριση και επεξεργασία τους, όπως απόθεση σε δεξαμενές καθίζησης ή άμεση απόθεση στο έδαφος, συν-κομποστοποίηση, απλές φυσικές διεργασίες (καθίζηση, φυγοκέντριση και

επίπλευση), απλές χημικές διεργασίες (συσσωμάτωση/κροκίδωση και χημική οξείδωση), μέθοδοι χημικής οξείδωσης (AOPs, υγρή οξείδωση, ηλεκτροχημική οξείδωση), τεχνολογίες μεμβρανών (υπερδιήθηση/αντίστροφη ώσμωση), θερμικές διεργασίες (εξάτμιση/απόσταξη, ξήρανση, καύση και πυρόλυση) και βιολογικές διεργασίες (αναερόβια χώνευση, αερόβια επεξεργασία, φυτοαποκατάσταση) (Shabir et al., 2023). Οι φυσικές διεργασίες τυπικά εφαρμόζονται ως στάδιο προεπεξεργασίας για την απομάκρυνση της περιεχόμενης σωματιδιακής ύλης από τον υγρό όγκο του αποβλήτου. Οι θερμικές διεργασίες χρησιμοποιούνται για τη συμπύκνωση των αποβλήτου, ωστόσο, είναι αναποτελεσματικές λόγω του υψηλού απαιτούμενου λειτουργικού τους κόστους. Επίσης, οι προηγμένες μέθοδοι οξείδωσης (AOPs) παρά την αποτελεσματικότητά τους, είναι πολύ ακριβές. Η βιολογική επεξεργασία απαιτεί μακρά περίοδο προσαρμογής, ενώ οι φυσικοχημικές μέθοδοι, όπως η εξουδετέρωση και η καθίζηση, είναι σχετικά φθηνότερες, ωστόσο δε μπορούν να μειώσουν πλήρως το ρυπαντικό φορτίο των OMW (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; Duarte et al., 2011).

Επομένως, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν διαθέσιμες τεχνολογικές λύσεις για την επεξεργασία των OMW, η πλήρης επεξεργασία τους απαιτεί συνδυασμό μεθόδων, με συνεπαγόμενο πάγιο και λειτουργικό κόστος επένδυσης που δε δύνανται να καλύψουν μικρές ή μεσαίες ελαιοπαραγωγικές επιχειρήσεις, οι οποίες είναι γεωγραφικά διεσπαρμένες και η λειτουργία τους περιορίζεται σε μικρό χρονικό διάστημα του έτους (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006).

Καθότι δεν υπάρχει ενιαία νομοθεσία σε ευρωπαϊκό επίπεδο για τη διαχείριση των OMW, η κάθε χώρα εφαρμόζει διαφορετική στρατηγική διαχείρισης και διαφορετικά πρότυπα (Doula et al., 2017). Στην Ελλάδα, μέχρι πρότινος, η κοινή πρακτική διαχείρισης των OMW ήταν η προεπεξεργασία τους με ασβέστη (εξουδετέρωση – συσσωμάτωση - καθίζηση) σύμφωνα με τις οδηγίες του Υπουργείου Υγείας, ενώ οι τελικοί αποδέκτες των αποβλήτων ήταν τα επιφανειακά νερά (κυρίως ρέματα), οι λίμνες (μονωμένες ή όχι) και τα εδάφη (για εξάτμιση, διήθηση ή άρδευση και εμπλουτισμό). Παρόλα αυτά, οι πρακτικές αυτές έχουν πλέον αποκλειστεί λόγω της νέας Ελληνικής νομοθεσίας για την απόρριψη των υγρών αποβλήτων σε εδάφη και υδάτινους αποδέκτες (Φ.15/4187/266/ 2012 (Β' 1275) και ΦΕΚ 4333 Β' 12/12/2017). Η ισχύουσα επομένως πρακτική διαχείρισης των OMW στην Ελλάδα είναι η άμεση απόρριψη τους στις δεξαμενές εξάτμισης των ελαιοτριβείων και η άρδευση γεωργικών εδαφών κάτω από ειδικά επιτρεπτά όρια βάσει νομοθεσίας, με μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα απόθεσης OMW σε ελαιώνες τα 80 m³/ha (Chalkia et al., 2020). Σημειώνεται ότι η διάθεση των OMW σε ποταμούς και λίμνες, παρότι παράτυπη, εφαρμόζεται μεμονωμένα ακόμα και σήμερα, προκαλώντας ρύπανση των επιφανειακών υδάτων (Koutsos et al., 2018).

Κατά τα τελευταία έτη ερευνώνται ολοκληρωμένες μεθοδολογίες διαχείρισης των OMW στο πλαίσιο της βιοδιύλισης (de Jong and Jungmeier, 2015), οι οποίες συνδυάζουν διαδικασίες επεξεργασίας, ανακύκλωσης, αξιοποίησης και παραγωγής ενέργειας, επιτρέποντας την ανάκτηση από τα OMW ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας παράλληλα με την επίτευξη των τυπικών ορίων επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων αποβλήτων για άρδευση ή βιομηχανικούς σκοπούς. Έτσι, η διαδικασία επεξεργασίας των OMW καθίσταται οικονομικά αποδοτική και οδηγεί σε μια φιλική προς το περιβάλλον διεργασία παραγωγής ελαιολάδου. Στο πλαίσιο της αξιοποίησης των OMW, στην παρούσα διατριβή εξετάζεται η τεχνολογία της φυτοαποκατάστασης ως μια εν δυνάμει αυτόνομη μέθοδος διαχείρισης των OMW, κατά την οποία γίνεται αξιοποίηση και εκμετάλλευση τόσο του οργανικού και θρεπτικού φορτίου των αποβλήτων όσο και του υδατικού όγκου που αυτά περιέχουν.

2.1.2. Δισφαινόλη-A (Bisphenol-A - BPA)

2.1.2.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Η δισφαινόλη Α (Bisphenol-A - BPA) με χημικό τύπο (CH₃)₂C(C₆H₄OH)₂ ανήκει στην κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών (Endocrine Disrupting Chemicals- EDCs) και είναι το πιο συχνά ανιχνεύσιμο EDC μεταξύ των κοινών περιβαλλοντικών οιστρογόνων σε δείγματα υπογείων υδάτων (Lapworth et al., 2012). Αποτελεί δε μείζον τοξικολογικό πρόβλημα για τη δημόσια υγεία λόγω της ευρείας έκθεσής των ανθρώπων σε αυτή.

Σήμερα, η BPA είναι ένα από τα περισσότερο παραγόμενα και χρησιμοποιούμενα χημικά στον κόσμο (Michałowicz, 2014), καθώς χρησιμοποιείται κυρίως ως ενδιάμεσο στην παραγωγή πολυανθρακικών πλαστικών (PC), εποξειδικών ρητινών, φαινολικών ρητινών και πολυεστέρων, μαζί με άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία πλαστικών (Goodson et al., 2002). Το παραγόμενο πλαστικό που περιέχει BPA χρησιμοποιείται σε σακούλες, συσκευασίες τροφίμων και ποτών, μπιμπερό, μεταλλικά κουτιά, υλικά κατασκευής (Pal et al., 2014), ιατρικές συσκευές εντατικής θεραπείας νεογνών, σαπούνια, λοσιόν, σαμπουάν και αντηλιακά (Giulivo et al., 2016).

Η BPA ανιχνεύεται κυρίως στα λύματα και τη λάσπη εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, στην εισροή σπητικών δεξαμενών σε χώρους υγειονομικής ταφής και στα επιφανειακά ύδατα. Η BPA είναι επίσης παρούσα στο έδαφος, καθώς τα επεξεργασμένα λύματα, η λάσπη και τα στραγγίσματα των χωματερών χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για άρδευση και ως βελτιωτικό του εδάφους (Flint et al., 2012). Το εύρος της συγκέντρωσης BPA σε διάφορες πηγές δίνεται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Εύρος συγκέντρωσης BPA σε διάφορες πηγές.

Πηγή	Εύρος συγκέντρωσης	Βιβλιογραφική αναφορά
Αστικά απόβλητα	160-281 µg/L	Toro- Vélez et al., 2016
Επιφανειακά ύδατα	0.0005-0.41 µg/L	Fromme et al., 2002
Λυματολάσπη	0.004-1.363 mg/kg	Fromme et al., 2002
Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων	0.088-11.8 µg/L	Deblonde et al., 2011

Ο άνθρωπος εκτίθεται στην BPA κυρίως μέσω των συσκευασμένων τροφίμων και ποτών (Hunt et al., 2009; Flint et al., 2012; Chouhan et al., 2014; Corrales et al., 2015). Μελέτες έχουν αναφέρει ποικίλες επιδράσεις της BPA στην ανθρώπινη υγεία, οι οποίες σχετίζονται με χρόνιες ασθένειες όπως ο διαβήτης, η παχυσαρκία, τα καρδιαγγειακά νοσήματα καθώς και συγγενείς ανωμαλίες και διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα (Rezg et al., 2014).

2.1.2.2. Διεργασίες απομάκρυνσης της BPA από το περιβάλλον

Οι διεργασίες αποδόμησης της BPA στο περιβάλλον μπορεί να είναι αβιοτικές (υδρόλυση, οξείδωση και φωτόλυση), ενώ μπορεί επίσης να επιτευχθεί βιοαποδόμηση της BPA με χρήση βακτηρίων, τα οποία υπάρχουν σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και ποτάμια (Kang et al., 2006).

Το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA κατά την επεξεργασία λυμάτων υπολογίζεται μεγαλύτερο από 90%. Σε επιφανειακά ύδατα με υψηλές συγκεντρώσεις BPA, τα άλγη έδειξαν αποτελεσματικότητα αφαίρεσης BPA έως και 63%, ενώ ο χρόνος ημιζωής της που παρατηρήθηκε σε ποταμούς ήταν πέντε ημέρες. Μια σημαντική λειτουργική παράμετρος για την απομάκρυνση της BPA στο περιβάλλον είναι η θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, για διακύμανση θερμοκρασίας 20°C - 30°C, ο χρόνος ημιζωής της BPA σε νερό ποταμού ήταν 7 έως 4 ημέρες αντίστοιχα, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το ποσοστό αποδόμησης της BPA ήταν μόνο 20% για χρονική περίοδο 20 ημερών. Οι συνθήκες (αερόβιες ή αναερόβιες) έχουν επίσης μεγάλη επίδραση στην αποδόμηση της BPA. Σε αερόβιες συνθήκες, παρατηρήθηκε ταχεία απομάκρυνση της BPA σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90%, ενώ υπό αναερόβιες συνθήκες η απομάκρυνση ήταν μικρότερη από 10% σε διάστημα 10 ημερών (Kang et al., 2006).

2.2. Φυτοαποκατάσταση οργανικών ρύπων

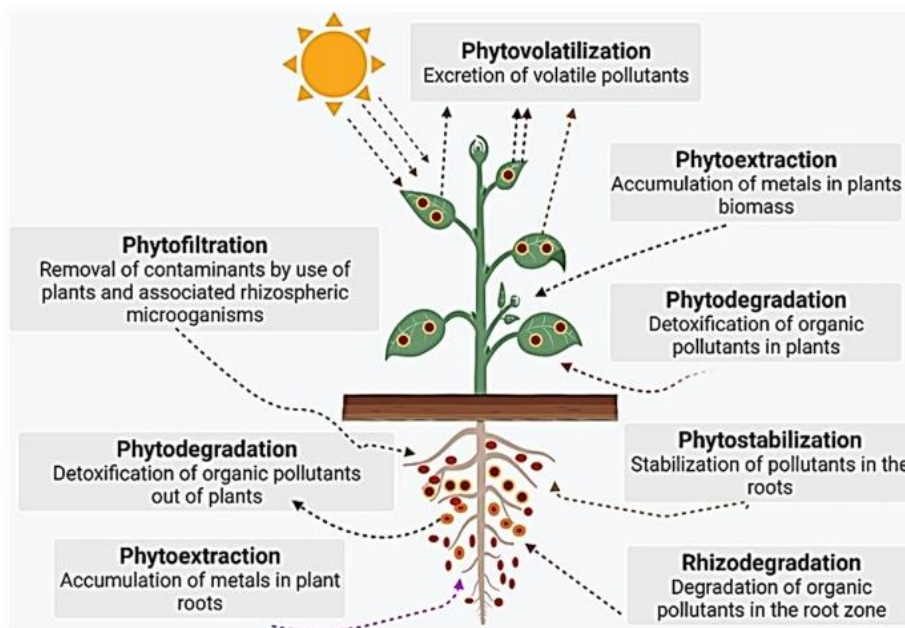
2.2.1. Η Τεχνολογία της φυτοαποκατάστασης

Η φυτοαποκατάσταση είναι μια τεχνολογία αιχμής, η οποία βασίζεται στην ικανότητα των φυτών και των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στη ριζόσφαιρα τους για απομάκρυνση, μετατροπή ή και δέσμευση τοξικών ρύπων που βρίσκονται στο έδαφος, το υπόγειο και το επιφανειακό νερό, ακόμα και στην ατμόσφαιρα. Τα φυτά, τα οποία χρησιμοποιούν τον ήλιο ως πηγή ενέργειας, αποτελούν φυσικά συστήματα άντλησης των ρύπων, ενώ οι ρίζες τους μπορούν να θεωρηθούν ως εξαγωγείς υγρής φάσης, ικανοί να μετασχηματίσουν ή και να μετακινήσουν συστατικά. Η τεχνολογία αυτή αποτελεί ουσιαστικά μια αποδοτική, φιλική προς το περιβάλλον, ήπια μέθοδο αποκατάστασης εδαφών, με χαμηλό κόστος, σημαντικά μικρότερο από αυτό των εναλλακτικών μηχανικών ή χημικών μεθόδων απομάκρυνσης επικίνδυνων συστατικών από το έδαφος (Kafle et al., 2022).

Η φυτοαποκατάσταση δύναται να ανταποκριθεί σε ένα μεγάλο εύρος ανόργανων και οργανικών ρύπων, μεταξύ των οποίων είναι οι πετρελαιοί υδρογονάνθρακες, οι χλωριωμένοι διαλύτες, τα εντομοκτόνα, τα φυτοφάρμακα, τα εκρηκτικά, τα βαρέα μέταλλα και τα ραδιενεργά συστατικά (Gerhardt et al., 2017). Βότανα, θάμνοι ή και δέντρα έχει αναφερθεί ότι μπορούν να δεσμεύσουν οργανικά συστατικά και βαρέα μέταλλα σε επίπεδα πολύ μεγαλύτερα από τα φυσιολογικά (Brown, 1995). Οι γενικοί μηχανισμοί των φυτών (εικ. 2), των οποίων γίνεται εκμετάλλευση στα πλαίσια της φυτοαποκατάστασης είναι (Morikawa and Erkin, 2003):

1. Αποδόμηση (για διάσπαση ή μετατροπή οργανικών ρύπων)
2. Συσσώρευση (για συγκράτηση ή απομάκρυνση κυρίως μεταλλικών αλλά και οργανικών ρύπων)
3. Διασκόρπιση (για απομάκρυνση οργανικών ή και ανόργανων ρύπων στην ατμόσφαιρα)
4. Ακινητοποίηση (για συγκράτηση οργανικών ή και ανόργανων ρύπων)

Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις η φυτοαποκατάσταση περιλαμβάνει συνδυασμούς των ανωτέρω μηχανισμών, δηλαδή διαφορετικοί μηχανισμοί δύναται να λάβουν χώρα είτε παράλληλα είτε διαδοχικά.



Εικόνα 2. Μηχανισμοί φυτοαποκατάστασης (Basit et al., 2021).

Παρά τα πλεονεκτήματα της, η φυτοαποκατάσταση εμφανίζει και σημαντικούς περιορισμούς στην εφαρμογή της, οι οποίοι σχετίζονται κυρίως με το εγγενές χαρακτηριστικό της να βασίζεται στη ανάπτυξη των φυτών και την αλληλεπίδρασή τους με τους ρύπους. Ενδεικτικά αναφέρονται ως πιθανές αιτίες μείωσης της απόδοσης της μεθόδου, η μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των φυτών λόγω φυτοτοξικών συγκεντρώσεων του ρύπου, ή λόγω εποχικότητας, κλιματικών συνθηκών, ασθένειας ή παρασίτων των φυτών (Macek et al. 2000; Gómez et al., 2019). Εκτός αυτού, η διαδικασία της φυτοαποκατάστασης είναι συνήθως πιο χρονοβόρα από τις φυσικοχημικές μεθόδους απορρύπανσης, λόγω της χρονικής περιόδου που απαιτείται προκειμένου να αναπτυχθεί επαρκές ριζικό σύστημα των φυτών και μικροβιακή κοινότητα του εδάφους (Macek et al., 2000). Επομένως, η φυτοαποκατάσταση αποτελεί κατά κανόνα μέθοδο αντιμετώπισης χαμηλών και μεσαίων επιπέδων ρύπανσης εδάφους ή υπογείου ύδατος. Επιπλέον απαιτούνται πάντα αρχικές έρευνες ή τεστ φυτοτοξικότητας που θα υποδείξουν την καταλληλότητα ή όχι κάποιου φυτού για την εκάστοτε εφαρμογή (US EPA, 2000). Ειδικά για τη φυτομετατροπή των οργανικών ρύπων, υπάρχει γενικά απαίτηση για φυτά με γρήγορα αναπτυσσόμενη φυτική βιομάζα, εύκολη φύτευση και διαχείριση, ανάπτυξη μεγάλου ριζικού συστήματος, κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων νερού μέσω της εξατμισοδιαπνοής και μετατροπή των ρυπαντών σε λιγότερο τοξικά ή μη τοξικά παράγωγα.

2.2.2. Μηχανισμοί φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων

Οι κύριοι μηχανισμοί φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων σε εδαφικό περιβάλλον είναι (α) η διάσπαση στη ριζόσφαιρα (ριζοαποδόμηση) και (β) η πρόσληψη στο εσωτερικό των φυτών μέσω των ριζών με μετέπειτα διάσπαση τους στους φυτικούς ιστούς (φυτοαποδόμηση) (Reichenauer and Germida, 2008).

2.2.2.1. Ριζοαποδόμηση

Ο όρος «ριζοαποδόμηση» (rhizodegradation) αναφέρεται στην διάσπαση οργανικών ρύπων στο έδαφος, μέσω μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται στην περιοχή του ριζικού συστήματος των φυτών (ριζόσφαιρα). Η ριζοαποδόμηση βασίζεται επομένως στη συμβιωτική σχέση μεταξύ φυτών και μικροοργανισμών του εδάφους (βακτήρια, μύκητες). Συγκεκριμένα, οι ουσίες που απελευθερώνονται από τις ρίζες των φυτών (εκκρίσεις των φυτών καθώς και νεκρά κύτταρα) αποτελούν πηγή οργανικού άνθρακα και αζώτου για τους μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας (Weyens et al., 2009). Όταν τα εκκρίματα αυτά απελευθερώνονται σε ικανοποιητικές ποσότητες, οι διεγερμένοι μικροοργανισμοί του εδάφους καταναλώνουν το «εύπεπτο» μεταβολισμό οργανικό υλικό και ταυτόχρονα βιοαποικοδομούν τις ξενοβιοτικές ουσίες διασπώντας ή μετασχηματίζοντάς τις μέσω της διαδικασίας του συμμεταβολισμού (ITRC, 2009).

Η συγκέντρωση των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας μπορεί να είναι από δύο έως τέσσερις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών στον κύριο εδαφικό όγκο, όπως επίσης οι μικροοργανισμοί της ριζόσφαιρας μπορεί να έχουν μεγαλύτερη μεταβολική δραστηριότητα από αυτούς του κυρίου εδαφικού όγκου (Alkorta and Garbisu, 2001).

Αναφέρεται επίσης, ότι εκτός από την έκκριση ουσιών οι οποίες ευνοούν την μικροβιακή ανάπτυξη και δραστηριότητα στην περιοχή της ριζόσφαιρας, τα φυτά παράγουν επίσης ένζυμα, τα οποία δεν περιορίζονται στο να λειτουργούν μόνο εσωτερικά της ρίζας, του βλαστού και των φύλλων, αλλά μπορούν να βρεθούν στην ενεργή τους μορφή και εκτός του φυτού, στη ζώνη της ριζόσφαιρας. Τα ένζυμα αυτά μπορούν να μεταβολίσουν μεγάλο εύρος ξενοβιοτικών οργανικών ρυπαντών, διασπώντας τους σε ακίνδυνα προϊόντα ή μετατρέποντας τους σε πηγή τροφής και ενέργειας για τα φυτά και τους μικροοργανισμούς του εδάφους (Alkorta and Garbisu, 2001). Τα ένζυμα του εδάφους που εκκρίνονται από τα φυτά αφορούν σε λακάσες, αλκυλαλογονίδια, νιτροαναγωγάσες, νιτριλάσες και υπεροξειδάσες (Schnoor et al., 1995).

Εκτός από την άμεση συμμετοχή των φυτών στη διεργασία της ριζοαποδόμησης μέσω της απελευθέρωσης ενζύμων και άλλων εκκριμάτων στη ριζόσφαιρα, τα φυτά συντελούν και έμμεσα στη διεργασία αυτή, βελτιώνοντας τις παραμέτρους του εδάφους. Συγκεκριμένα, συμβάλλουν στη σταθεροποίηση της εδαφικής δομής, στην αύξηση του πορώδους του εδάφους, στη μεταφορά

οξυγόνου στη ριζόσφαιρα (αερισμός εδάφους), και στη μετρίαση της εδαφικής υγρασίας που δημιουργεί ευνοϊκότερες συνθήκες για την ανάπτυξη των αυτοχθόνων μικροοργανισμών. Επίσης, η επιφάνεια της ριζόσφαιρας αυξάνεται σταδιακά καθώς αναπτύσσεται η ρίζα του φυτού (ITRC, 2009).

Οργανικοί ρύποι στους οποίους βρίσκει εφαρμογή η ριζοαποδόμηση είναι οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου (Total Petroleum Hydrocarbons – TPHs), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAHs), οι BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene & Xylenes), τα ζιζανιοκτόνα, τα μικροβιοκτόνα, οι χλωριωμένοι διαλύτες όπως το τριχλωροαιθυλένιο (Trichloroethylene – TCE) και το τριχλωροαιθάνιο (Trichloroethane – TCA), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls – PCB's), τα απορρυπαντικά, η πενταχλωροφαινόλη (Pentachlorophenol – PCP) κ.α. (US EPA, 2000).

2.2.2.2. Φυτοαποδόμηση

Ο όρος «φυτοαποδόμηση» (phytodegradation) αναφέρεται στην ενσωμάτωση ή την αποδόμηση πολύπλοκων οργανικών μορίων σε απλά, στους φυτικούς ιστούς. Συγκεκριμένα, τα φυτά αποδομούν οργανικά συστατικά αρχικά προσλαμβάνοντας τα απευθείας στο εσωτερικό τους και στη συνέχεια μέσω μεταβολικών διεργασιών, τα μετασχηματίζουν, τα μεταφέρουν και τα συσσωρεύουν σε μη τοξική -για τα ίδια- μορφή στους φυτικούς ιστούς ή στα κενοτόπια (Hussain et al., 2018). Με το μηχανισμό της φυτοαποδόμησης έχει παρατηρηθεί ότι αποδομούνται οργανικοί ρύποι όπως οι χλωριωμένοι διαλύτες, ζιζανιοκτόνα και εκρηκτικά (Etim, 2012).

Παράγοντες που επηρεάζουν μεταξύ άλλων την πρόσληψη των οργανικών ρύπων από τα φυτά, είναι οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ρύπων, τα βιολογικά χαρακτηριστικά των φυτών και το περιβάλλον (Zhang et al., 2017). Η πιο σημαντική ιδιότητα των οργανικών ουσιών, η οποία καθορίζει την πρόσληψη τους από τα φυτά στην υδατική φάση, είναι η λιποφιλικότητα. Η λιποφιλικότητα αποτελεί μέτρο του υδρόφιλου ή υδρόφοβου χαρακτήρα των οργανικών ουσιών και καθορίζει την ευκολία κίνησης τους διαμέσου των φυτικών μεμβρανών. Ένα από τα χημικά χαρακτηριστικά των οργανικών ουσιών που χρησιμοποιείται ως κριτήριο για την πρόσληψή τους από τα φυτά είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-ύδατος, Kow. Μικρές τιμές του συντελεστή Kow είναι ενδεικτικές για χαμηλή λιποφιλικότητα και υψηλή διαλυτότητα στο νερό. Χημικές ουσίες που μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά έχουν τιμές του συντελεστή logKow κυμαινόμενες από 0.5 έως 3.0. Υδρόφοβες ενώσεις (logKow>3.5) γενικά δε διαλύονται επαρκώς στο εδαφικό νερό ή δεσμεύονται ισχυρά στην επιφάνεια της ρίζας με αποτέλεσμα να ακινητοποιούνται εκεί (Schnoor et al., 1995). Σημαντική επίσης ιδιότητα για την πρόσληψη οργανικών ρύπων από τα φυτά είναι και η μοριακή τους μάζα. Όταν η μοριακή μάζα ενός οργανικού συστατικού είναι μικρότερη από 1000, προσλαμβάνεται εύκολα από τις ρίζες των φυτών (Zhang et al., 2017).

Εκτός από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ρύπων, η πρόσληψή και η μετακίνησή τους εντός των φυτών εξαρτάται επίσης από τα βιολογικά χαρακτηριστικά των φυτών και από τις φυτικοχημικές ιδιότητες του εδάφους. Όσον αφορά στα βιολογικά χαρακτηριστικά των φυτών, τη μεγαλύτερη επίδραση στην πρόσληψη των οργανικών ρύπων έχει το λιπιδικό περιεχόμενο του εκχυλίσματος των ριζών. Όσο δε αφορά στις ιδιότητες του εδάφους, παράγοντες όπως η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα και το pH επηρεάζουν κυρίως την πρόσληψη των οργανικών ρύπων από τα φυτά μέσω της προσρόφησης των ρύπων στο έδαφος και του σχηματισμού χηλικών συμπλόκων (Zhang et al., 2017).

Γενικά, οι οργανικές ενώσεις που διαλύονται στο νερό του εδάφους απορροφώνται εύκολα από τις ρίζες των φυτών. Ωστόσο, ακόμη και όταν η διαλυτότητά τους είναι χαμηλή, μπορούν να απορροφηθούν από τις ρίζες των φυτών με παθητική ή ενεργό πρόσληψη. Παρόλα αυτά, η πρόσληψη οργανικών ουσιών από τις ρίζες των φυτών είναι γενικά μια παθητική διαδικασία (Zhang et al., 2017).

2.3. Φυτοαποκατάσταση OMW

Η επεξεργασία OMW με χρήση φυτών, έχει μελετηθεί τόσο σε υδατικό περιβάλλον (συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων), όσο και σε εδαφικό περιβάλλον. Οι μελέτες για την αποδόμηση OMW σε τεχνητούς υδροβιότοπους είναι ελάχιστες, αναφέρουν ωστόσο υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των οργανικών και θρεπτικών συστατικών του αποβλήτου. Όσον αφορά στην επεξεργασία OMW σε εδαφικό περιβάλλον, το μεγαλύτερο μέρος της βιβλιογραφίας αφορά σε μελέτες που περιλαμβάνουν απόθεση OMW σε εδάφη (καλλιεργούμενα ή μη) και προσδιορισμό της επίδρασης του αποβλήτου στα χαρακτηριστικά του εδάφους και των καλλιεργειών. Η απόθεση των OMW στο έδαφος έχει μηδενικό κόστος και μέσω αυτής γίνεται εκμετάλλευση του αποβλήτου ως εδαφοβελτιωτικός παράγοντας. Εφαρμόζεται δε ως επί το πλείστον σε ελαιώνες, αλλά και σε εδάφη με ετήσια καλλιεργούμενα είδη όπως τα *Zea mays*, *Triticum durum*, *Lycopersicon esculentum*, *Vicia faba*, *Cicer arietinum*. Παρόλα αυτά, αυτή η μέθοδος διαχείρισης των OMW δε θεωρείται μέθοδος φυτοαποκατάστασης, αλλά αγρονομική πρακτική. Η μοναδική μέθοδος φυτοαποκατάστασης OMW σε εδαφικό στρώμα που έχει προταθεί έως σήμερα, είναι η τεχνολογία των Santori and Cicalini (2002), η οποία περιλαμβάνει ανακυκλοφορία των OMW σε τεχνητά εδαφικά συστήματα. Στην τεχνολογία αυτή, το απόβλητο χρησιμοποιείται ταυτόχρονα ως μέσο λίπανσης και άρδευσης σε ελεγχόμενο περιβάλλον.

Στις επόμενες παραγράφους γίνεται συνοπτική αναφορά στα αποτελέσματα μελετών της βιβλιογραφίας σχετικά με τη φυτοαποκατάσταση των OMW σε υδροβιότοπους, τις επιπτώσεις από την απόθεσή των OMW σε εδάφη και τη φυτοαποκατάσταση των OMW σε τεχνητά εδαφικά συστήματα.

2.3.1. Φυτοαποκατάσταση OMW σε τεχνητούς υδροβιότοπους

Οι μελέτες που αφορούν στην επεξεργασία OMW σε τεχνητούς υδροβιότοπους είναι περιορισμένες σε πλήθος (Del Bubba et al. 2004; Yalcuk et al., 2010; Grafias et al., 2010; Herouvim et al., 2011; Kapellakis et al., 2012; Masi et al., 2015; Michailides et al., 2015; Achak et al., 2019), παρουσιάζουν ωστόσο ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά στην αποδόμηση των συγκεκριμένων αποβλήτων.

Μεταξύ των πιλοτικής κλίμακας υδροβιότοπων που μελετήθηκαν για την επεξεργασία OMW, οι Del Bubba et al. (2004) μελέτησαν υδροβιότοπο υπόγειας οριζόντιας ροής (Subsurface horizontal flow- SSF-h) με φυτά *Phragmites australis*, επιφάνειας 0.85 m² (HRT=3d) και συγκέντρωσης εισόδου 109.1 g/L COD, ελέγχοντας επιπλέον την επίδραση της προεπεξεργασίας των OMW στην απόδοση της μονάδας. Η συνολική απομάκρυνση για τις παραμέτρους COD, TPh, TKN και TP για όλη την πειραματική περίοδο ήταν αντιστοίχως 68.9%, 78.7%, 12.4% και 54.5%. Αναφέρουν δε, ότι η προεπεξεργασία των OMW (για τη μείωση των αιωρούμενων στερεών) και η αραίωση τους (για τη μείωση των πολυφαινολών) είναι απαραίτητες για την επεξεργασία OMW στους τεχνητούς υδροβιότοπους και ότι η ανακυκλοφορία του αποβλήτου βελτιώνει την απόδοση της μονάδας κατά 26-70%, αναλόγως της παραμέτρου.

Οι Grafias et al. (2010) μελέτησαν μια υβριδική πιλοτική μονάδα επεξεργασίας στραγγισμάτων από την επεξεργασία πυρηνέλαιου, η οποία συνδυάζει βιοαποδόμηση σε υδροβιότοπο κάθετης ροής (Vertical Flow-VF) (επιφάνειας 0.24 m², βάθους 0.65 m και HRT=3d) με φυτά του είδους *P. australis* και στάδιο ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Η βέλτιστη απόδοση του συστήματος προέκυψε για τη συστοιχία, στην οποία η ηλεκτροχημική οξείδωση ακολουθεί την επεξεργασία στον υδροβιότοπο. Συγκεκριμένα, για φορτίο εισόδου 15 g-COD/m²/d, η μείωση της μάζας COD του αποβλήτου στον υδροβιότοπο ανέρχεται σε 86%, ενώ κατά την εφαρμογή ηλεκτροχημικής οξείδωσης ως τελικό στάδιο επεξεργασίας, τα αντίστοιχα ποσοστά μείωσης αυξάνονται σε 95%.

Οι Yalcuk et al. (2010) εξέτασαν την απόδοση πιλοτικών υδροβιότοπων κάθετης υπόγειας ροής (Vertical SSF CWs) στην επεξεργασία OMW με χρήση των φυτών *Typha latifolia* και *Cyperus alternatifolius*. Οι πιλοτικές μονάδες ήταν κυλινδρικές, διαμέτρου 40 cm και ύψους 35 cm (HRT=3d) ενώ η μέση συγκέντρωση εισόδου του αποβλήτου ήταν 2 881 mg/L COD. Η μέση απομάκρυνση ήταν 73.46, 73.91, 71.40% για το COD, 49.06, 37.38, 39.02% για το NH₄-N και 95.43, 95.93, 94.47% για

το PO₄-P για τις μονάδες των φυτών *T. latifolia*, *C. alternatifolius* και την μονάδα-μάρτυρα χωρίς φυτά, αντίστοιχα.

Οι Herounim et al. (2011) μελέτησαν την επεξεργασία προεπεξεργασμένου OMW σε πιλοτικής κλίμακας υδροβιότοπους τύπου καταρράκτη (cascade) με φυτά *P. australis*, αποτελούμενους ο καθένας από 4 κλίνες πληρωμένες με διάφορα πορώδη υλικά όπως βότσαλα, χαλίκι και άμμος (με διαφορετική διαστρωμάτωση σε κάθε κλίνη). Οι δύο υδροβιότοποι περιελάμβαναν φυτά *P. australis*, ενώ ο τρίτος ήταν μη φυτεμένος ως μονάδα ελέγχου. Η μέση απομάκρυνση για το σύστημα ήταν 73% για το COD, 75% για τις φαινόλες, 75% για το TKN, 72% για το NH₄-N και 87% για τα ορθοφωσφορικά, με αντίστοιχες συγκεντρώσεις στην είσοδο της μονάδας 14 200mg/L, 2 841 mg/L, 506 mg/L, 123 mg/L και 95 mg/L. Στη μελέτη αυτή, η απομάκρυνση των COD, TPh και TKN ήταν σημαντικά υψηλότερη στις σειρές με τα φυτά.

Οι Kapellakis et al. (2012) μελέτησαν δύο υδροβιότοπους ελεύθερης επιφάνειας (Free water surface - FWS) (έκαστος επιφάνειας 45.5 m²) με φυτά του γένους *P. australis*, για χρονικό διάστημα 2 ετών. Η φόρτιση των μονάδων είχε ρυθμιστεί σε 925 kg-BOD₅/ha/d με υδραυλικό ρυθμό φόρτισης 3.15 m³/d. Ο ένας υδροβιότοπος περιλάμβανε ανακυκλοφορία του αποβλήτου, ενώ ο άλλος όχι. Η απομάκρυνση των COD, TSS, TKN, TP και TPh από τη μονάδα χωρίς ανακυκλοφορία ήταν 80%, 83%, 78%, 80%, και 74% αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση ανακυκλοφορίας του αποβλήτου οι αντίστοιχες αποδόσεις αυξάνονται σε 90%, 98%, 87%, 85%, και 87%.

Οι Achak et al. (2019) αξιολόγησαν την απόδοση ενός συστήματος, το οποίο συνδυάζει φίλτρο άμμου και VF-CW σε σειρά για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης και των θρεπτικών συστατικών από τα OMW. Ο υδροβιότοπος αποτελούνταν από ένα δοχείο (1×1×1 m³) που περιελάμβανε στιβάδα χαλικιού 20 cm και στιβάδα εδάφους 60 cm, φυτεμένη με στελέχη των ειδών *Phragmites australis*, *Typha latifolia* και *Arundo donax*. Η μονάδα αρδεύεται 2 φορές εβδομαδιαίως με 20 L OMW, επεξεργασμένου από το φίλτρο. Η απομάκρυνση από το συνολικό πειραματικό σύστημα ήταν 62.48% για το TKN, 90.43% για το NH₄⁺N, 77.25% για το NO₃⁻N, 98.51% για το PO₄³⁻, 97.53% για το TP και 99.05% για το ολικό COD. Ωστόσο, παρά τα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της οργανικής ύλης και των θρεπτικών από τα OMW, οι τελικές τους συγκεντρώσεις αναφέρεται ότι παρέμειναν επαρκώς υψηλές, ώστε το επεξεργασμένο απόβλητο να μη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αρδευτικούς σκοπούς ή να διατεθεί στο περιβάλλον.

Μεταξύ των μεγάλης κλίμακας υδροβιοτόπων που έχουν μελετηθεί για την επεξεργασία OMW, συγκαταλέγεται ο υδροβιότοπος ελεύθερης επιφάνειας που παρουσίασαν οι Michailides et al. (2015), ο οποίος προέκυψε κατόπιν τροποποίησης της αρχικής δεξαμενής εξάτμισης ελαιοτριβείου στην περιοχή της Αιτωλοακαρνανίας. Ο υδροβιότοπος, συνολικής επιφάνειας 2 050 m², είναι διαχωρισμένος με εδαφικά χωρίσματα σε 5 τμήματα. Τα δύο κοντινότερα τμήματα στο σημείο εισόδου του αποβλήτου ήταν μη φυτεμένα, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του αποβλήτου σε οργανικά συστατικά τοξικά για τα φυτά, ενώ τα υπόλοιπα τμήματα ήταν φυτεμένα με φυτά *P. australis*. Ο υδροβιότοπος δεχόταν OMW, τα οποία είχαν προηγουμένως επεξεργαστεί σε φίλτρο στάλαξης, με συγκεντρώσεις εισόδου (στον υδροβιότοπο) για το COD, τις φαινόλες, τα ορθοφωσφορικά και το TKN, 27 400, 4 800, 105 και 770 mg/L αντιστοίχως. Η επεξεργασία των OMW γινόταν κατά παρτίδες διάρκειας 60 ημερών, με υδραυλική φόρτιση 30 m³/d και τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 94%, 95%, 95% και 98% για το COD, τις φαινόλες, τα ορθοφωσφορικά και το TKN αντίστοιχα. Έως το τέλος της περιόδου επεξεργασίας κάθε παρτίδας, το απόβλητο κατά το μεγαλύτερο μέρος του είχε απωλεσθεί λόγω εξατμισοδιαπνοής των φυτών, ενώ παρά τα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης, το απόβλητο στην έξοδο του υδροβιότοπου έχει συγκέντρωση υψηλότερη από την επιτρεπόμενη βάσει νομοθετικών ορίων για άρδευση ή διάθεση στο περιβάλλον.

Συνοπτικά οι αποδόσεις των προαναφερθέντων συστημάτων δίνονται στο παράρτημα Α (Πίνακας Α10).

2.3.2. Απόθεση OMW στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικό

Η πρακτική της απόθεσης OMW σε καλλιεργούμενο ή μη έδαφος παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον, όχι μόνο ως ένας τρόπος διαχείρισης των OMW με σχεδόν μηδενικό κόστος (Regni et al., 2017), αλλά και ως μια αγρονομική τεχνική βελτίωσης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του εδάφους και θρέψης των φυτών (Barbera et al., 2013). Έχει δειχθεί από πολυάριθμες μελέτες, ότι η εφαρμογή OMW στο έδαφος μπορεί να αυξήσει τη γονιμότητα και παραγωγικότητά του τελευταίου, αυξάνοντας την οργανική του ύλη, αλλά και θρεπτικά συστατικά όπως το ανόργανο άζωτο, ο διαθέσιμος φώσφορος, το ανταλλάξιμο κάλιο και το μαγνήσιο (Sierra et al., 2007; Ouzounidou et al., 2010; Chartzoulakis et al., 2010; Proietti et al., 2015; Regni et al., 2017). Η πρακτική αυτή, έχει γίνει πλέον αποδεκτή υπό περιορισμούς από τα περισσότερα ευρωπαϊκά μεσογειακά κράτη (Doula et al., 2017) και έχει καταστεί η πιο συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδος διαχείρισης των OMW, ιδιαίτερα στις μεσογειακές γεωργικές περιοχές όπου τα εδάφη των ελαιώνων παρουσιάζουν πολύ χαμηλά επίπεδα οργανικής ουσίας και εκτίθενται σε διαδικασίες προοδευτικής αποδόμησης (Magdich et al., 2013). Σημαντικούς περιορισμούς στην πρακτική της απόθεσης OMW στο έδαφος θέτουν ωστόσο η φυτοτοξικότητα του αποβλήτου, η μακροχρόνια μεταβολή των ιδιοτήτων του εδάφους και η πιθανότητα διείσδυσης του αποβλήτου στον υδροφόρο ορίζοντα. Επομένως, παράγοντες όπως το είδος της καλλιέργειας, η φύση του εδάφους, το βάθος του υδροφόρου ορίζοντα και η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους λαμβάνονται γενικά υπόψη (Stamatelatos et al., 2012) και περιορίζουν τη μέγιστη δόση αποβλήτου που μπορεί να αποτεθεί στο έδαφος.

Σχετικά με τις ιδιότητες των καλλιεργούμενων ή μη εδαφών κατά την απόθεση σε αυτά επεξεργασμένων ή μη OMW υπάρχει πληθώρα μελετών στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, έχουν μελετηθεί εκτενώς οι μεταβολές χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους (Di Serio et al., 2008; Piotrowska et al., 2011; Di Bene et al., 2013; Mekki et al., 2013; Magdich et al., 2013), ειδικότερα οι μεταβολές των μικροοργανισμών στη ριζόσφαιρα των φυτών (Karpouzas et al., 2009; Bodini et al., 2011) και οι μεταβολές φυσικών ιδιοτήτων του εδάφους όπως η υδραυλική αγωγιμότητα και η σταθερότητα των συσσωματωμάτων του (Mahmoud et al., 2010, 2012; Mohawesh et al., 2014; Levy et al., 2018). Η προσθήκη OMW στο έδαφος έχει παρατηρηθεί ότι επηρεάζει γενικά τη δομή των μικροβιακών κοινοτήτων του εδάφους (Karpouzas et al., 2010; Pierantozzi et al., 2013), ως αποτέλεσμα της αλλαγής του περιβάλλοντος των μικροοργανισμών (αλλαγή οξειδωτικών συνθηκών, ανταγωνισμός για ανόργανο N, αύξηση βιοδιαθέσιμου P και παρουσία φαιολικών ενώσεων). Επίσης, έχει δειχθεί ότι σε έδαφος που αρδεύεται με ανεπεξέργαστα OMW εμφανίζεται σημαντική παρεμπόδιση ορισμένων ενζύμων, όπως οι ουρεάσες, οι οξειδάσες του αμμωνίου και οι νιτρικές αναγωγάσες, ενώ η δράση άλλων ενζύμων όπως οι ξυλανάσες και οι κυτταρινάσες ελαφρώς ενισχύεται (Mekki et al., 2007). Τα OMW μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την καταστολή της ανάπτυξης βακτηριακών, μυκητιακών φυτοπαθογόνων και ζιζανίων, χωρίς αρνητικές επιπτώσεις στην ανάπτυξη των καλλιεργειών. Ωστόσο, θα πρέπει να τηρούνται ορισμένα μέτρα κατά τη χρήση OMW ως βιοπαρασιτοκτόνου, ειδικά όσον αφορά τη δόση και το χρόνο εφαρμογής του (El-Abbassi et al., 2017). Όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, αναφέρεται ότι κατά τη μακροχρόνια προσθήκη OMW στο έδαφος, λόγω της προσθήκης οργανικού άνθρακα, αυξάνεται η σταθερότητα των συσσωματωμάτων του (Mahmoud et al., 2012) και η υδατοαποθητικότητα στο άνω στρώμα (Mahmoud et al., 2010). Αντίθετα, παρατηρείται μείωση στο μακροπορώδες του εδάφους, την υδραυλική του αγωγιμότητα (Mohawesh et al., 2014) και το ρυθμό διείσδυσης του νερού (Mahmoud et al., 2010).

Οι μελέτες για την επίδραση της απόθεσης OMW σε δενδρώδεις καλλιέργειες αφορούν κατά πλειοψηφία σε ελαιώνες (Gullo et al., 2010; Chartzoulakis et al., 2010; Mechri et al., 2011; Magdich et al., 2012; Nasini et al., 2013; Ayoub et al., 2014; Proietti et al., 2015; Mechri et al., 2015; Zipori et al., 2018). Μεταξύ των αρνητικών επιδράσεων στα ελαιόδεντρα έχει αναφερθεί ο μειωμένος ρυθμός πρόσληψης N, P, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn και Zn (Mechri et al., 2011) και η μειωμένη φωτοσυνθετική ικανότητα (Mechri et al., 2015). Έχει αναφερθεί ωστόσο και θετική επίδραση της εφαρμογής OMW σε ελαιώνες και συγκεκριμένα σημαντική αύξηση στην ανάπτυξη του κορμού, τη φωτοσύνθεση και την παραγωγή καρπών (Magdich et al., 2012; Nasini et al., 2013; Ayoub et al., 2014), στην παραγωγικότητα των δέντρων και την περιεκτικότητα των καρπών σε πολυφαινόλες (Proietti et al., 2015). Τόσο θετική όσο και αρνητική επίδραση των OMW στην ανάπτυξη των ελαιόδεντρων έχουν

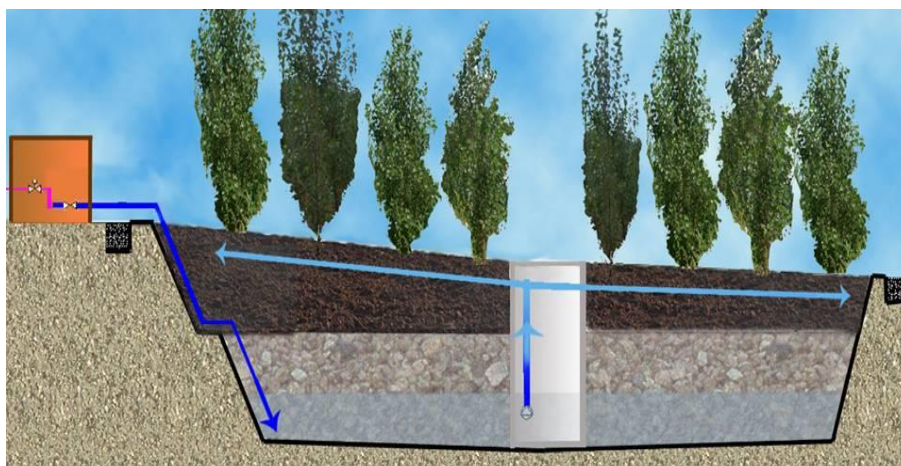
παρατηρήσει οι Gullo et al. (2010) και οι Zipori et al. (2018), αναλόγως της εφαρμοζόμενης δόσης του αποβλήτου. Επίσης, οι Chartzoulakis et al., (2010) ανέφεραν ότι δεν παρατήρησαν αρνητική επίδραση στη συμπεριφορά των ελαιόδεντρων με απόθεση OMW κατά μέγιστο 420 m³/ha σε τρία συναπτά έτη. Όσον αφορά την επίδραση των OMW στην ανάπτυξη των καλλιεργήσιμων φυτών, υπάρχουν περιορισμένα και αμφιλεγόμενα συμπεράσματα στη βιβλιογραφία, τα οποία υποδεικνύουν ότι η επίδραση των OMW εξαρτάται από το φυτικό είδος, το στάδιο ανάπτυξης του φυτού, το είδος της καλλιεργείας και από την εφαρμοζόμενη δόση του αποβλήτου. Πληροφορίες σχετικά με την επίδραση των OMW στην ικανότητα βλάστησης, την ανάπτυξη και την φυσιολογία ειδών ετήσιας σποράς δίνουν συνοπτικά οι Ouzounidou et al. (2010), ενώ εκτενής αναφορά σχετικά με τις επιπτώσεις των OMW στις καλλιεργείες γίνεται επίσης από τους Chatzistathis and Koutsos (2017) και Barbera et al. (2013).

Γενικά, η εφαρμογή των OMW θα πρέπει να γίνεται σε ορθολογικά πλαίσια, καθώς τα μη καλά σταθεροποιημένα οργανικά υλικά τους μπορεί να εμποδίσουν ή να μειώσουν την ανάπτυξη των φυτών. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία τανινών, λιπαρών οξέων και φαινολών, λόγω της υψηλής αναλογίας C/N, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε ανταγωνισμό αζώτου μεταξύ των μικροοργανισμών του εδάφους και των ριζών και λόγω της ανοξίας των ριζών που προκαλείται από την κατανάλωση οξυγόνου των μικροοργανισμών (El Hadrami et al., 2004; Roig et al., 2006; Saadi et al., 2007; Barbera et al., 2013). Επιπλέον, η ανεξέλεγκτη εφαρμογή OMW οδηγεί γενικά σε αύξηση της αλατότητας του εδάφους, λόγω αντικατάστασης των κατιόντων εδάφους με κάλιο και νάτριο (Paredes et al., 1987; Sierra et al., 2001). Το έδαφος, από πλευράς φυσικών ιδιοτήτων, θα πρέπει γενικά να έχει επαρκές πορώδες, διαπερατότητα και υδραυλική αγωγιμότητα, επιτρέποντας τη διείσδυση των OMW, προς αποφυγή της στασιμότητας και απορροής τους (Stamatelatou et al., 2012). Ωστόσο, σε πολύ διαπερατά εδάφη απαιτούνται χαμηλοί ρυθμοί εφαρμογής OMW προς αποφυγή της ρύπανσης του υδροφορέα (Federici et al., 2009). Ο βέλτιστος τρόπος διαχείρισης των OMW κατά την απόθεση τους στο έδαφος δίνεται αναλυτικότερα από τους Koutsos et al. (2018).

Βάσει των προαναφερθέντων γίνεται φανερό, ότι η πρακτική της απόθεσης των OMW στο έδαφος περιορίζεται ως προς τη μέγιστη δυνατή ποσότητα του αποβλήτου που μπορεί να διαχειριστεί και παρότι μπορεί η απόθεση να γίνεται σε εδάφη που περιλαμβάνουν φυτική βλάστηση, η πρακτική αυτή διαφοροποιείται κατ' ουσίαν από την τεχνολογία της φυτοαποκατάστασης (Duarte et al., 2011), καθώς προσανατολίζεται περισσότερο προς την αξιοποίηση των OMW για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους και των καλλιεργειών (Regni et al., 2017, Chatzistathis and Koutsos, 2017), ενώ η τελευταία στοχεύει στην αποδοτική και εντατική επεξεργασία του μέγιστου δυνατού όγκου αποβλήτου με σκοπό την αύξηση της απόδοσης της.

2.3.3. Φυτοαποκατάσταση OMW σε τεχνητή εδαφική μονάδα με δενδρώδη καλλιεργεία

Όσον αφορά στη φυτοαποκατάσταση OMW σε εδαφικό περιβάλλον, η μοναδική έως σήμερα τεχνολογία που έχει υλοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα βασίζεται στην πατέντα των Santori και Cicalini (Process of olive-mill wastewater phytodepuration and relative plant. EP1216963 A. 26 Jun2002), η οποία δημοσιεύτηκε μέσω του προγράμματος LIFE 04 ENV/IT program OLEICO (OLÈICO project –A new application of phytodepuration as a treatment for the olive mill wastewater disposal (LIFE04 ENV/IT/000409)). Στην τεχνολογία αυτή, της οποίας η λειτουργία φαίνεται στην εικόνα 3, το απόβλητο συλλέγεται κατά την ελαιοκομική περίοδο (Νοέμβριος έως Φεβρουάριος) και αποθηκεύεται στο υπεδάφιο τμήμα υψηλού πορώδους της μονάδας, το οποίο είναι πληρωμένο με χαλίκι.



Εικόνα 3. Τεχνητό σύστημα φυτοαποκατάστασης OMW (Santori & Cicalini, 2002).

Κατά τους εαρινούς και θερινούς μήνες, το απόβλητο ανακυκλοφορείται διαμέσου του εδαφικού στρώματος της μονάδας, προς άρδευση των καλλιεργούμενων δέντρων, ενώ τα οργανικά και θρεπτικά συστατικά του απομακρύνονται μέσω διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν τα φυτά και οι μικροοργανισμοί του εδάφους. Το σύστημα αυτό (Santori and Cicalini, 2002) έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε μεγάλη κλίμακα στην Ιταλία με χρήση δέντρων λεύκας (εικ. 4). Αποτελεί δε, μια λύση διαχείρισης των OMW με ελάχιστο κόστος και δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου αποβλήτων ανά μονάδα επιφάνειας, συγκριτικά με την απλή πρακτική απόθεσης των OMW στο έδαφος. Παράλληλα γίνεται ολική αξιοποίηση του αποβλήτου, ενώ η διείσδυση του στον υπόγειο υδροφόρα αποφεύγεται με χρήση αδιαπέρατης μεμβράνης HDPE στον πυθμένα της μονάδας (εικ. 4Γ). Επιπλέον, τα δέντρα που χρησιμοποιούνται μπορούν να εκμεταλλευθούν παράλληλα ως προς την ξυλεία τους.



Εικόνα 4. Κατασκευή μονάδας φυτοαποκατάστασης OMW μεγάλης κλίμακας (Santori & Cicalini, 2002).

Η τεχνολογία αυτή συμπεριελήφθη στην ιταλική νομοθεσία και ανάλογα συστήματα φυτοαποκατάστασης OMW μεγάλης κλίμακας έχουν κατασκευαστεί σε διάφορες περιοχές της Ιταλίας κατά τα έτη 2004-2013 με έκταση έως 4.5 στρέμματα και επεξεργασία έως 1 700 m³ OMW ανά έτος (Πίνακας Α1). Στο πλαίσιο της τεχνολογία αυτής διεξήχθησαν πειραματικές μελέτες για την

εκτίμηση της ανθεκτικότητας διαφόρων φυτικών ειδών, ικανών να αποδομούν οργανικούς ρύπους. Γενικά, σε αυτού του είδους τα τεχνητά εδαφικά συστήματα, τα δέντρα που έχουν υψηλή προσαρμοστικότητα και καλή φυσιολογική ανάπτυξη παρουσία OMW ανήκουν στις ακόλουθες οικογένειες: ιτεοειδή (Salicaceae), πευκοειδή (Pinaceae), φηγοειδή (Fagaceae) και κυπαρισσοειδή (Cupressaceae). Τα πιο αποτελεσματικά ωστόσο γένη για τη φυτοαποκατάσταση είναι η πεύκη (Pinus), η δρυς (Quercus), και το κυπαρίσσι (Cupressus) (Duarte et al., 2011). Πιο συγκεκριμένα για την εν λόγω τεχνολογία, οι Bodini et al. (2011) εξέτασαν πέντε είδη αειθαλών φυτών ως προς την ικανότητά τους προς φυτοαποκατάσταση των OMW. Το *Cupressus sempervirens* και το *Quercus ilex* αποδείχθηκαν ανθεκτικά σε εξάμηνη επεξεργασία του αποβλήτου, ακολουθούμενη από εξάμηνη άρδευση με νερό, ενώ το *Salix sp.*, το *Laurus nobilis* και, αργότερα, το *Pinus mugo* υπέφεραν από φυτοτοξικές επιδράσεις.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής εφαρμόζεται η προαναφερθείσα τεχνολογία, με χρήση δέντρων τα οποία δίνουν προϊόντα υψηλής οικονομικής αξίας (καρποί, έλαια κλπ.), με σκοπό τη διεύρυνση του χαρακτήρα κυκλικής οικονομίας της τεχνολογίας.

2.3.4. Βιοχημικές διεργασίες και διεργασίες φυτοαποκατάστασης κατά την απόθεση OMW στο έδαφος

2.3.4.1. Οργανικά συστατικά

Τα οργανικά συστατικά των OMW θεωρούνται γενικά βιοαποδομήσιμα, ως προερχόμενα από τον καρπό της ελιάς (Torrecilla, 2010). Τα κύρια συστατικά αυτών, ήτοι σάκχαρα και πρωτεΐνες, είναι ευκόλως αποδομήσιμα (Stamatelatos et al., 2012), ενώ σε μικρότερο βαθμό το οργανικό κλάσμα των OMW περιλαμβάνει επίσης οργανικά οξέα, πολυαλκοόλες, λιπίδια, πολυφαινόλες κ.α. (Fiestas Ros de Ursinos and Borja-Padilla, 1996). Τα φαινολικά και υψηλής αντοχής λιγνοκυτταρικά συστατικά που περιέχονται στα μη επεξεργασμένα OMW δίνουν τοξικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες στο απόβλητο και οδηγούν σε χαμηλή μικροβιακή αποδόμηση της οργανικής του ύλης στο έδαφος, παρά τον ευκόλως αποδομούμενο χαρακτήρα της (Pardo et al., 2017).

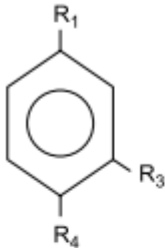
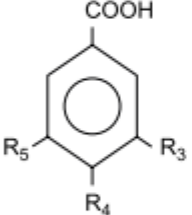
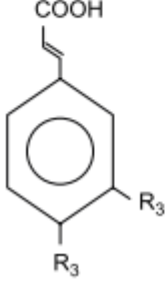
Η ελεγχόμενη προσθήκη OMW στο έδαφος, αυξάνει γενικά τον αριθμό των μικροοργανισμών του (βακτήρια, ζυμομύκητες και μύκητες) και προκαλεί αλλαγή στην υπάρχουσα μικροβιακή κοινότητα. Συγκεκριμένα, τα οργανικά συστατικά με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο προκαλούν ταχεία, αλλά μικρής διάρκειας, αύξηση στον αριθμό των πλειοτροφικών βακτηρίων (ή r-selected ειδών), τα οποία αποτελούν τους πρώτους αποικιστές της νεοεισερχόμενης οργανικής ύλης (Kuzakov and Bol, 2006; Blagodatskaya and Kuzakov, 2008) και αναπτύσσονται ταχύτερα από τους μύκητες, παρά τη συγκριτικά μεγαλύτερη παρεμπόδιση που υφίστανται από τις φαινόλες (Kotsou et al., 2004). Όταν η προσθήκη OMW σταματήσει, εμφανίζεται ταχεία μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας, η οποία υποδεικνύει ταχεία αφομοίωση του εύκολα αποδομήσιμου οργανικού κλάσματος των αποβλήτων (Kotsou et al., 2004). Οι Saviozzi et al. (1990) αναφέρουν επίσης μεταβλητό ρυθμό αποσύνθεσης της οργανικής ύλης των OMW στο έδαφος, ο οποίος χαρακτηρίζεται αρχικά από μια ταχεία φάση αποδόμησης του ευκόλως αποδομήσιμου οργανικού κλάσματος και στη συνέχεια από μια δευτερεύουσα φάση χαμηλότερου ρυθμού, στην οποία αποδομείται το σταθερότερο οργανικό κλάσμα. Αύξηση των μικροβιακών κοινοτήτων στο έδαφος έχει παρατηρηθεί επίσης μέσω της αύξησης της αναπνευστικής δραστηριότητας του εδάφους, η οποία συνδέεται με την αποικοδόμηση και την αφομοίωση οργανικών ενώσεων (Kotsou et al., 2004; Mekki et al., 2006; Di Serio et al., 2008). Επιπλέον, η εφαρμογή OMW έχει δείξει ότι αυξάνει και τη δραστηριότητα των ενζύμων που εμπλέκονται στον κύκλο του άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων της αφυδρογονάσης, της ουρεάσης και της β-γλυκοσιδάσης (Piotrowska et al., 2006).

Η πρόσληψη των οργανικών ουσιών από τις ρίζες των φυτών και η κατανομή τους στο εσωτερικό των φυτών είναι μια ενεργός ή παθητική διεργασία, η οποία εξαρτάται από τις φυσιοχημικές ιδιότητες των ουσιών, τα χαρακτηριστικά του εδάφους και από τα φυτικά είδη και τη φυσιολογία τους, συμπεριλαμβανομένων ιδιοτήτων όπως το λιπιδικό και υδατικό τους περιεχόμενο και του ρυθμού εξατμισοδιαπνοής τους (Gao et al., 2005).

2.3.4.2. Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες είναι μια πολυπληθής κατηγορία οργανικών ενώσεων, στις οποίες ένα ή περισσότερα ιόντα υδροξυλίου βρίσκονται προσαρτημένα σε ένα βενζοϊκό δακτύλιο. Στα OMW έχουν ανιχνευθεί περισσότερα από 50 διαφορετικά φαινολικά συστατικά (Obied et al., 2005), τα οποία περιέχονται στη μορφή μονοκυκλικών και πολυμερικών αρωματικών μορίων (Chatzistathis and Koutsos, 2017), όπως η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη, η κατεχόλη, το καφεϊκό οξύ κ.α., αλλά και υψηλότερου MB συστατικά που προκύπτουν από τον πολυμερισμό των προηγούμενων (Πίνακας 2) (Asses et al., 2009). Μεταξύ των φαινολών των OMW, η υδροξυτυροσόλη αναφέρεται ως το μεγαλύτερο σε περιεκτικότητα συστατικό (El-Abbassi et al., 2017), με ποσοστό έως και 70% επί των μονοκυκλικών φαινολικών συστατικών. Η συγκέντρωση των πολυφαινολών στα OMW κυμαίνεται στο εύρος 0.5-25 g/L (Torrecilla, 2010) και παρότι το ποσοστό τους επί των οργανικών συστατικών των OMW δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλο, η ισχυρή αντιμικροβιακή και φυτοτοξική δράση των OMW αποδίδεται κυρίως στα συστατικά αυτά και ιδιαίτερα στις χαμηλού μοριακού βάρους (MB) πολυφαινόλες (<350 Da), όπως είναι η κατεχόλη και η υδροξυτυροσόλη (Fiorentino et al., 2003). Η αντιμικροβιακή δράση των φαινολικών συστατικών οφείλεται κυρίως στην ικανότητα τους να συνδυάζονται με άλλα οργανικά συστατικά (π.χ. πρωτεΐνες) των κυττάρων και να μεταβάλλουν τη διαπερατότητα των μεμβρανών τους και τους εσωκυτταρικούς μηχανισμούς μεταφοράς (Regni et al., 2017). Επίσης, το σκούρο καφέ χρώμα των OMW αποδίδεται στην παρουσία πολυμερισμένων πολυφαινολών, οι οποίες παρουσιάζουν μια δομή όμοια των λιγνινικών συστατικών (Daâssi et al., 2014).

Πίνακας 2. Κατηγορίες πολυφαινολών στα OMW βάσει της χημικής τους δομής (Torrecilla, 2010).

Tyrosol related	R ₁	R ₃	R ₄	
	Et-OH	H	OH	Tyrosol
	Et-OH	OH	OH	Hydroxytyrosol
	Et-COOH	H	OH	<i>p</i> -Hydroxyphenylacetic
Benzoic acid	R ₃	R ₄	R ₅	
	H	H	H	Benzoic acid
	H	OMe	OMe	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid
	OH	OMe	OMe	Protocatechuic acid
	OMe	OMe	OMe	Vanillic acid
	OMe	OMe	OMe	Veratric acid
	OH	OMe	OMe	Gallic acid
	OMe	OMe	OMe	Syringic acid
Cinnamic acid	R ₃	R ₄		
	H	H		Cinnamic acid
	H	OH		<i>p</i> -Coumaric acid
	OH	OH		Caffeic acid
	OMe	OH	OH	Ferulic acid

Κατά την εφαρμογή OMW στο έδαφος, οι πολυφαινόλες κατακρατούνται από τα κολλοειδή του εδάφους στα ανώτερα εδαφικά στρώματα και δε μετακινούνται βαθύτερα, παρά μόνο σε εδάφη ταχείας αποστράγγισης και σε περίπτωση πολύ βροχερής περιόδου (Regni et al., 2017). Έχει παρατηρηθεί ωστόσο, ότι ακόμα και σε μεγάλες δόσεις αποβλήτου ($320 \text{ m}^3/\text{ha}$), οι πολυφαινόλες παραμένουν προσωρινά στο έδαφος, ενώ η επίδραση τους διαρκεί έως και 3 μήνες μετά την τελευταία εφαρμογή (Saadi et al., 2007; Chartzoulakis et al., 2010). Η απομάκρυνση των διαλυτών πολυφαινολών των OMW από το εδαφικό διάλυμα αναφέρεται ως αποτέλεσμα πολλών διεργασιών, ήτοι μικροβιακής αποδόμησης, πολυμερισμού σε υψηλού MB πολυφαινόλες, ενσωμάτωση στην οργανική ύλη του εδάφους και προσρόφηση στα σωματίδια εδάφους (Kapellakis et al., 2015). Οι φαινολικές ενώσεις αποδομούνται και ανοργανοποιούνται από μικροοργανισμούς τόσο σε εδαφικό όσο και σε υδατικό περιβάλλον, καθώς αποτελούν πηγή ενέργειας και άνθρακα για την πρωτεϊνική σύνθεση (Agostini et al., 2011). Υπάρχει δε μια μεγάλη ποικιλία καθαρών και μεικτών καλλιεργειών που έχουν την ικανότητα να διασπούν αυτά τα συστατικά τόσο σε αερόβιο όσο και αναερόβιο περιβάλλον (McNamara et al., 2008; Agostini et al., 2011). Η αποδόμηση των φαινολών από τους μικροοργανισμούς του εδάφους αποδίδεται σε εξειδικευμένα βακτήρια, ζύμες και υφομύκητες (Di Serio et al., 2008; Aresta et al., 2010). Οι Mechri et al. (2007) έδειξαν ότι τα OMW διεγείρουν δυνητικά τις μυκητιακές κοινότητες του εδάφους (Bodini et al., 2011), το οποίο μπορεί να βοηθήσει στην αποικοδόμηση των φαινολικών και μη φαινολικών αρωματικών ρύπων στα OMW, καθώς οι μύκητες έχουν την ικανότητα να παράγουν τα ένζυμα πολυφαινολική οξειδάση και β- γλυκοζιδάση, τα οποία έχουν σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση των πολυφαινολών και των υδρολυτικών διεργασιών κατά την αποδόμηση της οργανικής ύλης (Federici et al., 2017). Οι Kapellakis et al. (2015) διαπιστώνουν επίσης ταχεία απομάκρυνση των πολυφαινολών από OMW αμέσως μετά την εφαρμογή τους στο έδαφος και συμπεραίνουν ότι στα πλούσια σε άργιλο εδάφη η πρόσρόφηση των φαινολών είναι μεγάλη. Επιπλέον, απομάκρυνση των φαινολών μπορεί να λάβει χώρα και μέσω της διεργασίας της «βιορόφησης», κατά την οποία οι φαινόλες προσροφώνται στην επιφάνεια νεκρής ή ζωντανής βιομάζας (Ahmaruzzaman, 2008). Επίσης, η πρόσληψη των φαινολών από τα φυτά έχει αναφερθεί ότι συμβάλλει σημαντικά στην απομάκρυνση τους από το περιβάλλον (Agostini et al., 2011). Κατά τη διεργασία αυτή οι φαινόλες περνούν παθητικά μέσα στις ρίζες και συσσωρεύονται αργά στον φυτικό ιστό (Korte et al., 2000), ενώ η βέλτιστη πρόσληψη αφορά σε συστατικά με χαμηλό $\log K_{ow}$ στο εύρος 1 με 3.5 (Dietz and Schnoor, 2001) και σε συστατικά με χαμηλό MB (Abbassi et al., 2017).

2.3.4.3. Άζωτο

Τα OMW περιέχουν άζωτο σχεδόν αποκλειστικά σε οργανική μορφή, με ίχνη ανόργανων μορφών (νιτρικά και αμμωνία). Το οργανικό άζωτο είναι κυρίως υδατοδιαλυτό και επομένως άμεσα διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς, ενώ μετά από σύντομο χρόνο, ανοργανοποιείται και είναι διαθέσιμο για πρόσληψη και από τα φυτά (Regni et al., 2017).

Κατά την ανοργανοποίηση του, το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία (NH_3) και αμμώνιο (NH_4^+). Αυτή η διεργασία καλείται αμμωνιοποίηση και γίνεται από ετερότροφα βακτήρια υπό αερόβιες συνθήκες. Το αμμωνιακό άζωτο μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί πάλι σε οργανικό N (ακινητοποίηση) κατά την πρόσληψη του από τους μικροοργανισμούς και τα φυτά, ή μπορεί να μετατραπεί σε νιτρικά (NO_3^-) μέσω της διεργασίας της νιτροποίησης, κατά την οποία οξειδώνεται βιολογικά σε δύο στάδια από αυτότροφα βακτήρια, ήτοι στο πρώτο στάδιο από βακτήρια του γένους *Nitrosomonas* οπότε σχηματίζονται νιτρώδη ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$) και στο δεύτερο από βακτήρια του γένους *Nitrobacter*, όπου λαμβάνει χώρα οξείδωση των νιτρώδων προς νιτρικά ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$). Μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την ανοργανοποίηση των αζωτούχων οργανικών ενώσεων στο έδαφος είναι η αναλογία της περιεκτικότητας άνθρακα-αζώτου του εδάφους (λόγος C/N). Γενικά, όταν $\text{C/N} < 20$, το άζωτο απελευθερώνεται με διάσπαση της οργανικής ουσίας (ανοργανοποίηση), όταν $\text{C/N}=20-30$ το άζωτο ούτε ακινητοποιείται ούτε απελευθερώνεται και όταν $\text{C/N}>30$ λαμβάνει χώρα ακινητοποίηση του εδαφικού αζώτου. Τέλος, απονιτροποίηση είναι η αναγωγή του NO_3^- -N σε ανοξικές συνθήκες από αναερόβια ετερότροφα βακτήρια (απονιτροποιητές) προς N_2 , το οποίο ακολούθως απελευθερώνεται πίσω στην ατμόσφαιρα.

Λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των OMW σε ευκόλως βιοαποδομήσιμα συστατικά και του υψηλού τους λόγου C/N, η προσθήκη αυτών στο έδαφος οδηγεί συχνά σε αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα (Piotrowska et al., 2006), η οποία συνεπάγεται αυξημένη απαίτηση ανόργανου αζώτου και επιλεκτική μικροβιακή ακινητοποίηση του διαθέσιμου αμμωνιακού φορτίου απ' ότι των νιτρικών (Mekki et al., 2009). Αυτό μειώνει σημαντικά τη διαθέσιμη ποσότητα NH_4^+ που θα μπορούσε να μετατραπεί σε NO_3^- μέσω νιτροποίησης στο έδαφος. Ακινητοποίηση του αζώτου από την μικροβιακή κοινότητα κατά την εφαρμογή OMW στο έδαφος, έχει αναφερθεί μεταξύ άλλων και από τους Sierra et al. (2007) και Tsiknia et al. (2014). Επίσης, στην περίπτωση υψηλού ρυθμού διάθεσης OMW στο έδαφος, έχει αναφερθεί ότι ο κύκλος του αζώτου επηρεάζεται, αυξάνοντας τον απονιτροποιητικό πληθυσμό του εδάφους (Mekki et al., 2013; Di Serio et al., 2008) και περιορίζοντας το νιτροποιητικό πληθυσμό, ειδικότερα δε τα αμμωνιοοξειδωτικά βακτήρια (ammonia oxidizing bacteria- AOB), λόγω του αναγωγικού δυναμικού των φαινολικών ενώσεων (Mekki et al., 2006; Di Serio et al., 2008).

Από όλα τα απαραίτητα ανόργανα θρεπτικά συστατικά, το άζωτο απαιτείται στην μεγαλύτερη ποσότητα από τα φυτά και είναι βασικό συστατικό αρκετών σημαντικών ουσιών τους. Είναι επιπλέον απαραίτητο συστατικό για τη σύνθεση της χλωροφύλλης και η έλλειψη του τις περισσότερες φορές οδηγεί τα φυτά σε μειωμένη ανάπτυξη και εμφάνιση χλώρωσης. Το άζωτο προσλαμβάνεται από τα φυτά σε δύο μορφές, ήτοι νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+). Παρότι τα νιτρικά ιόντα φυσιολογικά αποτελούν την πιο άφθονη πηγή ανόργανου αζώτου στο έδαφος, τα φυτά προσλαμβάνουν N και από τις δύο πηγές ταυτόχρονα, χρησιμοποιώντας διαφορετικά συστήματα μεταφοράς (Li et al., 2013). Όταν και οι δύο μορφές είναι διαθέσιμες σε όμοιες ποσότητες, υπάρχει συνήθως προτίμηση για την πρόσληψη NH_4^+ έναντι NO_3^- . Αυτό οφείλεται στη μικρότερη απαίτηση για ενέργεια που θέτει η αφομοίωση των αμμωνιακών (Reid and Hayes, 2003). Το άζωτο μπορεί επίσης να ληφθεί απ' ευθείας και σε ανηγμένες μορφές, όπως τα αμινοξέα, τα πεπτίδια, οι πουρίνες ή η ουρία (Williams and Miller, 2001). Το οργανικό άζωτο μπορεί να είναι σημαντική πηγή αζώτου σε περιβάλλοντα που υπάρχει περιορισμένη διαθεσιμότητα ανόργανου αζώτου (Reid and Hayes, 2003).

2.3.4.4. Φώσφορος

Τα OMW περιέχουν σημαντικές ποσότητες φωσφορικών αλάτων (Aquilanti et al., 2014), όπως φωσφορικά άλατα καλίου, ασβεστίου, σιδήρου, μαγνησίου, νατρίου και χαλκού (Mechri et al., 2011).

Γενικά, ο φώσφορος βρίσκεται στα εδάφη τόσο σε οργανική όσο και σε ανόργανη μορφή, ενώ οι διεργασίες που απαρτίζουν τον κύκλο του φωσφόρου είναι ιδιαίτερος πολύπλοκος και εξαρτώμενος από πολλούς παράγοντες (Damon et al., 2014). Τα φωσφορούχα συστατικά είναι γενικώς δυσδιάλυτα ή αδιάλυτα στο νερό, συνεπώς ο φώσφορος εντοπίζεται κυρίως στη στερεή φάση. Έτσι, παρότι τα περισσότερα είδη εδάφους περιέχουν αξιόλογο απόθεμα φωσφόρου, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό ανόργανου και οργανικού φωσφόρου βρίσκεται σε διαλυμένη μορφή κάθε χρονική στιγμή (<1%) (Bünemann, 2015). Επιπλέον, ο φώσφορος απομακρύνεται ταχέως από το εδαφικό διάλυμα κυρίως μέσω προσρόφησης στο έδαφος και κατακρήμνισης, όπως επίσης και μέσω ακινητοποίησης από τους μικροοργανισμούς (Roberts and Johnston, 2015), ή χάνεται λόγω επιφανειακής απορροής υδάτων (σε σωματιδιακή και διαλυμένη μορφή), έκπλυσης και ροής διαμέσου της εδαφικής μήτρας και των μακροσκοπικών πόρων (Zhu et al., 2018). Επομένως, το καλλιεργήσιμο έδαφος συχνά χρειάζεται να επανατροφοδοτείται με φώσφορο προκειμένου να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις ανάπτυξης των φυτών.

Ο φώσφορος είναι ένα εκ των κύριων θρεπτικών συστατικών των φυτών, του οποίου η έλλειψη επηρεάζει τη γενικότερη υγεία και απόδοση των καλλιεργειών. Αυτό οφείλεται στη συμμετοχή του σε πλείστες χημικές και βιοχημικές διεργασίες, καθώς αποτελεί συστατικό των μορίων που εμπλέκονται στις ζωτικές λειτουργίες της μεταφοράς ενέργειας, του μεταβολισμού, της μεταφοράς μέσω μεμβρανών, της επικοινωνίας των κυττάρων και του σχηματισμού των νουκλεϊκών οξέων (Cabugao et al., 2017). Γενικά, κάτω από τις περισσότερες περιβαλλοντικές συνθήκες, είναι το στοιχείο που περιορίζει την ανάπτυξη των φυτών, λόγω της μειωμένης διαθεσιμότητας του στο περιβάλλον και της μεγάλης ζήτησης του από φυτά και μικροοργανισμούς. Η έλλειψη φωσφόρου στα φυτά χαρακτηρίζεται από έντονο πράσινο χρωματισμό ή κοκκίνισμα των φύλλων, κυρίως λόγω της έλλειψης της χλωροφύλλης.

Οι ρίζες των φυτών προσλαμβάνουν το φώσφορο υπό τη μορφή των αρνητικά φορτισμένων ιόντων H_2PO_4^- και HPO_4^{2-} , μέσω ενεργού πρόσληψης (Lan et al., 2018), εξαντλώντας γρήγορα το εδαφικό διάλυμα, καθώς η αναπλήρωση του διαλυτού φωσφόρου μέσω εκρόφησης ή/και αναδιάλυσης των φωσφορικών αλάτων είναι σχετικά αργή (Bünemann, 2015). Τα φυτά μπορούν να αυξήσουν την πρόσληψη φωσφόρου μέσω της συμβιωτικής σχέσης τους με μυκορρίζα. Συγκεκριμένα, οι Ipsilantis et al. (2009) έδειξαν ότι οι εξωριζικές υφές των θυσανωδών μυκορριζών (Arbuscular Mycorrhizal Fungi-AMF) μπορούν να υδρολύσουν τον οργανικό φώσφορο παράγοντας ένζυμα φωσφατάσης σε εδαφικό περιβάλλον κατόπιν απόθεσης OMW. Επίσης αναφέρεται, ότι μικροοργανισμοί μπορούν να αυξήσουν τη διαθεσιμότητα του φωσφόρου μέσω διάλυσης μη διαθέσιμων φωσφορικών ανιόντων, χαμηλώνοντας το pH ή εκκρίνοντας ανιόντα οργανικών οξέων (Mechri et al., 2015).

Εκτός από τη χρήση του από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς, ο φώσφορος στη μορφή των φωσφορικών συγκρατείται επιπλέον ισχυρά από τα σωματίδια του εδάφους μέσω ηλεκτροστατικών και μη ηλεκτροστατικών μηχανισμών (Sparks, 2003). Οι πιο σημαντικές διεργασίες είναι η προσρόφηση και η χημική κατακρήμνιση με Ca και Fe ή Al, ανάλογα με την τιμή του pH (Vohla et al., 2011; Lan et al., 2018). Η τελευταία διεργασία λαμβάνει χώρα με χαμηλότερο ρυθμό από την προσρόφηση, αλλά είναι εξίσου σημαντική. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του P στους σχηματισμούς αυτούς, δημιουργούνται συσσωματώματα που καθιζάνουν. Η ικανότητα προσρόφησης του εδάφους καθορίζεται κυρίως από τη συγκέντρωση, τον τύπο και την ειδική επιφάνεια των οξειδίων αργιλίου και σιδήρου (Bünemann, 2015) και παρότι πεπερασμένη, παρόλα αυτά αναφέρεται ως αρκετά μεγάλη για την περίπτωση των αμμωδών εδαφών (Achak et al., 2019).

2.4. Φυτοαποκατάσταση BPA σε τεχνητούς υδροβιότοπους

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι θεωρούνται γενικά ως αποδοτικά συστήματα για την επεξεργασία των EDCs (Toro-Vélez et al., 2016), καθώς συνδυάζουν διαφορετικούς μηχανισμούς απομάκρυνσης ρύπων, όπως διήθηση, προσρόφηση, καθίζηση, ανταλλαγή ιόντων, φυτοαποκατάσταση, μικροβιακή αποσύνθεση κ.α. (Lu et al., 2016).

Στα πιλοτικής κλίμακας συστήματα υδροβιότοπων που έχουν μελετηθεί για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, τα οποία περιέχουν BPA μεταξύ άλλων EOCs, ανήκει το σύστημα των Ávila et al. (2010). Το σύστημα αυτό αποτελείται από δύο HSF-CWs, επιφάνειας 0.65 m^2 (έκαστος), οι οποίοι ακολουθούνται σε σειρά από HSF-CW επιφάνειας 1.65 m^2 . Όλοι οι υδροβιότοποι περιλαμβάνουν το είδος *Phragmites australis*. Με συνολικό HRT 3.5 ημερών και συγκέντρωση BPA εισόδου 1.5 mg/L , η απομάκρυνση της BPA αναφέρεται ότι φθάνει σε ποσοστό 70-90% στην έξοδο των δύο μικρών παραλλήλων μονάδων και έως 85-99% στο τέλος της συστοιχίας. Η απομάκρυνση της BPA στο συγκεκριμένο σύστημα αποδίδεται κατά τους συγγραφείς κυρίως σε βιοαποδόμηση και προσρόφηση στην οργανική ύλη του υποστρώματος, ενώ η πρόσληψη από τα φυτά δε θεωρείται σημαντική. Πιλοτικής κλίμακας HSF και VF υδροβιότοπους μελέτησαν επίσης οι Papaevangelou et al. (2016) για την επεξεργασία αστικών λυμάτων τα οποία περιέχουν EDCs. Οι HSF-CWs είχαν εμβαδόν επιφάνειας 2.25 m^2 και περιελάμβαναν μεσαίου μεγέθους χαλίκι, ενώ οι VF-CWs ήταν κυλινδρικοί με εμβαδόν 0.5 m^2 και περιελάμβαναν επιπλέον επιφανειακή στιβάδα άμμου 10 cm . Η μέση απομάκρυνση της BPA ήταν 49.6%, 50.0% και 55.4% στους HSF-CWs που ήταν φυτεμένοι με τα είδη *Phragmites australis*, *Typha latifolia* και στη μη φυτεμένη μονάδα αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά για τους αντίστοιχους VF-CWs ήταν 45.6%, 60% και 59%. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι η απομάκρυνση της BPA ήταν υψηλότερη γενικά στους VF-CWs λόγω των αερόβιων συνθηκών που επικρατούν σε αυτούς, ενώ μεταξύ των HSF-CWs την υψηλότερη απομάκρυνση BPA επέδειξε η μονάδα που δεν περιείχε βλάστηση. Επίσης, μεταξύ όλων των μονάδων που εξετάστηκαν, τη χαμηλότερη απόδοση είχαν οι μονάδες με το είδος *Phragmites australis*.

Όσον αφορά σε συστήματα υδροβιότοπων μεγάλης κλίμακας, οι Yi et al. (2017) αξιολόγησαν την απομάκρυνση EDCs, συμπεριλαμβανομένης της BPA, από στραγγίσματα ΧΥΤΑ σε HSSF-CW (εμβαδού επιφάνειας 5.1 ha), ο οποίος περιλαμβάνει σύστημα προεπεξεργασίας, πέντε υπόγειας ροής κλίνες με *Phragmites australis* (επιφάνειας $38\,000 \text{ m}^2$ και $\text{HRT}=22.75 \text{ d}$) και πέντε μονάδες τελικής

επεξεργασίας (επιφάνειας 13 000 m² και HRT=12 d). Η συγκέντρωση BPA στο απόβλητο ήταν 137-473 977 ng/L και η απομάκρυνση της στο σύστημα αυτό ήταν μεγαλύτερη από 99.9%. Οι Dai et al. (2017) μελέτησαν την ικανότητα ενός τεχνητού υδροβιότοπου τύπου SCW (stacked constructed wetland) που περιλαμβάνει οριζόντιες και κάθετες ροές και ενός βιοφίλτρου (ABF) για την απομάκρυνση φαινολικών EDCs (PEDCs) από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Στους VF-CWs φυτεύθηκαν τα είδη *Canna glauca*, *Thalia dealbata*, *Canna indica*, και *Typha angustifolia*, ενώ στους HF-CWs τα είδη *Cyperus alternifolius*, *Arundo donax*, *Acorus tatarinowii* και *Desmodium styracifolium*. Ο υδροβιότοπος SCW και το βιόφιλτρο παρουσίασαν διαφορετικές αποδόσεις απομάκρυνσης των φαινολικών EDCs (45% και 32% για τη BPA, αντίστοιχα) λόγω των δομικών διαφορών των διεργασιών τους. Ένα υβριδικό σύστημα μεγάλης κλίμακας που αποτελείται από ένα VF-CW επιφάνειας 317 m², έναν HF-CW επιφάνειας 229 m² και έναν FWS-CW επιφάνειας 240 m², συνολικού HRT 7.4 ημερών, μελετήθηκε για την επεξεργασία οικιακών λυμάτων που περιέχουν EOCs από τους Avila et al. (2015). Οι VF-CW και HF-CW ήταν φυτεμένοι με *Phragmites australis* ενώ ο FWS-CW περιείχε μείγμα φυτικών ειδών συμπεριλαμβανομένου του *Juncus spp.* Η συγκέντρωση εισόδου της BPA στο σύστημα ήταν 1.4–5.7 μg/L, ενώ η συγκέντρωση εξόδου ήταν κάτω από το ανιχνεύσιμο όριο.

Με στοχευμένη ένωση την BPA, μελετήθηκε επίσης η λειτουργία υδροβιότοπου HSF επιφάνειας 45 m², ο οποίος περιελάμβανε αλοφυτική βλάστηση και συγκεκριμένα τα είδη *Juncus inflexus* (8 φυτά), *Tamarix parviflora* (5 φυτά), *Limoniastrum monopetalum* (8 φυτά) και *Sarcocornia perennis* (15 φυτά) (Kalogerakis and Christofilopoulos, 2015). Το σύστημα τροφοδοτήθηκε με πρωτογενή επεξεργασμένα αστικά λύματα, μέσης συγκέντρωσης εισροής BPA 0.27 mg/L και είχε HRT 1.8 d. Η BPA απομακρύνθηκε από το σύστημα κατά ποσοστό 97%, ωστόσο συνολικά η απόδοση του CW όσον αφορά την απομάκρυνση COD/BOD₅ δεν ήταν ικανοποιητική και ως εκ τούτου όπως αναφέρεται από τους συγγραφείς, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως τεχνολογία τριτογενούς επεξεργασίας ή σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες. Οι Toro-Vélez et al. (2016), μελέτησαν αντίστοιχα την απομάκρυνση BPA κατά την επεξεργασία αστικών λυμάτων σε σύστημα αποτελούμενο από τρεις HSS-CWs σε παράλληλη λειτουργία, επιφάνειας έκαστου 27 m² και HRT 1.8 d, εκ των οποίων οι δύο ήταν φυτεμένοι με τα είδη *Heliconia psitacorum*, *Phragmites australis* ενώ ο τρίτος δεν περιελάμβανε βλάστηση. Το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA (με συγκέντρωση εισόδου 8.8 μg/L BPA) ήταν περίπου 70-74% στις μονάδες με *Heliconia psitacorum* και *Phragmites australis* ενώ ήταν 62% στη μη φυτεμένη μονάδα. Οι Syranidou et al. (2017b) μελέτησαν την αποδόμηση της BPA σε πιλοτική μονάδα φυτοαποκατάστασης που προσομοιώνει ρηχό υδροφορέα φυτεμένο με *Juncus acutus* και έδειξαν ότι η βακτηριακή ενδοφυτική κοινότητα του *J. acutus* είναι σε θέση να χρησιμοποιεί οργανικούς ρυπαντές, όπως η BPA, ως πηγές άνθρακα, να ανέχεται τα μέταλλα και να διατηρεί χαρακτηριστικά που προάγουν την ανάπτυξη των φυτών.

Α΄ΜΕΡΟΣ:

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην πειραματική μελέτη της παρούσας διατριβής εξετάστηκε η συμπεριφορά και απόδοση τεσσάρων πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης OMW. Στόχος της μελέτης ήταν, αφενός μεν η εξέταση της καταλληλότητας των φυτικών ειδών που επιλεχθηκαν για τη συγκεκριμένη τεχνολογία (*Juncus acutus* L., *Tamarix parviflora* DC., *Punica granatum* L. και *Myrtus communis* L.), αφετέρου δε η παρακολούθηση της δυναμικής συμπεριφοράς των μονάδων και η εκτίμηση της απόδοσης τους.

3.1. Περιγραφή πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης

3.1.1. Επιλογή των υπό εξέταση φυτών

Η σωστή επιλογή του φυτικού είδους κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος φυτοαποκατάστασης, είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την επιτυχία της μεθόδου, καθώς αυτός καθορίζει τη συνολική απόδοση του συστήματος (Gerhardt et al., 2017). Παράγοντες που λαμβάνονται συνήθως υπ' όψιν για την επιλογή αυτή, είναι το είδος της φυτοτεχνολογίας, η φύση του ρυπαντή, η έκταση στην οποία φθάνει η ρύπανση και οι κλιματικές και εδαφικές συνθήκες στη ρυπασμένη τοποθεσία. Μεταξύ των υποψηφίων φυτικών ειδών προς εφαρμογή, τα είδη τοπικής ή εγχώριας βλάστησης είναι εκείνα που προτιμώνται, καθώς αναμένεται να έχουν καλύτερη προσαρμογή στις εδαφικές και κλιματικές συνθήκες του υπο εξυγίανση πεδίου (US EPA, 2000).

Τα γενικά κριτήρια για την επιλογή των φυτών στην παρούσα μελέτη ήταν, αφενός μεν τα φυτά να είναι αντιπροσωπευτικά της μεσογειακής χλωρίδας ώστε να ευνοείται η ανάπτυξη τους στο μεσογειακό χώρο, αφετέρου δε να είναι ανθεκτικά σε περιβάλλον με υψηλό οργανικό φορτίο και χαμηλό pH όπως αυτό των OMW, να έχουν αυξημένες ανάγκες σε νερό ώστε να δύνανται να ανταποκριθούν σε επεξεργασία μεγάλων όγκων αποβλήτου και τέλος να είναι ευπροσάρμοστα σε μεγάλο εύρος συνθηκών. Εκτός των παραπάνω χαρακτηριστικών, λόγω της υψηλής αλατότητας των OMW, κρίθηκε σημαντικό τα φυτά να είναι επιπλέον ανθεκτικά σε συνθήκες υψηλής αλατότητας. Το στρες των φυτών λόγω της αλατότητας του περιβάλλοντος επηρεάζει διάφορες φυσιολογικές και βιοχημικές διεργασίες των φυτών, συμπεριλαμβανομένων της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής, της πρωτεϊνικής σύνθεσης και του μεταβολισμού των λιπιδίων (Stepien and Johnson, 2009). Επίσης, στο πλαίσιο της διεύρυνσης του χαρακτήρα κυκλικής οικονομίας της μελετούμενης τεχνολογίας, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν και είδη φυτών με προϊόντα υψηλής οικονομικής αξίας (καρποί, έλαια, αντιοξειδωτικές ουσίες).

Βάσει των προηγούμενων κριτηρίων, επιλέχθηκαν προς εξέταση τέσσερα ενδημικά φυτικά είδη, τα οποία εκτείνονται ωστόσο γεωγραφικά σε μεγάλο εύρος: *Juncus acutus* (βούρλο), *Tamarix parviflora* (αλμυρίκι), *Punica granatum* (ροδιά) και *Myrtus communis* (μυρτιά).

Η επιλογή των *J. acutus* και *T. parviflora* βασίστηκε κυρίως στον αλοφυτικό τους χαρακτήρα. Τα αλόφυτα, ήτοι τα φυτά που έχουν αναπτύξει μηχανισμούς ανθεκτικότητας στην αλατότητα, έχουν αναφερθεί ως κατάλληλα φυτά για την τεχνολογία της φυτοαποκατάστασης και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε CWs (Wiessner et al., 2006). Σε σύγκριση με τα γλυκόφυτα, τα αλόφυτα μπορούν να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανοχή τόσο σε οργανικά ξενοβιοτικά (Shiri et al., 2015) όσο και σε μέταλλα (Amari et al., 2017). Τα φυτικά είδη *J. acutus* και *T. parviflora* είναι γνωστοί εκπρόσωποι της κατηγορίας των αλόφυτων και έχουν επιπλέον εξεταστεί στο παρελθόν σε εφαρμογές φυτοαποκατάστασης (Manousaki et al., 2008; Christofilopoulos et al., 2016; Syranidou et al., 2017a). Έχει υποστηριχθεί δε, ότι μέσω των μηχανισμών που διαθέτουν απέναντι στην αλατότητα δύνανται να ανταπεξέλθουν σε ένα εύρος αβιοτικών καταπονήσεων όπως ξηρασία, υψηλή θερμοκρασία και ρύπους, όπως μέταλλα και οργανικά (Manousaki and Kalogerakis, 2011). Συγκεκριμένα, το βούρλο, *J. acutus*, έχει μελετηθεί στο πλαίσιο της φυτοαποκατάστασης βαρέων μετάλλων και αναδόμενων οργανικών ρύπων (EOCs) (Dimitroula et al., 2015; Christofilopoulos et al., 2016; Syranidou et al., 2017b), ως υδροχαρές αλόφυτο με ταχεία ανάπτυξη και ανθεκτικότητα. Επίσης, τα ενδοφυτικά του βακτήρια έχουν βρεθεί ότι έχουν ενεργό ρόλο στην προσαρμογή και ανθεκτικότητα του έναντι των ρύπων αυτών (Syranidou et al., 2017b). Το δε κρητικό αλμυρίκι, *T. parviflora*, εκτός του αλοφυτικού του χαρακτήρα, έχει αναφερθεί ότι είναι πιθανόν να αποτελεί το φθηνότερο τύπο δέντρου προς χρήση σε εφαρμογές φυτοαποκατάστασης (Manousaki et al., 2008). Παράλληλα, το εκτεταμένο ριζικό του σύστημα δίνει τη δυνατότητα χρήσης του για αποκατάσταση ρυπασμένων υπογείων υδάτων, ενώ η

πολύ μεγάλη ικανότητα άντλησης νερού και η δυνατότητα ανάπτυξής του σε φτωχά εδάφη, χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις και φροντίδα, είναι στοιχεία τα οποία ενισχύουν την επιλογή του για εφαρμογές φυτοαποκατάστασης (Krämer, 2005).

Τα είδη *P. granatum* και *M. communis* επιλέχθηκαν στο πλαίσιο της χρήσης φυτών με προϊόντα υψηλής οικονομικής αξίας, για την ενίσχυση του χαρακτήρα κυκλικής οικονομίας της μελετούμενης τεχνολογίας. Τα φυτά αυτά δεν έχουν -κατά την έως τώρα πληροφόρηση μας- χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές φυτοαποκατάστασης, ωστόσο επιλέχθηκαν προς μελέτη διότι, εκτός του ότι είναι μεσογειακά είδη, απαιτούν σημαντικές ποσότητες νερού και φέρονται ως μετρίως ανθεκτικά στην αλατότητα. Οι δε καρποί τους έχουν σημαντική οικονομική αξία, διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση και πλείστες εφαρμογές στη φαρμακευτική, την κοσμετολογία και τη βιομηχανία τροφίμων (Sirca et al., 2008; Kalaycıoğlu and Erim, 2017). Η ροδιά (*P. granatum*), ευδοκίμει σε διάφορους τύπους εδαφών, αποδίδει όμως καλά και σε πλούσια, βαθιά και γόνιμα εδάφη. Επίσης, παρότι έχει την ικανότητα να αναπτύσσεται καλά σε εδάφη με ελαφρά αλατότητα, θεωρείται φυτό σχετικά ανθεκτικό στην αλατότητα, λόγω της ικανότητας του ριζικού της συστήματος να αποφεύγει την πρόσληψη των αλάτων του εδάφους (Sun et al., 2018; Liu et al., 2020). Επιπρόσθετα, πρόκειται για ένα είδος που μπορεί να προσαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών ύδατος (Teixeira da Silva, 2013; Ayars et al., 2017). Η μυρτιά, (*M. communis*), επιλέχθηκε ως είδος που δεν έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις σε έδαφος με την προϋπόθεση της καλής άρδευσης. Αντέχει επίσης στην παραθαλάσσια φύτευση, προσαρμόζεται καλώς σε συνθήκες αβιοτικής καταπόνησης και παρουσιάζει ανθεκτικότητα στην αλατότητα (Acosta-Motos et al., 2015) και την ξηρασία (Sirca et al., 2008).

3.1.1.1. *Juncus acutus* L. (Οικογένεια: *Juncaceae*)

Το φυτό *Juncus acutus* L. (κοινή ονομασία: βούρλο) είναι ένα ποώδες, αειθαλές, πολυετές, υδρόφιλο φυτό, με κυλινδρικό βλαστό και μακρόστενους μίσχους, συνήθως κυλινδρικούς, με αιχμηρό άκρο (εικ. 5). Το είδος είναι ερμαφρόδιτο (έχει αρσενικά και θηλυκά όργανα) και επικονιάζεται με τον άνεμο.



Εικόνα 5. Φυτά του είδους *J. acutus*.

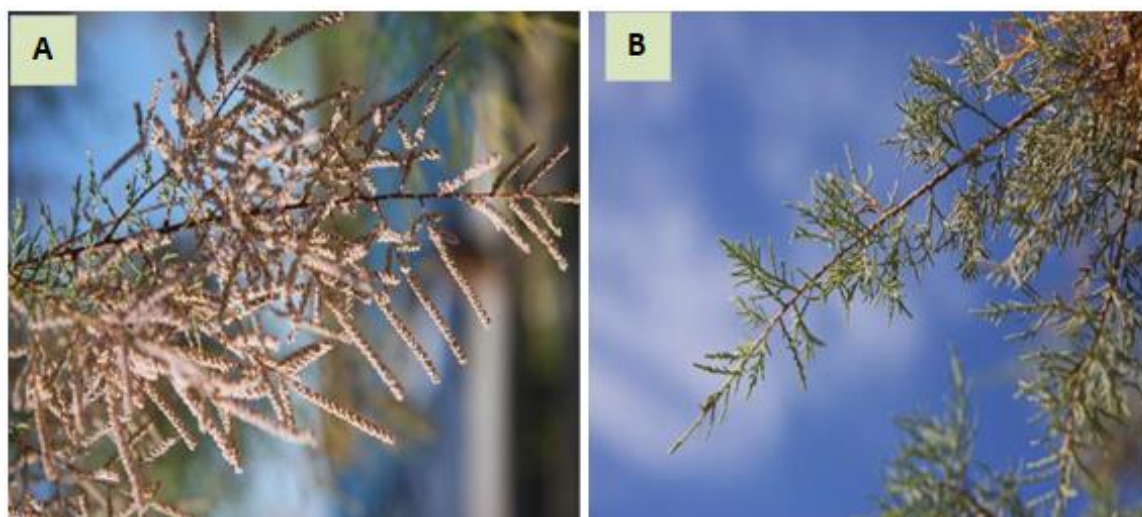
Στην πλειοψηφία τους τα φυτά του γένους *Juncus* είναι αυτόχθονα μονοκοτυλήδονα και αναπτύσσονται σε υδροτόπους, έχοντας την ικανότητα να αποικίζουν σε διαφορετικά υποστρώματα (Syranidou et al., 2017a). Συγκεκριμένα το φυτό *J. acutus*, αναπτύσσεται σε εδάφη μόνιμα υγρά, πλούσια σε χλωριούχα άλατα (κυρίως NaCl) και ανθρακικά άλατα. Είναι ικανό να φθάσει σε ύψος δύο μέτρων, έχει βραχύ και ισχυρό ρίζωμα, συμπαγή ανθοφορία και μακρύ δριμύ βραχίονα (Boscaiu et al., 2011). Ως φυτό διακρίνεται για την ανθεκτικότητά του στις περιβαλλοντικές πιέσεις όπως αλατότητα, ξηρασία, υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες και μπορεί να αναπτυχθεί σε ρυπασμένες περιοχές (Syranidou et al., 2017a). Βαση αυτών των χαρακτηριστικών του, τυγχάνει εκτεταμένης ερευνητικής μελέτης για εφαρμογές αποκατάστασης του περιβάλλοντος.

3.1.1.2. *Tamarix parviflora* DC. (Οικογένεια: *Tamaricaceae*)

Το *Tamarix parviflora* ή Ταμαρίς η μικρανθής, είναι ένα είδος αλμυρικού γνωστό με την κοινή ονομασία κρητικό αλμυρίκι. Πρόκειται για φυλλοβόλο, αλοφυτικό θάμνο ή μικρό δέντρο που δεν ξεπερνά τα 3 m σε ύψος (εικ. 6). Απαντάται σε όλη την Βαλκανική χερσόνησο και στο Αιγαίο, ενώ έχει ευρέως καλλιεργηθεί ως καλλωπιστικό στην κεντρική και νότια Ευρώπη και πιθανόν έχει εγκλιματιστεί. Ανθίζει από Απρίλιο έως Ιούνιο και αναπτύσσει λευκορόδινα άνθη (εικ. 7Α) σε βοτρυοειδείς ταξιανθίες μήκους 1 έως 4 cm στους βλαστούς του προηγούμενου έτους. (Turland et al., 1993; Blamey and Grey-Wilson, 1998).



Εικόνα 6. Φυτά του είδους *T. parviflora*.



Εικόνα 7. (Α) Άνθη και (Β) φύλλα φυτού του είδους *T. parviflora*.

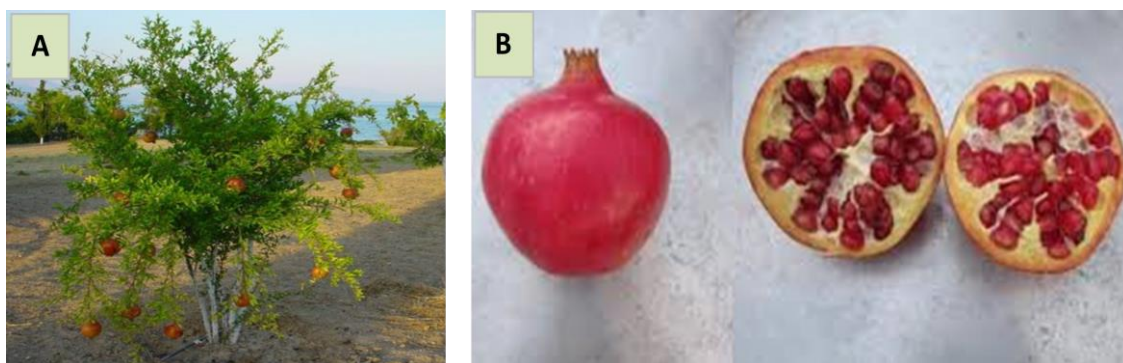
Φύεται συνήθως σε όχθες ρυακιών, ρεμάτων και ποταμών, σε όρια δρόμων, σε αμμώδη υφάλμυρα ή και πολύ αλμυρά εδάφη κοντά στην θάλασσα, αλλά συναντάται και σε μεγαλύτερα υψόμετρα, μέχρι τα 800 m. Αναπτύσσεται σε ηλιόλουστο, ξηρό ή μέτρια υγρό έδαφος και δε χρειάζεται συγκεκριμένο pH ή πολύ εύφορο έδαφος. Έχει σχετικά γρήγορη ανάπτυξη, δυνατό ριζικό σύστημα και οι ρίζες του διακλαδώνονται φτάνοντας σε μεγάλο βάθος. Το αρμυρίκι εκμεταλλεύεται επίσης τους φυσικούς υδάτινους πόρους και εξαπλώνεται απεριόριστα και μάλιστα σε βάρος άλλων φυσικών σχηματισμών, αντικαθιστώντας άλλη ενδημική παρόχθια βλάστηση (Cleverly et al., 1997).

Τα αρμυρίκια είναι είδη ανθεκτικά στην αλατότητα του εδάφους. Ο μηχανισμός της ανθεκτικότητας τους στην εδαφική αλατότητα σχετίζεται με την παρουσία εξειδικευμένων αλατωδών αδένων, μέσω των οποίων εκκρίνουν τα άλατα στην επιφάνεια των φύλλων (Hagemeyer and Waisel, 1988; Storey and Thomson, 1994). Με τον τρόπο είναι σε θέση να περιορίσουν τον ανταγωνισμό με

άλλα φυτικά είδη, λόγω του ότι με την πρόσληψη των αλάτων από τα βαθύτερα υπόγεια ύδατα και την απελευθέρωση τους από τα φύλλα, διαμορφώνουν μια κρούστα αλάτων στην επιφάνεια του εδάφους η οποία είναι καταστρεπτική, τουλάχιστον προσωρινά, για άλλα φυτικά είδη. Είναι δε ιδιαίτερα ικανά στη ρύθμιση των στομάτων των φύλλων τους, της φωτοσύνθεσης και στην μείωση της απώλειας υγρασίας κάτω από ξηρές συνθήκες, διατηρώντας σχετικά υψηλό ρυθμό διαπνοής και κατώτερα όρια απώλειας σπαργής από άλλα παρόχθια είδη (Brotherson and Field, 1987).

3.1.1.3 *Punica granatum* L. (Οικογένεια: *Punicaceae*)

Η ροδιά, με την επιστημονική ονομασία *Punica granatum* L., είναι ένα από τα αρχαιότερα είδη δέντρων με βρώσιμους καρπούς (εικ. 8Α). Έχει καταγωγή από την κεντρική Ασία, αλλά εκτείνεται γεωγραφικά σε μεγάλο εύρος, χαρακτηριστικό της προσαρμογής της σε αντίστοιχα μεγάλο εύρος κλιματικών συνθηκών (Teixeira da Silva et al., 2013). Είναι φυτό μακρόβιο, καθώς ζει μέχρι και 200 χρόνια, ενώ αναπτύσσεται σε θάμνο ή μικρό δέντρο με ύψος περίπου 5-10 m. Ο μίσχος της είναι μαλακός, με σκούρο γκρί φλοιό και ακανθώδη κλαδιά. Τα φύλλα της είναι μικρά και λογχοειδή. Τα δε άνθη βρίσκονται στην άκρη μικρής βλάστησης (ένα ή πολλά μαζί, συνήθως μέχρι 5). Ο καρπός της είναι ράγα με πολλά καρπίδια που περικλείουν τους σπόρους (Teixeira da Silva et al., 2013).



Εικόνα 8. (Α) Φυτό και (Β) καρπός του είδους *P. granatum* L. (ποικιλία Ερμιόνης).

Η ανθοφορία της ξεκινά στα τέλη Απριλίου-αρχές Μαΐου και διαρκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ευδοκιμεί σε θερμές περιοχές, με εύκρατο και υποτροπικό κλίμα και οι υψηλές θερμοκρασίες το καλοκαίρι ευνοούν την καλή γεύση, τον καλό χρωματισμό και την ωρίμανση των καρπών. Επίσης παρουσιάζει γενικά υψηλές ανάγκες σε νερό. Το πότισμα βελτιώνει την ποιότητα των καρπών της και διατηρεί σταθερή την παραγωγικότητα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η εφαρμογή νερού σε φυτείες ροδιάς στο Ισραήλ ανέρχεται σε 5 000-6 000 m³/ha (Holland et al., 2009). Παρόλα αυτά, θεωρείται ως είδος ανθεκτικό στην έλλειψη νερού, το οποίο μπορεί να προσαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών ύδατος (Rodríguez et al., 2012).

Η ροδιά ευδοκιμεί γενικά σε διάφορους τύπους εδαφών, ωστόσο τα καλύτερα εδάφη για την καλλιέργεια της θεωρούνται τα γόνιμα, πλούσια σε χουμικά συστατικά, βαθιά, μέτριας πυκνότητας και καλής αποστράγγισης εδάφη, κυρίως διότι στα εδάφη αυτά παράγονται καλύτερης ποιότητας καρποί (Teixeira da Silva et al., 2013). Έχει ελάχιστους και μικρής σημασίας εχθρούς και η συγκομιδή των καρπών ξεκινάει ουσιαστικά μετά το 3^ο έτος. Επίσης, θεωρείται ως φυτό ανθεκτικό στην αλατότητα (Rao and Khandelwal, 2001), λόγω της ικανότητας του ριζικού του συστήματος για συσσώρευση των τοξικών αλάτων στο έδαφος, αποτρέποντας τη μεταφορά τους στα όργανα που βρίσκονται πάνω από αυτό (Marathe et al., 2009).

Η ροδιά είναι ένα οικονομικά σημαντικό είδος φυτού, της οποίας οι καρποί έχουν χρησιμοποιηθεί διαχρονικά όχι μόνο ως φρούτο αλλά και ως φυτικό βάλσαμο (Chandra et al., 2010). Το ρόδι θεωρείται υπερτροφική και έχει κερδίσει μεγάλη φήμη τα τελευταία χρόνια ως πλούσια πηγή αντιοξειδωτικών (Kalaycioğlu and Erim, 2017). Ειδικότερα, τα εκχυλίσματα από το φλοιό του ροδιού χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων καθώς αποτελούν σημαντική πηγή φαινολικών

ενώσεων, φλαβονοειδών και ταννινών (Li et al., 2006; Goula and Lazarides, 2015). Χρησιμοποιείται επίσης στην ιατρική και τη φαρμακευτική έχοντας αντιοξειδωτικές, αντι-ιικές, αντινεοπλασματικές, αντικαρκινικές, αντιβακτηριακές, αντιδιαβητικές, αντιδιαρροϊκές, αγγειακές και πεπτικές προστατευτικές ιδιότητες (Rahimi et al., 2012).

Οι πλέον πρόσφατες μελέτες σχετικά με την ιατρική χρήση εκχυλίσμάτων από μέρη του φυτού της ροδιάς αφορούν στην ικανότητα του εκχυλίσματος των φύλλων της για την ενίσχυση της ανάπτυξης της ανθρώπινης τρίχας (Bhinge et al., 2021), ή τη χρήση του εκχυλίσματος της φλούδας του ροδιού για τη μη χειρουργική θεραπεία της ουλίτιδας (Eltay et al., 2021) και τη σύνθεση βιογενικών νανοσωματιδίων αργύρου με αντικαρκινική δράση (Khan et al., 2021). Επιπλέον, το εκχύλισμα του φλοιού και των σπόρων της ροδιάς έχει χρησιμοποιηθεί για το σχηματισμό νανοσωματιδίων σε διάφορες βιοιατρικές εφαρμογές (Mohamady et al., 2021). Μεταξύ άλλων, η ροδιά έχει μελετηθεί και για την εφαρμογή της στην επεξεργασία οργανικών βαφών μέσω της χρήσης νανοσωματιδίων που έχουν συντεθεί από βιομόρια από τα εκχυλίσματα των σπορίων (Ahmed et al., 2021) ή του φλοιού της (Iranfar et al., 2021) ή για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση εκχυλίσματος των φύλλων για την προσρόφησης γλυφosatής από το νερό (Diel et al., 2021).

Η καλλιέργεια της ροδιάς στην Ελλάδα αναφέρεται από τα αρχαία χρόνια, με σημαντικότερα κέντρα την Αργολίδα (Ερμιόνη), την Κρήτη, τα νησιά του Β. Αιγαίου, τη Μαγνησία, τη Δράμα, τη Βέροια και την Πέλλα. Γενικά, η ροδιά αποτελεί ελλειμματικό προϊόν τόσο στην ελληνική όσο και στη διεθνή αγορά (Τζουραμάνη κ.α., 2008). Παρατηρείται δε αυξητική τάση στην καλλιέργεια της, στο πλαίσιο του αυξημένου ενδιαφέροντος από τη διεθνή βιομηχανία για χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών σε τρόφιμα, καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα προς αντικατάσταση των συνθετικών αντιοξειδωτικών, τα οποία έχει αναφερθεί ότι έχουν καρκινογόνο δράση (Sasaki et al., 2002). Η ποικιλία Ερμιόνη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι μεσοπρώιμη με γλυκιά γεύση και φέρει καρπίδια μεγάλου μεγέθους με υψηλή περιεκτικότητα χυμού.

3.1.1.4. *Myrtus communis* L. (Οικογένεια: *Myrtaceae*)

Η μυρτιά, με την επιστημονική ονομασία *Myrtus communis* L., είναι αειθαλής, σκληρόφυλλος, μακρόβιος, αρωματικός θάμνος με ζωνρή βλάστηση (εικ. 9), τυπικός της μεσογειακής χλωρίδας. Η μυρτιά έχει την καταγωγή της στις περιοχές της νότιας Ευρώπης, της βόρειας Αφρικής και της δυτικής Ασίας (Sumbul et al., 2011). Στην Ελλάδα συναντάται ο Μύρτος ο κοινός (*Myrtus communis*), ως το μοναδικό από τα 3 500 περίπου είδη της οικογένειας *Myrtaceae* που αυτοφύεται στις παραμεσόγειες περιοχές.



Εικόνα 9. (Α) Φυτό, (Β) άνθη και (Γ) καρποί του είδους *M. communis* L.

Ως φυτό, φθάνει τα 1.8-2.4 m σε ύψος. Από τη βάση του εκπύσσονται ίσια, ελαστικά κλαδιά που αρχικά έχουν όρθια ανάπτυξη αλλά όσο το φυτό μεγαλώνει διακλαδίζονται προς τα πλάγια, δίνοντας στο θάμνο τελικώς σχεδόν στρογγυλό σχήμα. Διαθέτει απλά, μικρά, γυαλιστερά, λογχειδή, επαλλάσσοντα φύλλα βαθύ πράσινου χρώματος, στα οποία παρατηρούνται μεγάλοι σχιζολυσισγενείς αδένες, οι οποίοι περιέχουν αιθέριο έλαιο με χαρακτηριστική ευχάριστη οσμή. Τα φύλλα χρησιμοποιούνται για θεραπευτικούς σκοπούς και συλλέγονται όλες τις εποχές (Sumbul et al., 2011).

Ως φυτό, δεν έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις σε έδαφος και αναπτύσσεται καλά στα περισσότερα εδάφη με την προϋπόθεση της καλής άρδευσης. Προτιμά τα ηλιόλουστα ή ημισκιερά σημεία και είναι ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, προσαρμόζεται καλώς σε συνθήκες αβιοτικής καταπόνησης, παρότι μπορεί να επηρεαστεί από στρες ξηρασίας σχετιζόμενο με την υψηλή ηλιακή ακτινοβολία (Navarro et al., 2009). Επίσης, τα φυτά της μυρτιάς παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στην αλατότητα μέσω μιας σειράς προσαρμοστικών μηχανισμών που περιλαμβάνουν ελεγχόμενη ιοντική ομοιόσταση, αύξηση του λόγου ρίζας/υπέργειου ιστού και μείωση του υδατικού δυναμικού και της αγωγιμότητας των στομάτων με στόχο τον περιορισμό της απώλειας νερού (Acosta-Motos et al., 2015).

Η μυρτιά ανθίζει από τον Ιούλιο μέχρι τον Αύγουστο. Τα άνθη της είναι λευκά, μονήρη και μασχαλιαία. Ο καρπός της είναι μελανή ή κυανομέλανη ράγα μικρού μεγέθους και έχει μακρά ιστορία στην εφαρμογή του στην αρωματοποιία, τη βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών και φαρμάκων, ενώ χρησιμοποιείται ευρέως και στη βιομηχανική παραγωγή ηδύποτων (Wannes and Marzouk, 2016). Επιπλέον, από τα φύλλα, τα κλαδιά και τα άνθη της μυρτιάς παράγεται αιθέριο έλαιο, το μυρτέλαιο, το οποίο έχει εξαιρετικό άρωμα και χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία, τη φαρμακευτική και την παρασκευή καλλυντικών (Wannes and Marzouk, 2016). Επίσης η μυρτιά καλλιεργείται ιδιαίτερα σε κήπους ως διακοσμητικό φυτό αλλά και σε προγράμματα αναδάσωσης και εξωραϊσμού σε ξηρά και υποβαθμισμένα εδάφη (Acosta-Motos et al., 2015).

Έως σήμερα, οι περισσότερες μελέτες αφορούν στην εξαγωγή αιθέριων ελαίων (Alipour et al., 2014; Kordali et al., 2016; Petretto et al., 2016) και την εκμετάλλευση της αντιοξειδωτικής δράσης των μύρτων (Bozorg et al., 2014). Προσφάτως, η μυρτιά μελετήθηκε ως προς την ιατρική χρήση του εκχυλίσματος των φύλλων της για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιούμενα ως αποτελεσματικές αντικαρκινικές κυτταρικές σειρές (Abuderman et al., 2019) και για την πρόληψη από την ασθένεια Alzheimer (Ebrahimi et al., 2020). Το αιθέριο έλαιο της μυρτιάς έχει επίσης μελετηθεί ως πιθανό συστατικό για την ανακούφιση ασθενών με αναπνευστικές ασθένειες (Prall et al., 2020) και η γέλη από τα μύρτα για τη διαχείριση του έλκους του διαβητικού ποδιού (Khodaie et al., 2021). Τα προϊόντα της μυρτιάς έχουν επίσης μελετηθεί για την παραγωγή αντιμικροβιακών νανογαλακτωμάτων για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων (Falleh et al., 2021) και για την παραγωγή νανοσωματιδίων με χρήση στην επεξεργασία αποβλήτων από τη βιομηχανία βαφών (Jan et al., 2021).

3.1.2. Σχεδιασμός και κατασκευή πιλοτικών μονάδων

Οι πιλοτικές μονάδες φυτοαποκατάστασης που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης βρίσκονται εγκατεστημένες στο χώρο της πολυτεχνειούπολης του Πολυτεχνείου Κρήτης (35°32'00.40" N 24°04'12.50" E), σε περιβαλλοντικές συνθήκες εξωτερικού χώρου. Οι μονάδες με τα φυτά *J. acutus* και *T. parviflora* προφυλάσσονται επιπλέον από τη βροχόπτωση μέσω στεγάστρου. Για την κατασκευή των μονάδων χρησιμοποιήθηκαν δεξαμενές πολυαιθυλενίου (Intermediate Bulk Containers-IBC) χωρητικότητας 1 m³, κυβικού σχήματος, από τις οποίες αφαιρέθηκε η άνω πλευρά, ενώ το εξωτερικό μεταλλικό τους πλαίσιο διατηρήθηκε για μεγαλύτερη αντοχή.

Η διαμόρφωση των μονάδων έγινε με χρήση αμμοαργιλοπηλώδους και αμμώδους εδάφους για τις μονάδες με τα φυτά *T. parviflora* και *J. acutus* αντίστοιχα, βάσει των εδαφικών αναγκών του εκάστοτε φυτού. Αντίστοιχα, για τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* το έδαφος που επιλέχθηκε ήταν λεπτή άμμος. Η μονάδα με τα φυτά *J. acutus* περιείχε, ήδη κατά την έναρξη των πειραμάτων φυτοαποκατάστασης OMW, δύο στελέχη του φυτού σε προχωρημένη ανάπτυξη. Η μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* φυτεύθηκε με 3 φυτά μεσαίου μεγέθους σε τριγωνική διάταξη, καθώς η ανάπτυξη του εν λόγω είδους είναι σχετικά αργή, ενώ σε κάθε μια από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* φυτεύθηκαν 2 στελέχη μεσαίου μεγέθους σε διαγώνιο διάταξη. Μετά τη φύτευση ακολούθησε περίοδος προσαρμογής των φυτών στο εδαφικό περιβάλλον κάθε μονάδας, κατά την οποία τα φυτά ποτίζονταν με νερό βρύσης προκειμένου να αναπτύξουν το ριζικό τους σύστημα. Παρακάτω δίνονται αναλυτικές λεπτομέρειες σχετικά με την κατασκευή των τεσσάρων πιλοτικών μονάδων.

3.1.2.1. Μονάδα φυτών *J. acutus*

Η μονάδα με τα φυτά *J. acutus* κατασκευάστηκε στο πλαίσιο προγενέστερης ερευνητικής μελέτης για τη φυτοαποκατάσταση BPA (Christofilopoulos, 2017). Στον πυθμένα της μονάδας περιλαμβάνεται στιβάδα ύψους 17 cm, πληρωμένη με χαλίκι μέσης διαμέτρου 1.8 cm, η οποία καταλαμβάνει 14.7% του συνολικού όγκου της μονάδας και εξυπηρετεί ως υπόστρωμα για τη συγκράτηση του ανώτερου εδαφικού στρώματος.



Εικόνα 10. (Α) Σχήμα και (Β) φωτογραφία της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά *J. acutus*.

Το εδαφικό στρώμα της μονάδας φθάνει μέχρι την επιφάνεια της κυβικής δεξαμενής καταλαμβάνοντας τον υπόλοιπο όγκο της (εικ. 10). Το εδαφικό μείγμα της μονάδας είχε συλλεχθεί από αγροτεμάχιο της περιοχής Ακρωτηρίου Χανίων και είχε αναμιχθεί με άμμο θαλάσσης (προπλυμένης), προκειμένου να αυξηθεί η διαπερατότητα του εδαφικού στρώματος και η ταχύτητα διήθησης του αποβλήτου. Το έδαφος της μονάδας χαρακτηρίστηκε κατά USDA ως ομοιόμορφη άμμος (sand) και από την ανάλυση εδάφους προέκυψε ως αλκαλικό, με μέτρια προς καλή αντοχή σε διάτμηση, πολύ χαμηλή έως μέτρια συμπίεστικότητα και μέτρια κατεργασιμότητα. Επιπλέον χαρακτηριστικά δίνονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά *J. acutus* (Christofilopoulos, 2017).

Παράμετρος	Τιμή
Οργανική ουσία (%)	0.50
Ολικό CaCO ₃ (%)	18.1
pH	8.68
Άμμος (%)	88.6
Ιλύς (%)	6.00
Άργιλλος (%)	5.40
Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (me/100g)	4.49
NO ₃ -N	4.90
P	8.00
K	34.4
Mg	210.0
Mn	7.99
Zn	1.17
Cu	1.94
B	0.31

Η μονάδα περιλαμβάνει 2 φυτά *J. acutus*, τα οποία είχαν περισυλλεχθεί από τον κόλπο της Σούδας Χανίων. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, η μονάδα τροποποιήθηκε με προσθήκη εξωτερικού δοχείου χωρητικότητας 100 L (σε σημείο χαμηλότερο της στάθμης του εδάφους), για τη συλλογή του αποβλήτου μέσω φυσικής ροής από τον πυθμένα και με τοποθέτηση συστήματος άρδευσης στην επιφάνεια της (εικ. 10).

3.1.2.2. Μονάδα φυτών *T. parviflora*

Η μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* είχε κατασκευαστεί επίσης στο πλαίσιο προγενέστερης ερευνητικής μελέτης (Χριστοφιλόπουλος, 2012), λειτουργώντας ως μονάδα-μάρτυρας (χωρίς παρουσία φυτών) σε πείραμα φυτοαποκατάστασης BPA, κατά το οποίο δεχόταν μόνο νερό βρύσης.



Εικόνα 11. (Α) Σχήμα και (Β) φωτογραφία της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά *T. parviflora*.

Στον πυθμένα της μονάδας περιλαμβάνεται στιβάδα ύψους 15 cm, πληρωμένη με χαλίκι μέσης διαμέτρου 1.8 cm, η οποία καταλαμβάνει 20% του συνολικού όγκου της μονάδας (εικ. 11). Το εδαφικό στρώμα της μονάδας εκτιμάται ότι έχει μάζα 832 kg, βάσει της πειραματικά προσδιορισθείσας πυκνότητας του εδάφους (1.04 g/mL) και του όγκου που αυτό καταλαμβάνει (800 L). Το έδαφος της μονάδας είχε χαρακτηριστεί ως αμμοαργιλλοπηλώδες (Sandy Clay Loam) κατά USDA, με χαμηλή οργανική ουσία, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και περιεκτικότητα σε κολλοειδείς επιφάνειες (Πίνακας 4). Είχε δε κριθεί κατάλληλο για την ανάπτυξη των *T. parviflora*, καθώς τα περισσότερα αλόφυτα και ειδικά τα αρμυρίκια αναπτύσσονται καλά σε πτωχά αμμώδη εδάφη, ενώ μπορεί να έχουν προβλήματα αερισμού στις ρίζες τους σε βαριά εδάφη.

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora*.

Παράμετρος	Τιμή
Οργανική ουσία (%)	1.70
Ολικό CaCO ₃ (%)	6.69
pH	8.00
Άμμος (%)	56.0
Ιλύς (%)	24.0
Άργιλλος (%)	20.0
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS/cm)	0.90

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, η μονάδα τροποποιήθηκε ώστε να περιλαμβάνει εξωτερική δεξαμενή χωρητικότητας 200 L, για τη συλλογή του αποβλήτου με φυσική ροή από τον πυθμένα. Στη μονάδα φυτεύτηκαν σε τριγωνική διάταξη, 3 φυτά μεσαίου μεγέθους του γένους *T. parviflora*, των οποίων η προμήθεια έγινε από γεωπονικό κατάστημα. Ακολούθησε περίοδος εγκλιματισμού των φυτών στο περιβάλλον της μονάδας (άρδευση με νερό) διάρκειας 2 μηνών, καθότι το συγκεκριμένο φυτικό είδος έχει χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης υπέργειου τμήματος και ριζικού συστήματος.

3.1.2.3. Μονάδες φυτών *P. granatum* και *M. communis*

Οι μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* κατασκευάστηκαν εξ' ολοκλήρου στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης και έχουν όμοια χαρακτηριστικά μεταξύ τους, ενώ διαφέρουν μόνο ως προς το είδος του φυτού που φιλοξενούν. Η δομή των εν λόγω μονάδων είναι όμοια με τη δομή των μονάδων με τα φυτά *J. acutus* και *T. parviflora*, ωστόσο το κατώτερο τμήμα τους (55% του συνολικού όγκου) είναι πληρωμένο με διαβαθμισμένου μεγέθους χαλίκι και πέτρες σε στιβάδες (εικ. 12), ώστε να εξυπηρετεί (λόγω του επαρκούς του όγκου και πορώδους) ως τμήμα συλλογής του αποβλήτου υπό επεξεργασία.

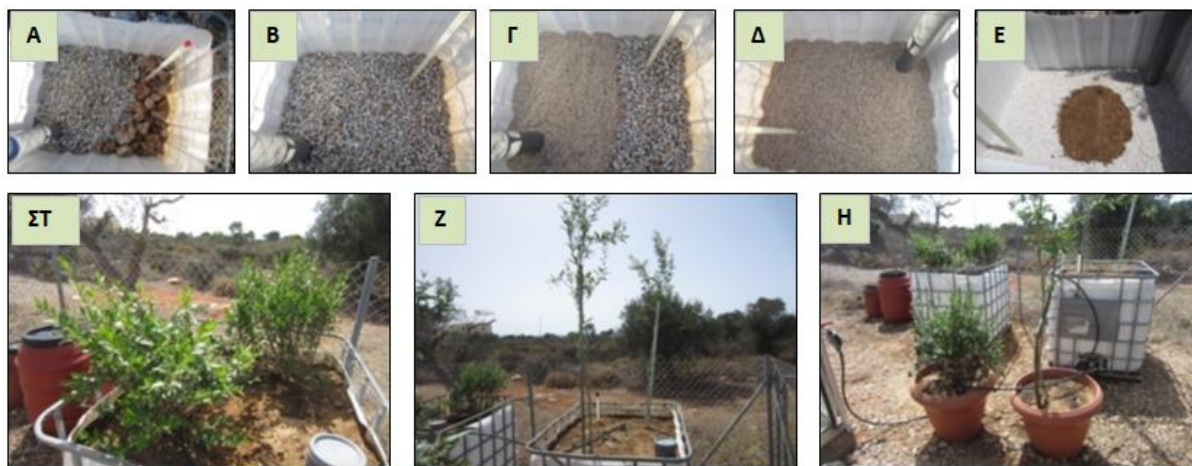


Εικόνα 12. Σχήμα των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά *M. communis* και *P. granatum*.

Οι λεπτομέρειες για τη διαστρωμάτωση των υλικών πλήρωσης σε κάθε μονάδα δίνονται στον πίνακα 5 και στην εικόνα 13. Η διάταξη των μονάδων βασίζεται στην εφαρμοσμένη τεχνολογία των Santori & Cicalini (Process of olive-mill waste water phytodepuration and relative plant. EP1216963 A. 26 Jun2002), η οποία περιγράφεται στην ενότητα §2.3.3.

Πίνακας 5. Πληρωτικά υλικά στις μονάδες φυτοαποκατάστασης με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*.

Υλικό πλήρωσης	Ύψος στιβάδας (cm)	
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Εδαφικό μείγμα	44 (m=562 kg)	46 (m=588 kg)
Χαλίκι (Ø 0.2 -1 cm)	6	7
Χαλίκι (Ø 1-4 cm)	2	3
Πέτρες (Ø 5-15 cm)	10	12
Πέτρες (Ø 20-40 cm)	35	30



Εικόνα 13. (Α-Ε) Εφαρμογή πληρωτικών υλικών στο τμήμα συλλογής των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*, πιλοτική μονάδα με τα φυτά (ΣΤ) *M. communis*, (Ζ) *P. granatum*, και (Η) μονάδες-μάρτυρες αμέσως μετά την ολοκλήρωση της κατασκευής των μονάδων.

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στις δύο μονάδες είναι φτωχό σε οργανική ουσία και χαρακτηρίστηκε ως λεπτή άμμος κατά USDA με περιεκτικότητα 88.3% σε άμμο, 6% σε ιλύ και 5.7% σε άργιλλο. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του δίνονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά του εδάφους των μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*.

Παράμετρος	Τιμή
Οργανική ουσία (%)	0.90
Ολικό CaCO ₃ (%)	18.8
pH	7.80
Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	0.42
NO ₃ -N (mg/kg)	1.70
P (mg/kg)	7.00
K (mg/kg)	33.9
Mg (mg/kg)	290
Fe (mg/kg)	5.00
Mn (mg/kg)	9.80
Zn (mg/kg)	0.55
Cu (mg/kg)	1.70
B (mg/kg)	0.34

Σε κάθε μονάδα έγινε επιπλέον προσαρμογή σωλήνα PVC (Ø=15 cm) καθ' ύψος, διάτρητου στα κατώτερα 30 cm, ο οποίος είχε τον ρόλο πηγαδιού για την άντληση και δειγματοληψία του αποβλήτου από το τμήμα συλλογής. Επίσης τοποθετήθηκε υποδοχή υγρασιόμετρου πεδίου.

Σε κάθε μία μονάδα φυτεύτηκαν δύο φυτά μεσαίου μεγέθους. Αντίστοιχα, ένα φυτό από κάθε είδος αποτέλεσε φυτό-μάρτυρα, φυτεύτηκε σε γλάστρα Ø=0.4m με εδαφικό μείγμα 120 kg και ποτιζόταν καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου με νερό βρύσης. Την κατασκευή των μονάδων ακολούθησε περίοδος προσαρμογής των φυτών στο νέο εδαφικό περιβάλλον διάρκειας ενός μήνα, κατά την οποία οι μονάδες ποτίζονταν με νερό βρύσης.

3.2. Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας

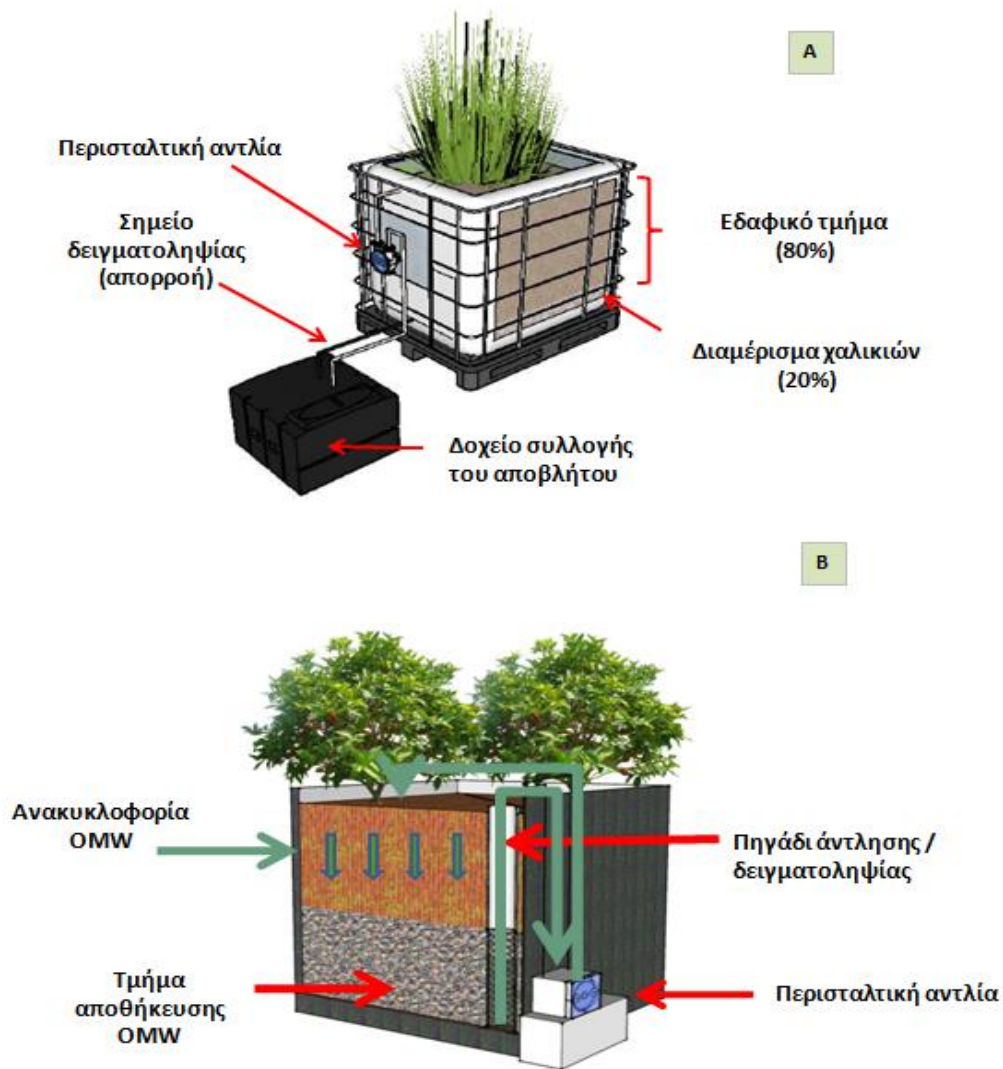
3.2.1. Συλλογή και χειρισμός OMW

Τα OMW που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας πειραματικής μελέτης ελήφθησαν απ' ευθείας από τη γραμμή απόρριψης ελαιοτριβείου, το οποίο διέθετε φυγοκεντρικό σύστημα εξαγωγής ελαιολάδου τριών φάσεων. Το απόβλητο, μετά από κάθε λήψη, αποθηκευόταν έως την έναρξη των πειραμάτων σε πλαστικά, κλειστά και αδιαφανή δοχεία προς αποφυγή της αραίωσης του από τη βροχή και της αποδόμησης του λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας. Σημειώνεται ότι, κατ' εξαίρεση το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε κατά το πρώτο έτος λειτουργίας των μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* είχε ληφθεί από δεξαμενή εξάτμισης τριφασικού ελαιοτριβείου. Λόγω της διαφορετικής σύστασης του φρέσκου αποβλήτου σε κάθε λήψη, κρίθηκε σκόπιμο να προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου ανά παρτίδα επεξεργασίας, κατά την έναρξη κάθε πειραματικού κύκλου. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των OMW σε στερεά και πολύ ελιάς -τα οποία γενικά επικάθονται στην επιφάνεια του εδάφους, μειώνοντας τη διαπερατότητα του- πραγματοποιήθηκε επιπλέον φίλτρανση του αποβλήτου με χρήση υφασμάτινου φίλτρου. Αυτό συνέβαλλε στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του σωματιδιακού φορτίου του αποβλήτου, εξυπηρετώντας την ευκολότερη ανακυκλοφορία του στις μονάδες.

3.2.2. Γενικό σχήμα λειτουργίας των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης OMW

Η επεξεργασία OMW στις μονάδες φυτοαποκατάστασης έλαβε χώρα κατά παρτίδες, με ανακυκλοφορία του αποβλήτου διαμέσου του εδαφικού στρώματος. Κάθε παρτίδα OMW προς επεξεργασία προετοιμάζονταν με κατάλληλη αραίωση του αρχικού αποβλήτου με νερό βρύσης, ώστε να προκύψει η επιθυμητή αρχική συγκέντρωση. Η επεξεργασία κάθε παρτίδας OMW αναφέρεται στα επόμενα ως πειραματικός κύκλος. Κατά την έναρξη κάθε πειραματικού κύκλου, συγκεκριμένος όγκος OMW γνωστής συγκέντρωσης COD εισαγόταν στο τμήμα συλλογής της εκάστοτε μονάδας (εξωτερικό δοχείο ή υπεδάφιο τμήμα) και ανακυκλοφορούνταν στη συνέχεια διαμέσου του εδαφικού στρώματος έως τη λήξη του κύκλου. Η λήξη κάθε κύκλου συνέπιπτε κατά περίπτωση, είτε με εξάντληση του όγκου του αποβλήτου λόγω εξατμισοδιαπνοής των φυτών και εξάτμισης, ή/και με τη μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου σε πολύ χαμηλό επίπεδο. Το απόβλητο αντλούνταν από το τμήμα συλλογής της μονάδας για καθορισμένο χρονικό διάστημα καθημερινά με χρήση περισταλτικής δοσιμετρικής αντλίας (V-PER της εταιρίας FWT) και διοχετευόταν προς την επιφάνεια του εδάφους μέσω σωλήνα άρδευσης με σταλλάκτες. Το διηθούμενο διαμέσου του εδαφικού στρώματος απόβλητο κατέληγε ως στράγγισμα ξανά στο τμήμα συλλογής, όπου αναμιγνύετο με τον ήδη περιεχόμενο όγκο του αποβλήτου. Σημειώνεται επίσης, ότι ο σωλήνας αναρρόφησης του αποβλήτου δε διέθετε φίλτρο κατακράτησης σωματιδιακού φορτίου. Σχηματικά, η ανακυκλοφορία του αποβλήτου δίνεται στην εικόνα 14.

Η λειτουργία κάθε μονάδας εξετάστηκε υπό συνθήκες επεξεργασίας OMW χαμηλής έως και υψηλής συγκέντρωσης COD, με εφαρμογή παρτίδων αποβλήτου κατάλληλων αραιώσεων, ώστε σταδιακά ανά πειραματικό κύκλο να αυξάνεται το οργανικό φορτίο του αποβλήτου προς επεξεργασία. Αυτή η τακτική ακολουθήθηκε προκειμένου τα φυτά να εγκλιματιστούν σταδιακά σε περιβάλλον μεγαλύτερης συγκέντρωσης οργανικών. Οι κύκλοι επεξεργασίας OMW χαμηλής έως μέτριας συγκέντρωσης COD συμπεριελήφθησαν στο πρώτο έτος λειτουργίας κάθε μονάδας και οι κύκλοι επεξεργασίας αποβλήτου υψηλής συγκέντρωσης COD στο δεύτερο έτος, προκειμένου να υπάρξει επαρκής χρόνος για την ανάπτυξη του ριζικού συστήματος των φυτών, ώστε τα τελευταία να ανταποκριθούν καλύτερα στον ρύπο. Εξαίρεση αποτελεί η μονάδα με τα φυτά *J. acutus*, η οποία κατά την έναρξη των πειραμάτων είχε ήδη δύο φυτά με πολύ ανεπτυγμένο ριζικό σύστημα και επεξεργάστηκε OMW χαμηλού έως και υψηλού οργανικού φορτίου σε ένα μόνο έτος. Τους κύκλους επεξεργασίας αποβλήτου υψηλής συγκέντρωσης COD ακολούθησε (με εξαίρεση της μονάδας με τα φυτά *J. acutus*) κύκλος ανακυκλοφορίας νερού βρύσης προς έκπλυση του εδαφικού στρώματος των μονάδων, ώστε να παρακολουθηθεί η εκρόφιση των προσροφημένων στο εδαφικό στρώμα ουσιών.



Εικόνα 14. Σχήμα ανακυκλοφορίας του αποβλήτου στις μονάδες με τα φυτά, (Α) *J. acutus* και *T. parviflora* και (Β) στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*.

Οι πειραματικοί κύκλοι έλαβαν χώρα ως επί το πλείστον κατά τις περιόδους ανθοφορίας και καρποφορίας των φυτών (εαρινή έως φθινοπωρινή), οπότε οι ανάγκες για άρδευση ήταν μεγαλύτερες. Η μονάδα με τα φυτά *J. acutus* λειτούργησε κατ' εξαίρεση μόνο κατά τη χειμερινή περίοδο, αφενός μεν διότι το βούρλο είναι αιθιαλής θάμνος, αφετέρου ώστε να μην υπάρξει αυξημένη εξάτμιση και ανάγκη αναπλήρωσης με νερό. Η μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* λειτούργησε κατά τη φθινοπωρινή και χειμερινή περίοδο που ακολούθησε τη φύτευση της, για όση διάρκεια μόνο τα φυτά διατηρούσαν το φύλλωμά τους. Κατά το δεύτερο έτος, λειτούργησε κατά την εαρινή περίοδο ανθοφορίας των φυτών της. Οι μονάδες *P. granatum* και *M. communis* λειτούργησαν κατά τη θερινή περίοδο, καθότι τότε έχουν ανεπτυγμένη ανθοφορία και αυξημένες ανάγκες για άρδευση.

Σημειώνεται ότι οι μονάδες με τα αλόφυτα *J. acutus* και *T. parviflora* εξετάστηκαν νωρίτερα χρονολογικά, δεδομένων των θετικών αποτελεσμάτων που έχουν αναφερθεί για τη χρήση των συγκεκριμένων φυτικών ειδών στη φυτοαποκατάσταση του οργανικού ρυπαντή BPA (Christofilopoulos, 2017). Στη συνέχεια, βάσει των θετικών προκαταρκτικών αποτελεσμάτων ως προς την επεξεργασία OMW στις μονάδες αυτές, μελετήθηκαν σε παράλληλη λειτουργία οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτικά είδη *P. granatum* και *M. communis*. Όλες οι μονάδες, μετά τη λήξη των ετήσιων περιόδων πειραματικής τους λειτουργίας, καθώς και μεταξύ των διαδοχικών πειραματικών κύκλων (για διαστήματα μεγαλύτερα των 3 ημερών), ποτίζονταν με νερό βρύσης. Λίπανση του εδάφους των μονάδων δεν έλαβε χώρα σε καμία περίπτωση.

Το σχήμα τροφοδοσίας του αποβλήτου (ογκομετρική παροχή και συχνότητα τροφοδοσίας) για κάθε μονάδα και κάθε επιμέρους κύκλο, καθορίστηκε αναλόγως των απαιτήσεων του εκάστοτε φυτικού είδους και της χρονικής περιόδου εκτέλεσης του κύκλου, ενώ αναπροσαρμόζονταν κατάλληλα αναλόγως της συμπεριφοράς που επιδείκνυε η μονάδα (αναλυτικές πληροφορίες δίνονται στην ενότητα των αντιστοιχών πειραματικών αποτελεσμάτων).

3.2.3. Δειγματοληψία OMW, εδάφους και φύλλων των φυτών στις πιλοτικές μονάδες

Κατά τη λειτουργία των μονάδων με τα φυτά *J. acutus* και *T. parviflora*, γινόταν καθημερινά (κατά τις ημέρες λειτουργίας της αντλίας) λήψη δείγματος από το ρεύμα εξόδου της μονάδας, ενώ κατά την έναρξη και τη λήξη της επεξεργασίας κάθε παρτίδας αποβλήτου, γινόταν επιπλέον λήψη δείγματος από το απόβλητο στο εξωτερικό δοχείο συλλογής (για τον προσδιορισμό του ποσοστού μείωσης του ρυπαντικού του φορτίου). Στα ληφθέντα δείγματα έγινε κατά περίπτωση προσδιορισμός της συγκέντρωσης COD, TPh, TN και TP, αναλόγως του πειραματικού κύκλου.

Κατά τη λειτουργία των μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*, γινόταν λήψη δείγματος καθημερινά μόνο από το ρεύμα εισόδου (αναρρόφησης) της κάθε μονάδας, το οποίο αντιστοιχεί στο απόβλητο του τμήματος συλλογής. Στα δείγματα του αποβλήτου έγινε προσδιορισμός των εξής φυσικοχημικών παραμέτρων: COD, BOD₅, TPh, TN, TP, EC, Ph, DO, SAL.

Όλα τα δείγματα αποβλήτου αποθηκεύονταν σε θερμοκρασία -8°C έως την ανάλυσή τους. Επίσης, καθημερινά, κατά το χρόνο δειγματοληψίας γινόταν μέτρηση και του τρέχοντος όγκου του αποβλήτου στο τμήμα συλλογής κάθε μονάδας, ενώ για τις μονάδες με εξωτερικό δοχείο συλλογής γινόταν επιπλέον ανάδευση του αποβλήτου εντός του δοχείου.

Επιπλέον, στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* γινόταν τακτικά καθ' όλη την πειραματική περίοδο, προσδιορισμός της ολικής χλωροφύλλης και χλωροφύλλης a και b στα φύλλα των φυτών. Οι μετρήσεις έγιναν προκειμένου να εκτιμηθεί το επίπεδο στρές των φυτών κατά την επεξεργασία του αποβλήτου, καθώς τα αντίστοιχα φυτά δεν έχουν μελετηθεί σε εφαρμογές φυτοαποκατάστασης και φέρονται ως μετρίως ανθεκτικά στην αλατότητα.

Μετά το τέλος των κύκλων επεξεργασίας αποβλήτου με υψηλή συγκέντρωση COD (και πριν την έκπλυση του εδαφικού στρώματος), πραγματοποιήθηκε στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* λήψη δειγμάτων εδάφους και προσδιορισμός σε αυτά της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα, ολικού αζώτου και του βακτηριακού πληθυσμού.

3.3. Υλικά και μέθοδοι φυσικοχημικών προσδιορισμών

3.3.1. Προσδιορισμοί στα OMW

3.3.1.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του COD, προστίθενται 2 mL υγρού δείγματος σε εμπορικά διαθέσιμο φιαλίδιο της εταιρίας AQUALYTIC^o που περιέχει το αντιδραστήριο χώνευσης και αφού το μίγμα αναδευτεί καλά θερμαίνεται σε ξηρό λουτρό στους 150°C για 2 ώρες. Στη συνέχεια το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί φωτομέτρηση του σε φασματοφωτόμετρο της εταιρίας HACH (DR/2010), σε κατάλληλο μήκος κύματος αναλόγως του εύρους μέτρησης του φιαλιδίου (620 nm για 0-1500 mg O₂/L και 420 nm για 0-150 mg O₂/L).

3.3.1.2. Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD₅)

Το BOD₅ προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη μανομετρική μέθοδο, κατά την οποία μετράται η κατανάλωση οξυγόνου (μέσω της μείωσης της μερικής πίεσης του οξυγόνου) στο εσωτερικό του σφραγισμένου χώρου της μέτρησης κατά τη διάρκεια 5 ημερών. Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το σύστημα OxiTop[®] (WTW Instruments), όπου συγκεκριμένος όγκος δείγματος τοποθετείται σε ειδικές σκουρόχρωμες φιάλες. Σε κάθε φιάλη τοποθετείται ένας μαγνητικός αναδευτήρας και σε

ειδική υποδοχή του πάματος τοποθετείται μικρή ποσότητα πυκνού διαλύματος KOH. Στη συνέχεια οι φιάλες τοποθετούνται στην αντίστοιχη μανομετρική συσκευή Oxitor®, σε επωαστικό θάλαμο θερμοκρασίας 20°C για 5 ημέρες. Στο τέλος της 5^{ης} ημέρας η ένδειξη του μανομέτρου αντιστοιχεί στην τελική συγκέντρωση BOD₅.

3.3.1.3. Ολικές φαινόλες (TPh)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών στα δείγματα των OMW πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu (Singleton et al., 1999), η οποία βασίζεται στη διαφορετική απορρόφηση προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (η οποία προσδιορίζεται ως ισοδύναμα mg/L γαλλικού οξέος) κατά την ανάμειξη τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Σε φιαλίδια αντίδρασης προστίθενται 20 µL αραιωμένου δείγματος, 1.58 mL απιονισμένου νερού, 100 µL αντιδραστήριου Folin και ακολουθεί ανάδευση του μείγματος. Σε διάστημα 30s - 8min προστίθενται επιπλέον 300 µL διαλύματος 20% Na₂CO₃ και το μείγμα αναδεύεται εκ νέου. Το διάλυμα τοποθετείται σε επωαστικό θάλαμο στους 20°C για 2 ώρες και στη συνέχεια μετράται ως προς την απορρόφησή του στα 765 nm σε κυψελίδα 1-cm, σε φασματοφωτόμετρο DR2700 της HACH.

3.3.1.4. Ολικό άζωτο και ολικός φώσφορος (TN, TP)

Το ολικό άζωτο και ο ολικός φώσφορος προσδιορίστηκαν στα δείγματα OMW με χρήση των έτοιμων φιαλιδίων αντιδραστηρίων (cuvette tests) της εταιρίας HACH- Lange GmbH, LCK 238 και LCK 349 αντίστοιχα.

3.3.1.5. Προσδιορισμός DO, pH, TDS, SAL και EC

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων DO, pH, TDS, SAL και EC στα δείγματα OMW έγινε με φορητό πολύμετρο της HACH (μοντέλο HQ30d).

3.3.2. Προσδιορισμοί στο έδαφος

3.3.2.1. Εδαφική υγρασία

Για τη μέτρηση της εδαφικής υγρασίας χρησιμοποιήθηκε το φορητό υγρασιόμετρο πεδίου HH2/PR2 με ηλεκτρομαγνητικούς αισθητήρες ανίχνευσης υγρασίας της εταιρίας Delta-T Devices (Cambridge, UK). Η υγρασία του εδάφους των μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* μετρούνταν καθημερινά, κατά τη διάρκεια λήψης των δειγμάτων αποβλήτου, σε 3 διαφορετικές στάθμες εντός του εδαφικού στρώματος (βάθος 5, 15 και 35 cm από την επιφάνεια της μονάδας).

3.3.2.2. Ολικός οργανικός άνθρακας και ολικό άζωτο (TOC, TN)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon- TOC), ο ανόργανος άνθρακας (Inorganic carbon- IC) και το ολικό άζωτο (total nitrogen – TN) των δειγμάτων εδάφους προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλή θερμοκρασία με χρήση του Multi N/C Reactor 2100S από την Analytik Jena. Ο αναλυτής μετατρέπει τον περιεχόμενο άνθρακα του δείγματος σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και το περιεχόμενο άζωτο σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) με καύση στους 650°C παρουσία οξυγόνου και καταλύτη Ce. Η ανίχνευση του διοξειδίου του άνθρακα επιτυγχάνεται με ένα μη διαπερατό αισθητήρα υπέρυθρων (NDIR), ενώ η ανίχνευση του NO γίνεται με ανιχνευτή χημειοφωταύγειας (CLD). Τα δείγματα ξηράθηκαν στους 40°C πριν την ανάλυση για 2 ημέρες προκειμένου να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία.

3.3.2.3. Βακτηριακή βιομάζα εδάφους

Η εκτίμηση της συγκέντρωσης των αερόβιων βακτηρίων εδάφους έγινε με την κλασική μέθοδο τριβλύων (standard plate count method). 10 g από το δείγμα εδάφους προστέθηκαν σε φιάλη

Erlenmeyer η οποία περιείχε 90 mL στείρου διαλύματος (0.2% NaPO₃ σε απιονισμένο νερό, pH 7.0). Η φιάλη ανακινήθηκε σε 150 rpm για 10 min. Το εναιώρημα χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των μικροοργανισμών με καταμέτρηση των κυττάρων δια της καταμέτρησης των αποικιών (colony forming units (cfu)) ανά γραμμάριο ξηρού εδάφους. Παρασκευάστηκαν διαδοχικές αραιώσεις του αρχικού εναιωρήματος (10-fold) η οποίες εφαρμόστηκαν εις τριπλούν σε άγαρ. Τα τριβλία επωάστηκαν για 3 ημέρες στους 30°C (AFNOR, 1995).

3.3.3. Προσδιορισμός περιεχόμενης χλωροφύλλης στα φύλλα των φυτών

Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης χλωροφύλλης στα φύλλα των φυτών έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο του Harborne (1984). Κατά τη μέθοδο αυτή, δείγμα νωπών φύλλων βάρους 0.2 g λαμβάνεται τυχαία απο το κάθε φυτό, πλένεται με νερό βρύσης και απιονισμένο νερό και στη συνέχεια τοποθετείται σε ιδγίο απο πορσελάνη όπου και ομογενοποιείται με 10 mL υδατικού διαλύματος ακετόνης 80% μέχρι πλήρους ομογενοποίησης και σύνθλιψης των κυττάρων. Ακολουθούν δυο κύκλοι φυγοκέντρισης του εκχυλίσματος στα 16000 rpm για ένα λεπτό κάθε φορά. Το καθαρό εκχύλισμα αραιώνεται εως τελικού όγκου 8 mL με διάλυμα ακετόνης 80% και στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του στα 663 και 646 nm σε φασματοφωτόμετρο UV (Shimadzu UV 1240 spectrophotometer) σε κατάλληλη αραιώση ώστε η μέτρηση να βρίσκεται εντός του εύρους γραμμικότητας του οργάνου. Ως τυφλό διάλυμα για το μηδενισμό του οργάνου χρησιμοποιείται το διάλυμα ακετόνης 80%. Η συγκέντρωση της a,b και ολικής χλωροφύλλης υπολογίζεται απο τις ακολουθες σχέσεις:

$$\text{Ολική χλωροφύλλη [mg/L]} = 17.3 A_{646} + 7.18 A_{663}$$

$$\text{Χλωροφύλλη a [mg/L]} = 12.21 A_{663} - 2.81 A_{646}$$

$$\text{Χλωροφύλλη b [mg/L]} = 20.13 A_{646} - 5.03 A_{663}$$

όπου A663 και A646 η απορρόφηση στα 663 και 646 nm. Οι συγκεντρώσεις σε mg/L μετατρέπονται σε g/g νωπού φύλλου λαμβάνοντας υπ' όψιν το αρχικό βάρος των φύλλων και τον όγκο του διαλύματος που προετοιμάστηκε.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Δυναμική συμπεριφορά των πιλοτικών μονάδων

4.1.1. Μονάδα φυτών *J. acutus*

Στη μονάδα με τα φυτά *J. acutus* έγινε επεξεργασία OMW σε 4 πειραματικούς κύκλους κατά τη φθινοπωρινή και χειμερινή περίοδο (Νοέμβριος-Μαρτίος). Κατά την έναρξη της λειτουργίας της, η μονάδα διέθετε 2 μεγάλου μεγέθους φυτά, με ριζικό σύστημα ανεπτυγμένο σχεδόν στο σύνολο του εδαφικού της στρώματος. Οι λειτουργικές παράμετροι σε κάθε κύκλο και τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου που εφαρμόστηκε δίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 7.

Οι δύο πρώτοι πειραματικοί κύκλοι εκτελέστηκαν στο πλαίσιο του εγκλιματισμού των φυτών στο περιβάλλον του αποβλήτου και αφορούσαν σε επεξεργασία OMW χαμηλού οργανικού φορτίου, ήτοι 80 L συγκέντρωσης 5 600 mg/L COD (κύκλος #1) και 60L συγκέντρωσης 8 400 mg/L COD (κύκλος #2). Κατά τον κύκλο #1, καθότι το φυτό *J. acutus* είναι υδροχαρές, η τροφοδοσία του αποβλήτου ήταν συνεχής (24 h/24 h), με μέση παροχή 4 L/h. Κατά τον κύκλο #2, λόγω του μειωμένου ρυθμού εξατμισοδιαπνοής των φυτών (χειμερινή περίοδος) και της μείωσης του ρυθμού διήθησης του αποβλήτου διαμέσου του εδαφικού στρώματος της μονάδας, ο ρυθμός τροφοδοσίας της αντλίας μειώθηκε σε 2.7 L/h (8 h/d), προκειμένου να αποφευχθεί πιθανή επιφανειακή απώλεια αποβλήτου. Παράλληλα, κατά τη διάρκεια των κύκλων ανατροφοδοτούνταν τακτικά το δοχείο συλλογής του αποβλήτου με νερό βρύσης, για την εξισορρόπηση της απώλειας υγρού όγκου λόγω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών.

Πίνακας 7. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW στη μονάδα με τα φυτά *J. acutus*.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	#1	#2	#3		#4		
Ημ. έναρξης	30/10/14	27/11/14	9/1/2015	21/1/15	6/2/2015	5/3/2015	18/3/15
Ημ. λήξης	26/11/14	20/12/14	21/1/15	4/2/2015	3/3/2015	18/3/15	31/3/15
Χρ. Διάστημα επεξεργασίας (d)	27	23	12	14	25	13	13
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	16.3	15.1	11.8	13.4	10.5	11.9	10.6
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	66.2	85.2	29.8	25.2	97.6	90.0	0
Διάρκεια λειτουργίας αντλίας (h/d)	24h/d - 7d/w	8h/d - 7d/w	6h/d - 7d/w			2h/d - 7d/w	2h/d - 7d/w
Ογκομετρική Παροχή αντλίας (L/h)	4	2.7	2.5			3	2.5
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ							
Αρχικός όγκος (L)	80	60	80	80	80	80	80
COD (mg/L)	5 640	8 400	17 100	12 800	17 400	91 900	60 600
Προσθήκη νερού (L)	90	50	-	-	-	-	-
Φυσ/χημικοί προσδιορισμοί	COD						

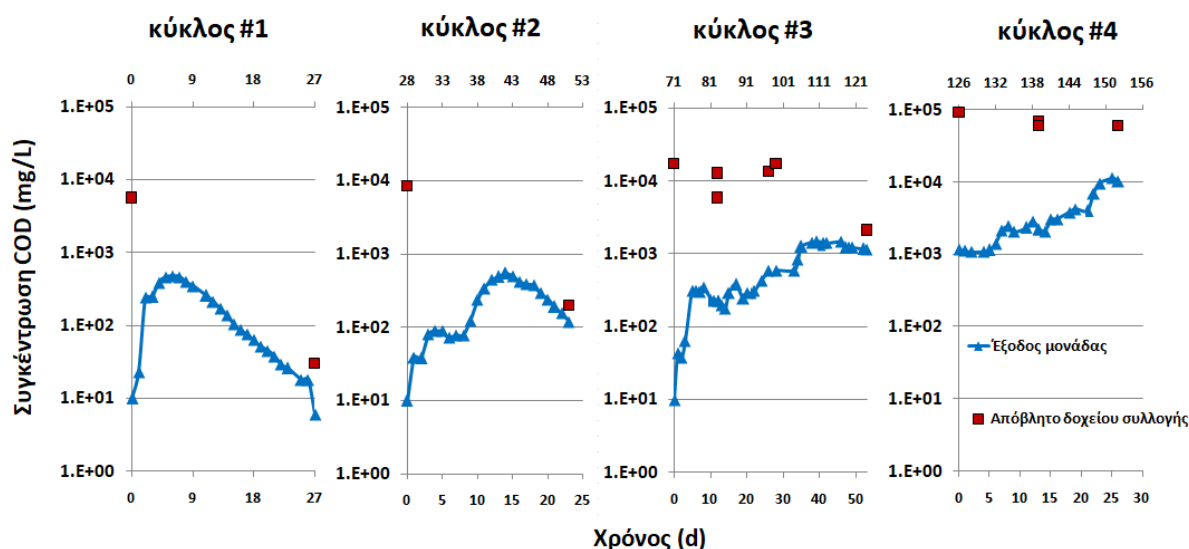
Ακολούθησε περίοδος 20 ημερών, κατά την οποία η μονάδα δεχόταν μόνο νερό βρύσης και στη συνέχεια εκτελέστηκαν οι πειραματικοί κύκλοι #3 και #4, κατά τους οποίους η ανατροφοδότηση του δοχείου συλλογής αποβλήτου της μονάδας γινόταν αποκλειστικά με απόβλητο κατάλληλης αραίωσης, προκειμένου η δυναμική της συγκέντρωσης εξόδου της μονάδας να μην εξαρτάται από την αραίωση του αποβλήτου. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια του κύκλου #3 η μονάδα επεξεργάστηκε 3 υποπαρτίδες OMW μέτριου οργανικού φορτίου, έκαστη όγκου 80 L και συγκέντρωσης 12 000-17 400 mg/L COD. Κατά τον κύκλο #4, η μονάδα επεξεργάστηκε OMW υψηλού οργανικού φορτίου

σε 2 υποπαρτίδες των 80 L με συγκεντρώσεις COD 91 900 mg/L και 60 600 mg/L αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια του τελευταίου κύκλου (#4), η τροφοδοσία του αποβλήτου στην επιφάνεια της μονάδας γινόταν με παροχή 2.5-3 L/d για 2 ώρες ημερησίως, λόγω περαιτέρω μείωσης της διαπερατότητας του εδαφικού στρώματος της μονάδας.

4.1.1.1. Μεταβολή οργανικής ύλης αποβλήτου

Στο διάγραμμα 1 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης COD του αποβλήτου στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά *J. acutus* για κάθε κύκλο. Κατά τους 2 προκαταρκτικούς κύκλους η συμπεριφορά της μονάδας είναι όμοια, ήτοι η συγκέντρωση COD του αποβλήτου παρουσιάζει μέγιστο κατά την 6^η ημέρα του κύκλου #1 (476 mg/L) και κατά τη 14^η ημέρα του κύκλου #2 (546 mg/L) αντίστοιχα. Η χρονική υστέρηση στην εμφάνιση της μέγιστης συγκέντρωσης στην περίπτωση του κύκλου #2 αποδίδεται στο χαμηλότερο ρυθμό παροχής του αποβλήτου στη μονάδα και στην μικρότερη ημερήσια διάρκεια λειτουργίας της αντλίας.

Η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου μειώνεται εν συνεχεία σταδιακά και στους δύο κύκλους λόγω αποδόμησης του οργανικού φορτίου των OMW, αλλά κυρίως λόγω της αραίωσης του αποβλήτου μέσω της προσθήκης νερού βρύσης στο δοχείο συλλογής (διαρκής αραίωση του ρεύματος εισόδου). Στο τέλος του κύκλου #1, η συγκέντρωση εξόδου είναι μικρότερη από 10 mg/L COD και η αντίστοιχη συγκέντρωση του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής φθάνει τα 30 mg/L COD, ενώ στο τέλος του κύκλου #2, η συγκέντρωση εξόδου της μονάδας φθάνει σε επίπεδο 120 mg/L (μικρότερη του επιτρεπτού ορίου στην αντίστοιχη νομοθεσία για τα απόβλητα που απορρίπτονται σε υδάτινους αποδέκτες) ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής 200 mg/L.



Διάγραμμα 1. Συγκέντρωση COD των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά *J. acutus* κατά τη συνολική διάρκεια της πειραματικής περιόδου (πειρ. κύκλοι #1-#4).

Παρατηρείται, ότι στο τέλος των δύο πρώτων κύκλων η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου είναι παραπλήσια της συγκέντρωσης του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής, το οποίο ενδεχομένως υποδεικνύει ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης COD στο εδαφικό διάλυμα και το έδαφος της μονάδας.

Κατά τη διάρκεια του κύκλου #3 παρατηρείται διαρκής αύξηση της συγκέντρωσης COD του ρεύματος εξόδου, η οποία τείνει να σταθεροποιηθεί κατά το τέλος του κύκλου. Η απόκριση αυτή της μονάδας είναι αναμενόμενη, λόγω εισαγωγής οργανικού φορτίου στο σύστημα με ταχύτερο ρυθμό από το ρυθμό απομάκρυνσης και κατανομής του στις φάσεις του συστήματος (εδαφικό στρώμα και εδαφικό διάλυμα). Στο τέλος του κύκλου #3, η συγκέντρωση εξόδου της μονάδας έχει αυξηθεί σε

1 170 mg/L COD, ενώ η συγκέντρωση του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής ισούται αντίστοιχα με 2 100 mg/L COD. Σημειώνεται, ότι κατά τον κύκλο #3 παρουσιάστηκε μείωση στο ρυθμό διήθησης του αποβλήτου διαμέσου του εδαφικού στρώματος της μονάδας, συμπεριφορά που έχει ήδη αναφερθεί από τους Zema et al. (2019), κατά τη μελέτη της μεταβολής των φυσικών ιδιοτήτων εδάφους που αρδεύεται με OMW.

Κατά τον κύκλο #4, λόγω του μικρού ρυθμού ογκομετρικής παροχής του αποβλήτου, η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου της μονάδας παραμένει σταθερή κατά τις πρώτες 6 ημέρες, ενώ στη συνέχεια ανέρχεται σταδιακά σε 10 250 mg/L COD έως το τέλος του κύκλου. Στο τέλος της επεξεργασίας κάθε υποπαρτίδας, η συγκέντρωση του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (69 200 mg/L και 60 600 mg/L) είναι κατά πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (1 158 mg/L και 10 250 mg/L αντίστοιχα). Αυτό οφείλεται στην ελάχιστη αραίωση που υπέστη το απόβλητο στο δοχείο συλλογής, λόγω της περιορισμένης απορροής επεξεργασμένου αποβλήτου.

Κατά τον κύκλο #4 παρατηρήθηκε σταδιακός σχηματισμός ενός αδιαπέρατου στρώματος οργανικού φορτίου στην επιφάνεια της μονάδας και περαιτέρω μείωση του ρυθμού διήθησης του αποβλήτου διαμέσου του εδάφους. Αντίστοιχα, σε πολλές μελέτες αναφέρεται αυξημένη συγκέντρωση οργανικών στην επιφανειακή στιβάδα του εδάφους κατά την απόθεση OMW (Di Serio et al., 2008; Magdich et al., 2013; Chaari et al., 2014; Kapellakis et al., 2015). Σημειώνεται επιπλέον, ότι σύντομα μετά την έναρξη του κύκλου παρατηρήθηκε αποχρωματισμός των φύλλων των φυτών. Αυτό αποδίδεται συνδυαστικά σε πιθανή καταπόνηση των φυτών από το οργανικό φορτίο του αποβλήτου και στο χαμηλό υδατικό περιεχόμενο του εδαφικού στρώματος.

Βάσει της συμπεριφοράς των φυτών *J. acutus* κατά την πειραματική διαδικασία, αυτά κρίνονται ακατάλληλα για χρήση στην προκειμένη τεχνολογία, δεδομένου ότι η ταχεία ανάπτυξη του ριζικού τους συστήματος οδηγεί σε διαμόρφωση εδάφους με χαμηλή διαπερατότητα και κατά συνέπεια σε μειωμένο ρυθμό διήθησης του αποβλήτου. Αυτό ενδέχεται να προκαλέσει αφενός επιφανειακή απώλεια του αποβλήτου από τη μονάδα και αφετέρου μαρασμό των φυτών λόγω μείωσης του υδατικού περιεχομένου του εδαφικού στρώματος. Το είδος *J. acutus*, ως κατ' εξοχήν είδος που αναπτύσσεται σε υδροβιότοπους, θα μπορούσε ωστόσο να εξεταστεί ως προς την ικανότητα του για επεξεργασία OMW σε εναλλακτική διάταξη, η οποία θα διασφάλιζε υψηλή υγρασία στις ρίζες του.

4.1.2. Μονάδα φυτών *T. parviflora*

Η πιλοτική μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* επεξεργάστηκε αρχικά, κατά την φθινοπωρινή και χειμερινή περίοδο, OMW χαμηλής συγκέντρωσης COD στο πλαίσιο δύο προκαταρκτικών πειραματικών κύκλων, με παράλληλη προσθήκη νερού βρύσης στο δοχείο συλλογής της μονάδας σε τακτά χρονικά διαστήματα, ομοίως όπως στους πειραματικούς κύκλους #1 και #2 στη μονάδα με τα φυτά *J. acutus*. Το απόβλητο είχε αρχική συγκέντρωση 5 500 mg/L και 10 100 mg/L COD και όγκο 140 L και 133 L στους κύκλους #1 και #2 αντίστοιχα.

Στη συνέχεια ακολούθησε τρίτος κύκλος επεξεργασίας αποβλήτου (χωρίς προσθήκη νερού βρύσης στο δοχείο συλλογής), με τροφοδοσία 2 υποπαρτίδων OMW μέτριου οργανικού φορτίου, έκαστη 130 L και συγκέντρωσης COD 14 900 mg/L και 18 600 mg/L αντίστοιχα. Λεπτομέρειες για τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου και τις λειτουργικές παραμέτρους σε κάθε κύκλο δίνονται στον πίνακα 8.

Καθότι ο κύκλος #3 εκτελέστηκε κατά τη χειμερινή περίοδο, παρατάθηκε μόνο καθ' όσον τα φυτά διατηρούσαν το φύλλωμά τους. Παρότι το αρμυρίκι είναι γενικά φυλλοβόλο δέντρο, λόγω του ήπιου κλίματός που επικρατεί στην Ελλάδα παρατείνεται η περίοδος διατήρησης του φυλλώματος του. Η τροφοδοσία του αποβλήτου στη μονάδα ήταν διαλειπτόμενη (24 h/24 h για 4 διαδοχικές ημέρες με ακόλουθη παύση 3 ημερών) προς αποστράγγιση του εδαφικού στρώματος, προκειμένου οι ρίζες των φυτών να μη βρίσκονται μονίμως σε κορεσμένο έδαφος ελλείψει οξυγόνου. Το σχήμα διαλειπτόμενης τροφοδοσίας εφαρμόζεται συχνά σε υδροβιότοπους κάθετης ροής για καλύτερη οξυγόνωση του συστήματος (Grafias et al., 2010; Yalcuk et al., 2010).

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW με χαμηλή έως μέτρια συγκέντρωση COD στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* (1^ο έτος λειτουργίας).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	#1	#2	#3	
Ημ. έναρξης	9/9/14	26/11/14	21/1/15	30/1/15
Ημ. λήξης	20/10/14	24/12/14	30/1/15	7/2/15
Χρ. Διάστημα επεξεργασίας (d)	41	28	9	8
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ				
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	22.9	14.8	12.6	
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	22.2	85.2	20.8	
Διάρκεια λειτουργίας αντλίας (h/d)	24 h/d- 4 d/w	24 h/d- 4 d/w	24 h/d- 4 d/w	
Ογκομετρική Παροχή αντλίας (L/h)	3.12	1.87	1.8	
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ				
Αρχικός όγκος (L)	140	133	133	133
COD (mg/L)	5 500	10 133	14 881	18 616
TPh (mg/L)	100.00	366.81	982.68	555.62
TN(mg/L)	32.9	29.6	274	271
TP (mg/L)	19.6	13.5	25.5	6.65
Προσθήκη νερού (L)	484	30	0	
Φυσ/χημικοί προσδιορισμοί	COD, TPh, TN,TP			

Μετά την παρέλευση ενός έτους, κατά τη διάρκεια του οποίου τα φυτά της μονάδας ποτίζονταν αποκλειστικά με νερό βρύσης, εξετάστηκε η συμπεριφορά της μονάδας κατά την επεξεργασία αποβλήτου υψηλής συγκέντρωσης COD σε δύο κύκλους (#4 και #5), οι οποίοι εκτελέστηκαν κατά την περίοδο ανθοφορίας των φυτών. Η τροφοδοσία του αποβλήτου ήταν διαλειπτόμενη και στην περίπτωση των κύκλων αυτών, πλην όμως καθημερινή λόγω των αυξημένων αναγκών των φυτών σε νερό. Η διάρκεια τροφοδοσίας του αποβλήτου ήταν 12 h και η παροχή ήταν υψηλότερη συγκριτικά με τους κύκλους του πρώτου έτους, προκειμένου να κατανεμηθεί συντομότερα το οργανικό φορτίο του αποβλήτου στο έδαφος. Λεπτομέρειες για τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου και τις λειτουργικές παραμέτρους των κύκλων δίνονται στον πίνακα 9.

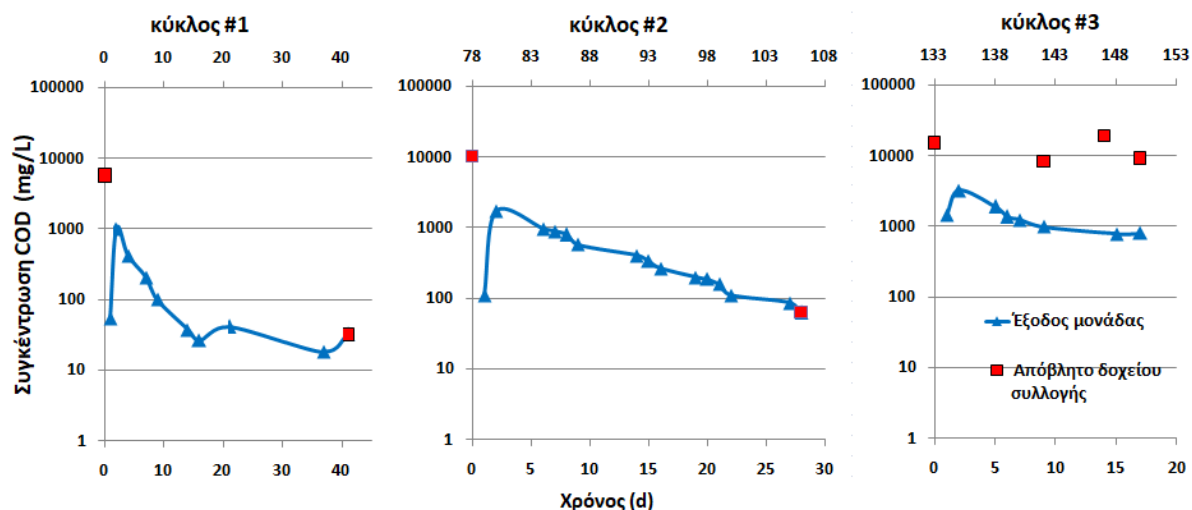
Κατά τους κύκλους #4 και #5, δείγματα λαμβάνονταν καθημερινά τόσο από το ρεύμα εξόδου της μονάδας (απορροή) όσο και από το ρεύμα εισόδου (ρεύμα αναρρόφησης της αντλίας από το δοχείο συλλογής αποβλήτου) για τη σύγκριση της δυναμικής τους. Μετά το τέλος κάθε κύκλου, ακολούθησε περίοδος έκπλυσης του εδαφικού στρώματος της μονάδας με ανακυκλοφορία νερού βρύσης, προκειμένου να εκτιμηθεί το εκροφούμενο οργανικό φορτίο από το έδαφος.

Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW με υψηλή συγκέντρωση COD στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* (2^ο έτος λειτουργίας).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	#4	#4 (έκπλυση)	#5	#5 (έκπλυση)
Ημ. έναρξης	10/3/16	8/4/16	7/6/16	21/6/16
Ημ. λήξης	8/4/16	27/5/16	21/6/16	11/7/16
Χρ. Διάστημα επεξεργασίας (d)	29	49	14	20
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ				
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	15.4	19.8	25.8	27.5
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	26.4	23.6	0	0
Διάρκεια λειτουργίας αντλίας (h/d)	12h/d- 7d/w			
Ογκομετρική Παροχή αντλίας (L/h)	5.4	3.39	5.03	3.98
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ				
	ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΝΕΡΟΥ ΕΚΠΛΥΣΗΣ	ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΝΕΡΟΥ ΕΚΠΛΥΣΗΣ
Αρχικός όγκος (L)	184	178*	167	169*
COD (mg/L)	65 500 ±1 979.90	5 050* ±282.84	57 762 ±204.07	4 472* ±1 232.73
TPh (mg/L)	4 735 ±558.69	70.82* ±10.99	3 959 ±213.97	80.80* ±26.65
Φυσ/χημικοί προσδιορισμοί	COD, TPh			

4.1.2.1. Μεταβολή οργανικής ύλης του αποβλήτου

Κατά τους προκαταρκτικούς κύκλους #1 και #2, παρατηρείται γενικά ότι η συμπεριφορά της μονάδας με τα φυτά *T. parviflora* (Διάγραμμα 2) είναι όμοια με αυτή της μονάδας των φυτών *J. acutus* (Διάγραμμα 1) για τους αντίστοιχους κύκλους. Η πρώτη εμφάνιση κορυφής στη συγκέντρωση εξόδου της μονάδας κατά την 2^η ημέρα κάθε κύκλου οφείλεται στη συνεχή τροφοδοσία του αποβλήτου (24 h/d για 4 ημέρες), η οποία οδηγεί σε ταχύτερη κατανομή του οργανικού του φορτίου στο εδαφικό στρώμα. Η μέγιστη συγκέντρωση εξόδου αντιστοιχεί περίπου σε 1 000 mg/L COD και 1 700 mg/L COD, για τον κύκλους #1 και #2 αντίστοιχα. Στο τέλος και των δύο κύκλων, η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου της μονάδας είναι <100 mg/L COD και ίση με τη συγκέντρωση του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής, το οποίο αποτελεί ένδειξη πιθανής ισορροπίας της συγκέντρωσης της οργανικής ύλης μεταξύ εδαφικού στρώματος και εδαφικού διαλύματος. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση των TPh, TN, TP στα δείγματα του αποβλήτου από την έξοδο της μονάδας βρισκόταν διαρκώς κάτω του ορίου μέτρησης για τους 2 προκαταρκτικούς κύκλους.

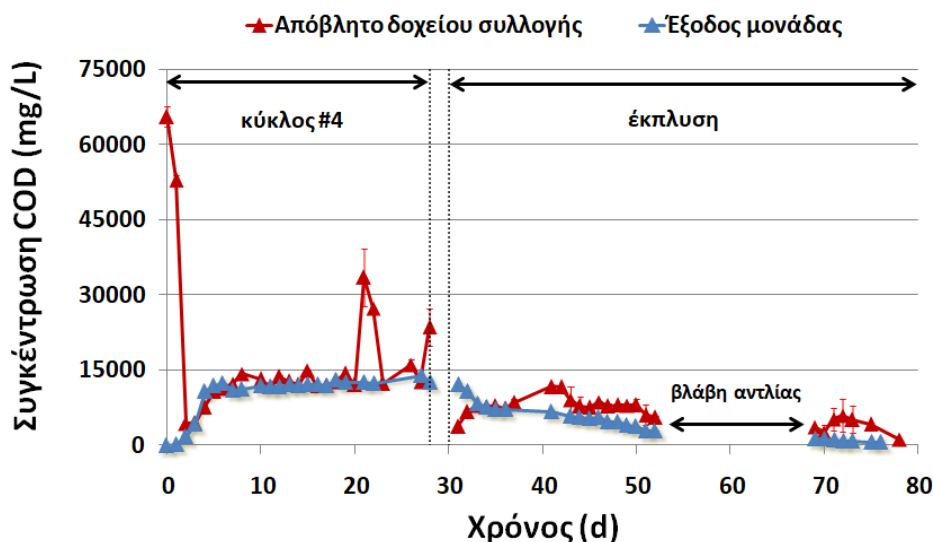


Διάγραμμα 2. Συγκέντρωση COD των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά *T. parviflora* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Κατά τον κύκλο #3, η συγκέντρωση COD στο ρεύμα εξόδου της μονάδας παρουσιάζει αντίστοιχα κορυφή τη 2^η ημέρα (3 195 mg/L) και σταδιακή μείωση έως την 9^η ημέρα (987 mg/L). Στον κύκλο αυτό ανατροφοδοτήθηκε απόβλητο (2^η παρτίδα OMW) τη 14^η ημέρα (κατά την επαναλειτουργία της αντλίας), ωστόσο παρατηρήθηκε πτώση του φυλλώματος των φυτών τρεις ημέρες μετά, οπότε ο κύκλος τερματίστηκε. Κατά την επεξεργασία της δεύτερης υποπαρτίδας αποβλήτου, η συγκέντρωση εξόδου της μονάδας παρέμεινε σχεδόν σταθερή, λόγω της μικρής χρονικής διάρκειας λειτουργίας της αντλίας (διακοπτόμενη τροφοδοσία). Στο τέλος του κύκλου (17^η ημέρα), η συγκέντρωση εξόδου της μονάδας ήταν 800 mg/L COD και η συγκέντρωση του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής είχε μειωθεί από 18 600 σε 9 100 mg/L COD (μείωση 51%). Σημειώνεται ότι η φυλλοροή των φυτών κατά τον κύκλο αυτό θεωρείται φυσιολογική και δεν αποδίδεται σε πιθανή καταπόνηση των φυτών από την επεξεργασία του αποβλήτου, λόγω της καλής συμπεριφοράς των φυτών (καλή ανάπτυξη και διατήρηση φυλλώματος) στον επόμενο κύκλο επεξεργασίας αποβλήτου υψηλής συγκέντρωσης COD (#4) κατά το 2^ο έτος λειτουργίας. Σημειώνεται επίσης, ότι κατά τον κύκλο #3 δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός αδιαπέρατου στρώματος στην επιφάνεια της μονάδας ούτε μείωση του ρυθμού διήθησης του αποβλήτου διαμέσου του εδάφους, όπως στον αντίστοιχο κύκλο της μονάδας με τα φυτά *J. acutus*.

Κατά τον πρώτο κύκλο του 2^{ου} έτους λειτουργίας της μονάδας (κύκλος #4), έγινε επεξεργασία OMW συγκέντρωσης 65 500 mg/L COD και όγκου 180 L. Παρατηρήθηκε αρχικά, ταχεία μείωση της συγκέντρωσης COD του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (διάρκειας 2 ημερών) έως 4 360 mg/L και στη συνέχεια σταδιακή αύξηση και σταθεροποίηση της περί τα 14 200 mg/L (Διάγραμμα 3).

Η αρχική μείωση της συγκέντρωσης COD του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής οφείλεται σε αραίωση του τελευταίου από το νερό που βρίσκεται προσροφημένο στο εδαφικό στρώμα κατά την έναρξη του πειραματικού κύκλου. Από την 8^η ημέρα έως το τέλος του κύκλου, παρότι τα ρεύματα εισόδου και εξόδου του συστήματος έχουν περίπου ίδια συγκέντρωση, η διαρκής απώλεια υγρού όγκου αποβλήτου υποδεικνύει διαρκή απομάκρυνση οργανικού φορτίου από το σύστημα. Όμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί και κατά τη λειτουργία τεχνητού υδροβιότοπου επεξεργασίας OMW από τους Grafias et al. (2010), η οποία αποδόθηκε επίσης σε συμπύκνωση του αποβλήτου λόγω σημαντικής απώλειας νερού από το σύστημα μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών.

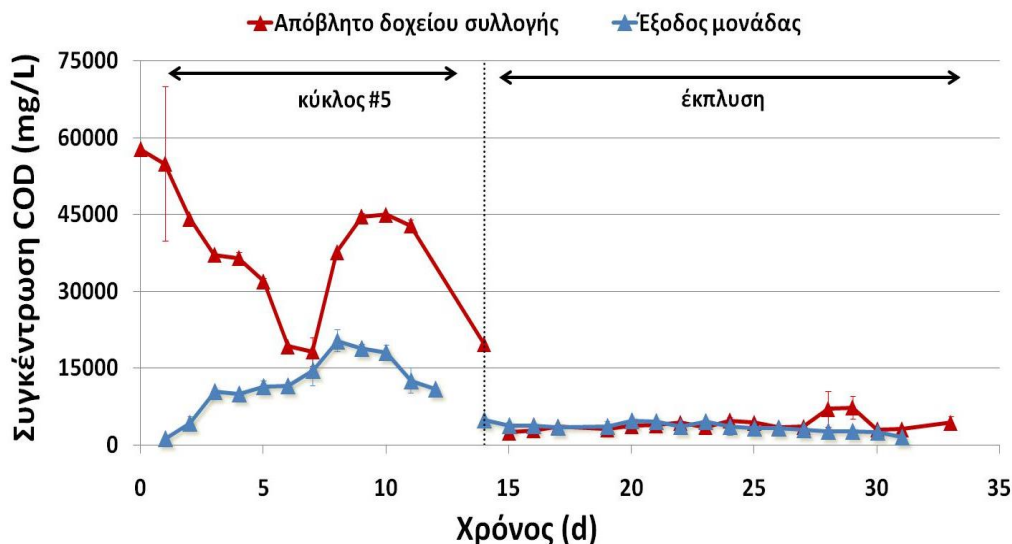


Διάγραμμα 3. Συγκέντρωση COD των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά *T. parviflora* (πειρ. κύκλος #4 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης -2^ο έτος λειτουργίας).

Σημειώνεται ότι, κατά τις τελευταίες ημέρες του κύκλου παρατηρήθηκε αυξημένη προώθηση σωματιδιακού υλικού του αποβλήτου στην επιφάνεια της μονάδας και μείωση της διαπερατότητας του εδάφους. Γενικά, η οργανική ύλη των OMW αποτελείται από δύο κλάσματα, ήτοι το κλάσμα των μη διαλυτών συστατικών που περιλαμβάνει το πολτό της ελιάς και είναι αιωρούμενο και κολλοειδές και το διαλυτό κλάσμα στην υδατική φάση, το οποίο περιλαμβάνει σάκχαρα, λίπη, αζωτούχες ενώσεις, οργανικά οξέα και φαινολικά συστατικά (Boukpana et al., 2014). Οι διακυμάνσεις που εμφανίζονται δε στη συγκέντρωση του ρεύματος εισόδου της μονάδας προς το τέλος του κύκλου #4, θα μπορούσαν να αποδοθούν στην αναρρόφηση αποβλήτου με μεγαλύτερο σωματιδιακό φορτίο (λόγω σταδιακής εξάντλησης του όγκου του αποβλήτου). Κατά τον κύκλο έκπλυσης που ακολούθησε εκροήθηκε έως και 14.6% του αρχικού οργανικού φορτίου του αποβλήτου (κατά την έναρξη του κύκλου #4).

Καθώς τα φυτά απεδείχθησαν ανθεκτικά κατά τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας OMW υψηλής συγκέντρωσης COD, ακολούθησε και δεύτερος κύκλος (κύκλος #5) επεξεργασίας OMW με όμοια συγκέντρωση οργανικού φορτίου (57 700 mg/L COD). Σκοπός ήταν η παρατήρηση της συμπεριφοράς της μονάδας σε συνθήκες επαναλαμβανόμενης επεξεργασίας OMW. Ο κύκλος #5 διέφερε ωστόσο ως προς την περίοδο εκτέλεσης (καλοκαίρι) και κατ' επέκταση ως προς τη φάση ανθοφορίας και το ρυθμό εξατμισοδιαπνοής των φυτών. Κατά τον κύκλο #5 παρατηρήθηκε αρχικά σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης COD του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής και εξίσωση των συγκεντρώσεων των ρευμάτων εισόδου και εξόδου την 7^η ημέρα, λόγω ανακατανομής της οργανικής ύλης στη μονάδα (Διάγραμμα 4).

Στον κύκλο αυτό, η συγκέντρωση COD του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής δεν εμφάνισε αρχικά απότομη πτώση, καθότι το έδαφος της μονάδας είχε αρχικά χαμηλό υδατικό περιεχόμενο. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε προσωρινή αύξηση συγκέντρωσης και στα δύο ρεύματα, η οποία οφείλεται πιθανότατα στη μείωση του όγκου του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής και κατά συνέπεια στην αναρρόφηση σωματιδιακού υλικού που έχει καθιζάνει στον πυθμένα του δοχείου. Στο τέλος του κύκλου, η συγκέντρωση εξόδου της μονάδας είναι 10 900 mg/L COD, ενώ η συγκέντρωση του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής είναι αντίστοιχα 19 640 mg/L COD (μείωση 66%). Κατά τον κύκλο έκπλυσης που ακολούθησε, η μέγιστη εκρόφηση οργανικού φορτίου είναι 3.79% επί του αρχικού οργανικού φορτίου κατά την έναρξη του κύκλου #5.



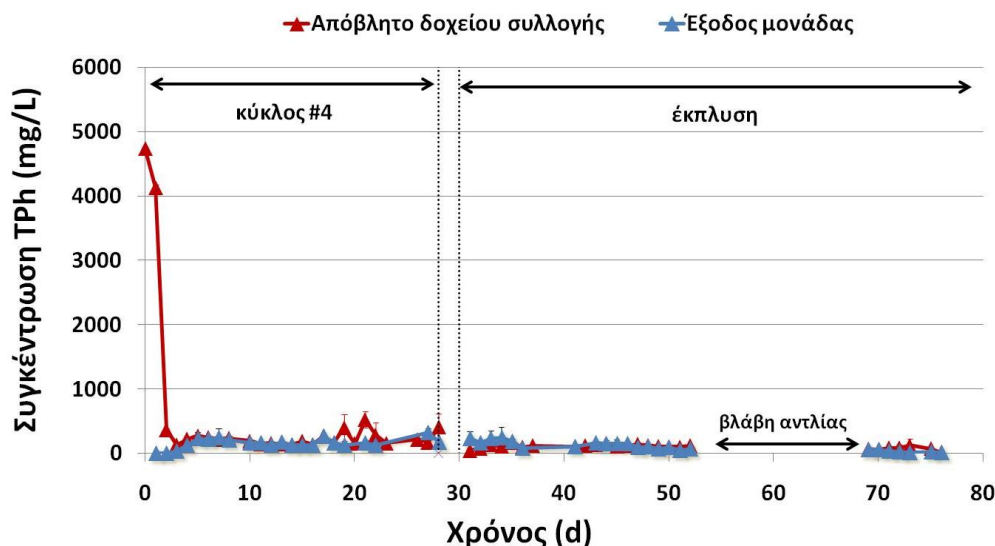
Διάγραμμα 4. Συγκέντρωση COD των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά *T. parviflora* (πειρ. κύκλος #5 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης - 2^ο έτος λειτουργίας).

Σημειώνεται ότι τα φυτά εμφάνισαν κατά τη διάρκεια του κύκλου #5 οπτικά σημάδια καταπόνησης, ήτοι αποχρωματισμό φύλλων και μερική φυλλοροή. Επιπλέον, παρά την προσθήκη καθαρού νερού βρύσης που ακολούθησε (έκπλυση), τα φυτά δεν ανέκαμψαν ποτέ και οδηγήθηκαν σε μααρασμό. Τέλος παρατηρήθηκε κατακερματισμός της επιφάνειας του εδάφους, όπως έχει αναφερθεί εξ' άλλου ως αποτέλεσμα της χρήσης των OMW ως νερό άρδευσης από τους Mahmoud et al. (2012).

4.1.2.2. Μεταβολή ολικών φαινολών του αποβλήτου

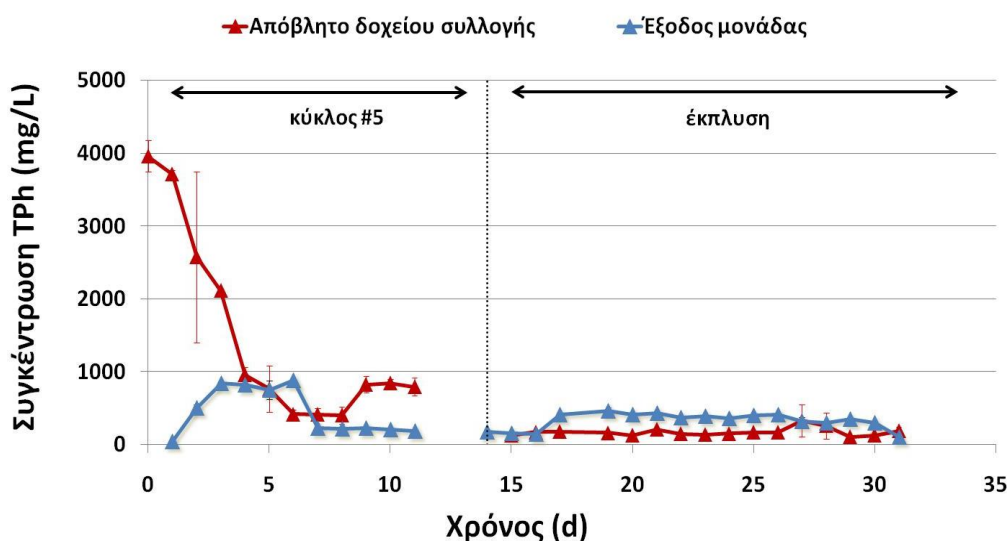
Η δυναμική της συγκέντρωσης TPh των OMW κατά τον κύκλο #4 (Διάγραμμα 5) στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* είναι όμοια με τη δυναμική της συγκέντρωσης COD κατά τον ίδιο κύκλο (Διάγραμμα 3). Συγκεκριμένα, παρατηρείται αντίστοιχη ταχεία μείωση της συγκέντρωσης TPh στο απόβλητο του δοχείου συλλογής από 4 735 σε 370 mg/L έως την 2^η ημέρα (93% μείωση) και διακύμανση της συγκέντρωσης στο εύρος 130-520 mg/L κατά την επόμενη περίοδο, έως τέλος του κύκλου. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση TPh του ρεύματος εξόδου, η οποία αρχικά είναι 4.73 mg/L, σταδιακά αυξάνεται έως την 7^η ημέρα σε 250 mg/L, ενώ στο τέλος του κύκλου είναι περίπου 180 mg/L.

Κατά την περίοδο έκπλυσης που ακολουθεί τον κύκλο #4, η μέγιστη εκρόφιση των ολικών φαινολών έφθασε το ποσοστό 1.96% (Πίνακας A2). Γενικά, τα αργιλικά εδάφη αναφέρεται ότι προσροφούν τις φαινόλες, λόγω του αρνητικού φορτίου των ανόργανων συστατικών τους, το οποίο δίνει στην άργιλο την ικανότητα να προσροφά θετικά φορτισμένα συστατικά (Santi et al., 2008).



Διάγραμμα 5. Συγκέντρωση TPh των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά *T. parviflora* (πειρ. κύκλος #4 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης - 2^ο έτος λειτουργίας).

Κατά τον κύκλο #5, η δυναμική της συγκέντρωσης των TPh του αποβλήτου στην είσοδο και έξοδο της μονάδας είναι επίσης όμοια με αντίστοιχη δυναμική της συγκέντρωσης του COD. Παρατηρείται ωστόσο, εξίσωση των συγκεντρώσεων TPh των ρευμάτων εισόδου και εξόδου κατά την 4^η ημέρα (Διάγραμμα 6), δηλαδή συντομότερα σε σχέση με το COD. Αυτό υποδηλώνει ταχύτερη κατανομή των φαινολών μεταξύ εδαφικού στρώματος και εδαφικού διαλύματος, η οποία είναι αναμενόμενη καθότι οι φαινόλες των OMW είναι υδατοδιαλυτές (Obied et al., 2005). Στη συνέχεια ακολουθεί μείωση της συγκέντρωσης TPh στο ρεύμα εξόδου της μονάδας έως 190 mg/L και αντίστοιχα σε 790 mg/L (μείωση 80%) στο απόβλητο του δοχείου συλλογής. Κατά την περίοδο έκπλυσης του εδαφικού στρώματος που ακολουθεί τον κύκλο #5, η εκρόφιση των TPh φθάνει έως και 4.11% επί του ολικού αρχικού φορτίου TPh (κατά την έναρξη του κύκλου #5).



Διάγραμμα 6. Συγκέντρωση TPh των OMW στο δοχείο συλλογής και στο ρεύμα εξόδου της μονάδας με τα φυτά *T. parviflora* (πειρ. κύκλος #5 και ακόλουθος κύκλος έκπλυσης - 2^ο έτος λειτουργίας).

4.1.3. Μονάδες φυτών *P. granatum* και *M. communis*

Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* λειτούργησαν κατά το ίδιο χρονικό διάστημα και επεξεργάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες OMW, με το ίδιο επίπεδο οργανικού φορτίου.

Οι δύο πρώτοι πειραματικοί κύκλοι που εκτελέστηκαν (κύκλοι #1 και #2) χαρακτηρίζονται ως προκαταρκτικοί και περιελάμβαναν επεξεργασία OMW χαμηλού οργανικού φορτίου, προκειμένου να εγκλιματιστούν τα φυτά στο περιβάλλον του ρύπου. Κατά τους κύκλους αυτούς (σε αντίθεση με τους αντίστοιχους κύκλους στις μονάδες με τα φυτά *J. acutus* και *T. parviflora*) δεν έγινε προσθήκη καθαρού νερού στη τμήμα συλλογής του αποβλήτου. Η αρχική μέση συγκέντρωση COD του αποβλήτου που τροφοδοτήθηκε στις δύο μονάδες ήταν 2 700 mg/L για τον κύκλο #1 και 6 200 mg/L για το κύκλο #2, με αντίστοιχους μέσους όγκους αποβλήτου 190 L και 110 L. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου και οι λειτουργικές παράμετροι για κάθε κύκλο και κάθε μονάδα δίνονται στον πίνακα 10. Ακολούθησε 3^{ος} κύκλος επεξεργασίας OMW μέτριου οργανικού φορτίου, με μέση συγκέντρωση COD 12 400 mg/L και μέσο όγκο 80 L. Η τροφοδοσία του αποβλήτου στις μονάδες ήταν καθημερινή και συνεχής για 12 ώρες, καθώς το έδαφος των μονάδων είναι αμμώδες, με καλή αποστράγγιση και αερισμό και τα δέντρα έχουν υψηλές απαιτήσεις σε νερό.

Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε κατά το 1^ο έτος λειτουργίας των μονάδων προήλθε από δεξαμενή εξάτμισης τριφασικού ελαιοτριβείου και είχε υψηλό pH (7.5-7.9), μη τυπικό των φρέσκων αποβλήτων OMW. Γενικά, τα OMW που προέρχονται από δεξαμενές εξάτμισης έχουν μειωμένη περιεκτικότητα σε οργανικά και θρεπτικά συστατικά, λόγω κροκίδωσης και καθίζησης του σωματιδιακού τους φορτίου (Moraetis et al., 2011). Εκτός των παραπάνω, αναφέρεται επίσης ότι τα OMW περιέχουν -παρά την ισχυρή αντιμικροβιακή τους δράση- βακτήρια, ζύμες και υφομύκητες (εως 10⁵ κύτταρα/mL) (Regni et al., 2017), τα οποία ενισχύουν τις διεργασίες αποδόμησης του αποβλήτου και τη μείωση του BOD₅ και των αιωρούμενων στερεών του στις δεξαμενές εξάτμισης (Mantzavinos and Kalogerakis, 2005; Roig et al., 2006; McNamara et al., 2008).

Η συμπεριφορά των μονάδων κατά την επεξεργασία OMW υψηλής συγκέντρωσης COD εξετάστηκε την επόμενη θερινή περίοδο (2^ο έτος λειτουργίας), κατά τη διάρκεια ενός πειραματικού κύκλου (κύκλος #4) με τροφοδοσία αποβλήτου μέσης συγκέντρωσης 39 300 mg/L COD και μέσου όγκου 180 L. Τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου για τον κύκλο #4 δίνονται στον πίνακα 11. Κατά τις τελευταίες ημέρες του κύκλου #4 εμφανίστηκαν συμπτώματα καταπόνησης των φυτών και στις δύο πιλοτικές μονάδες και συνεπώς δεν ακολούθησε επαναληπτικός κύκλος επεξεργασίας αποβλήτου υψηλού COD, όπως αντίστοιχα στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora*. Σημειώνεται, ότι σε καμμία από τις δύο μονάδες δεν παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού διήθησης του αποβλήτου διαμέσου του εδαφικού στρώματος, ούτε συγκέντρωση σωματιδιακής οργανικής ύλης στην επιφάνεια της μονάδας, το οποίο πιθανότατα οφείλεται στη μη ανάδευση του αποβλήτου.

Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας OMW με χαμηλή έως μέτρια συγκέντρωση COD στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (1^ο έτος λειτουργίας).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	#1		#2		#3		#3 (έκπλυση)	
Ημ. έναρξης	11/7/16		26/7/16		20/8/16		1/9/16	
Ημ. λήξης	25/7/16		6/8/16		28/8/16		16/9/16	
Χρ. Διάστημα επεξεργασίας (d)	14		11		8		15	
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ								
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	27.0		28.4		25.9		25.2	
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	0		0		0		0	
Διάρκεια λειτουργίας αντλίας(h/d, d/w)	12 h/d- 7 d/w							
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Ογκομετρική Παροχή αντλίας (L/h)	4.74	6.32	4.74	6.32	4.87	5.41	5.07	6.43
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ								
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Αρχικός όγκος (L)	197	185	107.5	120	72.5	90	95	110
COD (mg/L)	2 655	2 654	5 912	6 506	12 237	12 631	50	67
	±123.74	±33.94	±485.8	±159.10	±53.03	±327.39	±28.28	±3.53

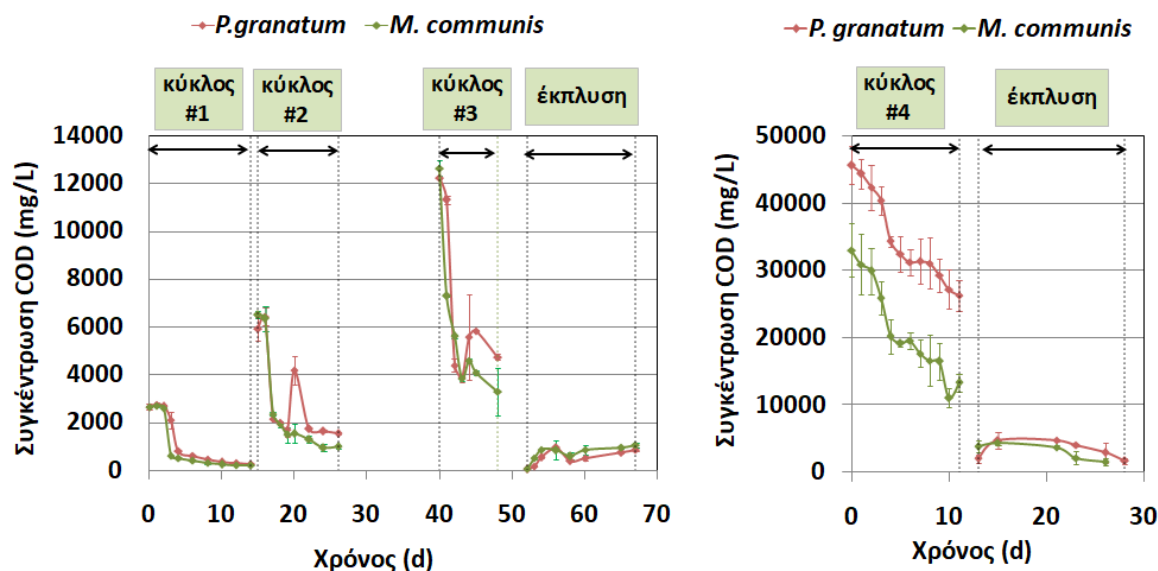
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	#1		#2		#3		#3 (έκπλυση)	
	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ				ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΕΡΟΥ ΕΚΠΛΥΣΗΣ			
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
BOD₅ (mg/L)	1 300 ±141.42	1 100 ±414.42	2 200 ±565.68	1 800 ±565.68	2 000 ±282.84	2 000 ±565.68	5 ±0.00	15 ±7.07
TPh (mg/L)	265 ±3.35	240 ±7.00	588 ±56.72	640 ±18.29	1 210 ±27.08	1 167 ±34.33	0 ±0.47	14 ±0.41
TN (mg/L)	106 ±15.56	107 ±15.64	302 ±42.43	302 ±35.36	655 ±38.89	640 ±49.50	6.75 ±0.07	4.4 ±0.14
TP (mg/L)	21.5 ±1.91	22 ±2.76	76.3 ±4.53	80 ±6.52	117 ±13.72	122 ±10.18	1.23 ±0.14	2.0 ±0.52
pH	7.81	7.71	8.35	8.25	7.79	7.72	8.06	7.79
DO (mg/L)	3.10	3.04	1.89	1.59	0.63	0.76	4.71	4.51
EC (mS/cm)	3.12	2.99	8.15	8.17	15.57	15.09	0.463	0.685
SAL (‰)	1.62	1.55	4.52	4.52	9.07	8.77	0.22	0.53
Φυσ/χημικοί προσδιορισμοί	COD, BOD ₅ , TPh, TN, TP, pH, DO, EC, SAL, TDS							

Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας ΟΜΩ με υψηλή συγκέντρωση COD στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (2^ο έτος λειτουργίας).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	#4	#4 (έκπλυση)		
Ημ. έναρξης	29/6/17	12/7/17		
Ημ. λήξης	11/7/17	27/7/17		
Χρ. Διάστημα επεξεργασίας (d)	12	15		
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ				
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	28.7	27.3		
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	0	0		
Διάρκεια λειτουργίας αντλίας (h/d)	12 h/d- 7 d/w			
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Ογκομετρική Παροχή αντλίας (L/h)	4.5	4.05	4.5	4.05
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ		ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΕΡΟΥ ΕΚΠΛΥΣΗΣ		
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Αρχικός όγκος (L)	180	185	142	145
COD (mg/L)	45 650 ±2 758	33 000 ±3 960	2 020 ±679	3 790 ±870
BOD ₅ (mg/L)	25 000 ±3 536	17 500 ±7 071	470 ±14.1	480 ±56.6
TPh (mg/L)	3 291 ±327.8	2 386 ±232.6	75 ±28.4	93 ±18.3
TN (mg/L)	449 ±54.45	340 ±19.80	12 ±2.49	15 ±5.05
TP (mg/L)	223 ±21.21	155 ±7.92	2 ±1.20	4 ±2.97
pH	5.03	4.94	6.93	7.07
DO (mg/L)	4.89	4.81	6.1	6.58
EC (mS/cm)	12.17	10.38	1.589	3.12
SAL (‰)	6.97	5.85	0.8	1.63
Φυσ/χημικοί προσδιορισμοί	COD, BOD ₅ , TPh,TN, TP,pH, DO, EC, SAL,TDS			

4.1.3.1. Μεταβολή οργανικής ύλης του αποβλήτου

Η μεταβολή της συγκέντρωσης COD των OMW κατά την διάρκεια των τεσσάρων κύκλων επεξεργασίας στις δύο πιλοτικές μονάδες δίνεται στο διάγραμμα 7. Στους δύο πρώτους κύκλους, παρατηρείται αρχικά μικρής διάρκειας καθυστέρηση στη μείωση της συγκέντρωσης COD, η οποία αποδίδεται στην μειωμένη εκροή διηθήματος του αποβλήτου από την εδαφική στιβάδα, η οποία καθυστερεί την αραίωση του αποθηκευμένου αποβλήτου στο τμήμα συλλογής. Η μειωμένη ροή του αποβλήτου διαμέσου του ακόρεστου εδαφικού στρώματος είναι αποτέλεσμα της χαμηλής υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους, λόγω του χαμηλού αρχικού υδατικού του περιεχομένου.



Διάγραμμα 7. Συγκέντρωση COD των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά *P.granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1ο έτος λειτουργίας).

Κατά την επεξεργασία OMW χαμηλής συγκέντρωσης COD (κύκλοι #1 και #2), εμφανίζεται αρχικά σε κάθε κύκλο ένας ταχύς ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης COD και στις δύο μονάδες. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση COD μειώνεται έως 70-80% μέχρι την 4^η ημέρα και έως 64% μέχρι τη 2^η ημέρα στους κύκλους #1 και #2 αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται σε προσρόφιση της οργανικής ύλης του αποβλήτου στο εδαφικό στρώμα κάθε μονάδας, σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη απομάκρυνση των ευκόλως αποδομοούμενων οργανικών του αποβλήτου, τα οποία καταναλώνονται άμεσα από τους μικροοργανισμούς. Ταχεία ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης των OMW έχει αναφερθεί επίσης από τους Kotsou et al. (2004), Piotrowska et al. (2006), Mechri et al. (2007), Sierra et al. (2007) και Di Serio et al. (2008) κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος. Η προσωρινή αύξηση της συγκέντρωσης COD του αποβλήτου, διάρκειας 1-2 ημερών, αμέσως μετά την ταχεία αρχική της μείωση στους κύκλους #2 και #3, αποδίδεται στην εν εξελίξει κατανομή της οργανικής ύλης του αποβλήτου μεταξύ εδάφους και εδαφικού διαλύματος. Όμοια δυναμική παρουσιάζουν στις αντίστοιχες χρονικές στιγμές και οι συγκεντρώσεις των TPh, TN και TP.

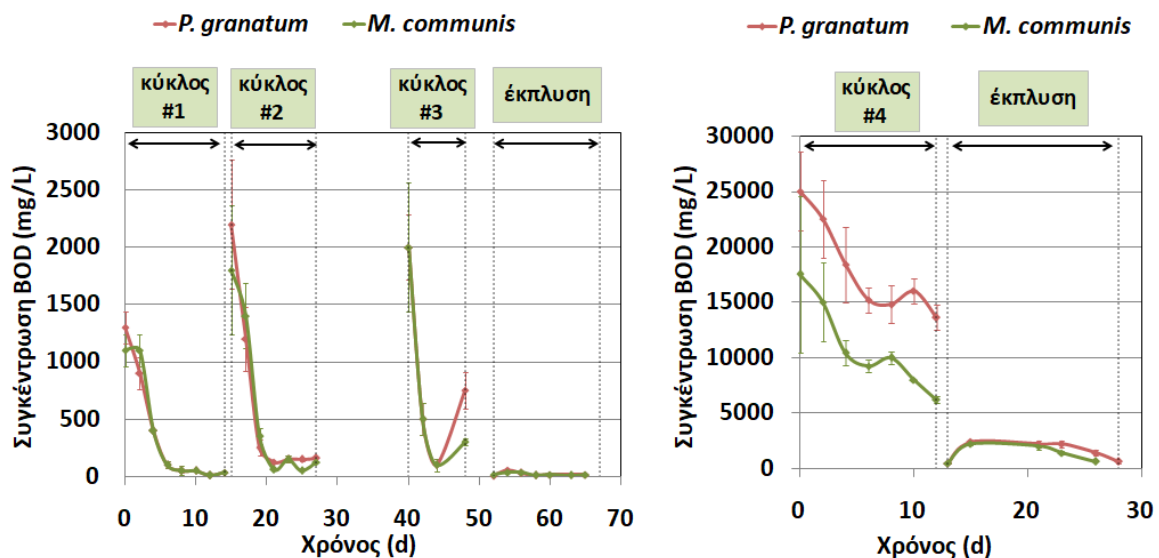
Ακολουθώντας και έως το τέλος κάθε πειραματικού κύκλου, αποκαθίσταται σταδιακά θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ υγρής (εδαφικού διαλύματος) και στερεής φάσης (εδάφους) ως προς τη διαλυμένη οργανική ύλη και η μείωση της συγκέντρωσης COD αποκτά χαμηλότερο ρυθμό, ο οποίος καθορίζεται από το ρυθμό αποδόμησης της οργανικής ύλης του αποβλήτου και από την πρόσληψη εσωτερικό των φυτών.

Κατά τις τελευταίες ημέρες των δύο πρώτων κύκλων, η συγκέντρωση COD του αποβλήτου εμφανίζεται σχετικά σταθερή (Διάγραμμα 7). Αυτή η παρατήρηση δε συνεπάγεται ωστόσο συνθήκες μη απομάκρυνσης της οργανικής ύλης, καθότι ο συνολικός όγκος του αποβλήτου στη μονάδα διαρκώς μειώνεται λόγω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών, με συνεπακόλουθη τη μείωση του

συνολικού οργανικού φορτίου στο σύστημα. Κατά τον κύκλο #3, η συγκέντρωση COD μειώνεται έως το τέλος του κύκλου κατά 61% και 74% για τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντίστοιχα.

Κατά την επεξεργασία OMW υψηλού οργανικού φορτίου στον κύκλο #4 (2^ο πειραματικό έτος), η συνολική μείωση της συγκέντρωσης COD στο τέλος του κύκλου ανήλθε σε 42% και 60% για τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντίστοιχως. Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης COD παρέμεινε καθ'όλη τη διάρκεια του κύκλου #4 υψηλός, το οποίο ενδεχομένως οφείλεται σε αυξημένο ρυθμό των διεργασιών απομάκρυνσης των οργανικών, καθώς το φρέσκο απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε στον κύκλο αυτό έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ευκόλως αποδομήσιμα οργανικά, συγκριτικά με το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε κατά το 1^ο έτος λειτουργίας (από δεξαμενή εξάτμισης). Ομοίως, οι Kotsou et al. (2004) έχουν αναφέρει ότι καθ' όσον τα OMW προστίθενται στο έδαφος, η μικροβιακή δραστηριότητα σε αυτό συνεχίζεται, ενώ λαμβάνει χώρα απότομη μείωση της, όταν σταματά η προσθήκη του αποβλήτου. Η μέγιστη μάζα του εκροφούμενου COD μετά τους κύκλους #3 και #4 στις δύο πιλοτικές μονάδες δίνεται στο παράρτημα Α (Πίνακας Α3 και Πίνακας Α4 αντίστοιχα).

Η μεταβολή της συγκέντρωσης BOD₅ του αποβλήτου δίνεται αντίστοιχως στο διάγραμμα 8. Κατά τις πρώτες 6 ημέρες της ανακυκλοφορίας του αποβλήτου, τόσο στον κύκλο #1 όσο και στον #2, η συγκέντρωση BOD₅ μειώνεται και στις δύο πιλοτικές μονάδες περισσότερο από 90% και φθάνει τελικώς κατά μ.ο. σε 35 mg/L και 140 mg/L αντίστοιχως. Κατά τον κύκλο #3 αντίστοιχα, το BOD₅ μειώνεται ταχέως από κατά μ.ο. 2 000 mg/L σε 300 mg/L (μείωση 85%) έως την 4^η ημέρα.



Διάγραμμα 8. Συγκέντρωση BOD₅ των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Η ευκόλως αποδομήσιμη οργανική ύλη των OMW, η οποία προσδιορίζεται από την παράμετρο BOD₅, αναφέρεται συχνά ότι ανοργανοποιείται ταχέως (Saadi et al., 2007; Mekki et al., 2009; Chartzoulakis et al., 2010; Regni et al., 2017) από βακτήρια, μύκητες και ζύμες του εδάφους (McNamara et al., 2008) ως πηγή άνθρακα και ενέργειας για τη δημιουργία νέων κυττάρων και για τη συντήρηση των υφισταμένων. Η εφαρμογή των OMW στο έδαφος έχει αναφερθεί ότι διεγείρει τη μικροβιακή αναπνοή του εδάφους (Piotrowska et al., 2006, 2011; Sierra et al., 2007) και τη δραστηριότητα των ενζύμων που εμπλέκονται στον κύκλο άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων της αφυδρογονάσης και της ουρεάσης (Piotrowska et al., 2006). Ειδικά σε μικρού χρονικού ορίζοντα πειράματα εφαρμογής OMW στο έδαφος, έχει αναφερθεί ότι οι μικροοργανισμοί του εδάφους ανταποκρίνονται αμέσως στην προσθήκη του αποβλήτου, όπως παρατηρείται από ταχεία αύξηση της

μικροβιακής αναπνοής (Kotsou et al., 2004). Ταχεία ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης των OMW έχουν αναφέρει επίσης οι Piotrowska et al. (2006), Mechri et al. (2007), Sierra et al. (2007), Di Serio et al. (2008) και Di Bene et al. (2013).

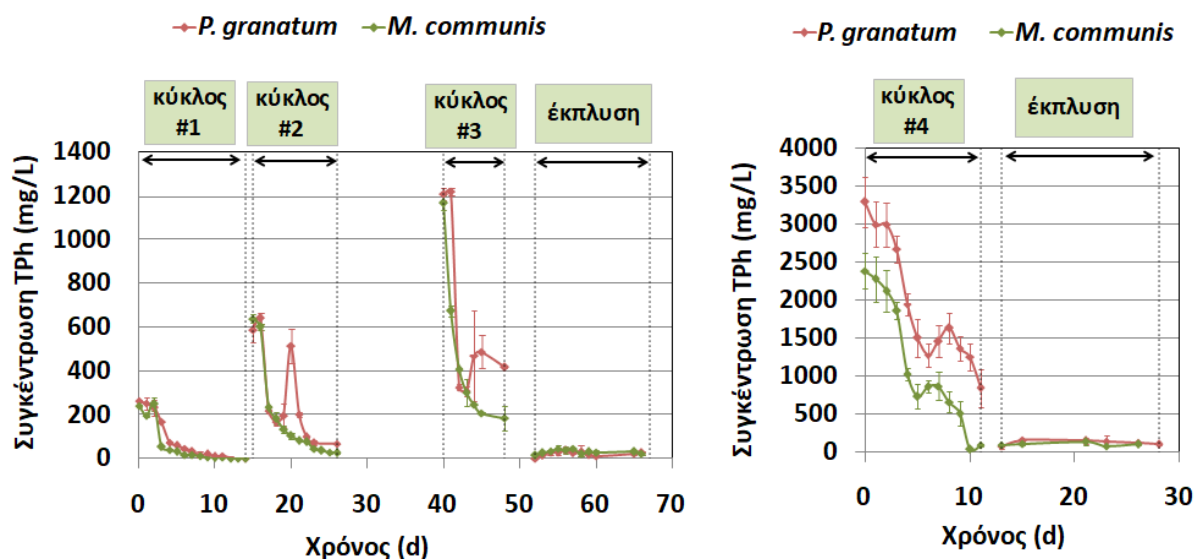
Κατά τους κύκλους #1-#3, ο λόγος BOD₅/COD των OMW που εφαρμόστηκαν είναι μικρότερος από 0.5, ήτοι το απόβλητο περιλαμβάνει ένα σχετικά μικρό κλάσμα βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου (Zhang et al., 2020), εφόσον άλλωστε προέρχεται από δεξαμενή εξάτμισης. Επιπλέον, η πρόσληψη οργανικών μορίων από τα φυτά είναι αναμενόμενη, καθώς οι ευκόλως αποδομήσιμες οργανικές ουσίες των OMW περιλαμβάνουν σάκχαρα, πρωτεΐνες και άλλα συστατικά που προσλαμβάνονται εύκολα από τα φυτά (Reichenauer and Germida, 2008).

Κατά τις τελευταίες ημέρες τόσο του κύκλου #3 όσο και του κύκλου #4, η συγκέντρωση BOD₅ αυξάνεται παροδικά, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί σε πιθανό εμπλουτισμό της δεξαμενής BOD₅ του αποβλήτου από την ενζυμική αποδόμηση των δύσκολα αποδομώμενων οργανικών μορίων των OMW, η οποία έχει αναφερθεί άλλωστε από πολλούς ερευνητές (Mekki et al., 2006; Tsiknia et al., 2014; Belaaziz et al., 2016). Σημειώνεται ότι στο μελετούμενο σύστημα φυτοαποκατάστασης κυριαρχούν κυρίως αερόβιες συνθήκες λόγω της ανακυκλοφορίας του αποβλήτου, οι οποίες ενδέχεται να ευνοούν τις διεργασίες που μετατρέπουν τα δύσκολα αποδομώμενα οργανικά μόρια σε εύκολα αποδομήσιμες μορφές.

4.1.3.2. Μεταβολή ολικών φαινολών του αποβλήτου

Η δυναμική της συγκέντρωσης των TPh (Διάγραμμα 9) είναι γενικά όμοια με τη δυναμική της συγκέντρωσης COD για όλους τους κύκλους επεξεργασίας. Οι ομοιότητες στη δυναμική των δύο παραμέτρων είναι εμφανέστερες κατά τους κύκλους του 1^{ου} έτους λειτουργίας, πιθανόν λόγω χρήσης αποβλήτου προερχόμενου από δεξαμενή εξάτμισης, όπου ένα μεγάλο κλάσμα του βιοαποδομήσιμου φορτίου του έχει ήδη απομακρυνθεί (Moraetis et al., 2011), οπότε οι πολυμερισμένες και δύσκολα αποδομήσιμες πολυφαινόλες αναμένεται να κυριαρχούν μεταξύ των οργανικών συστατικών του αποβλήτου.

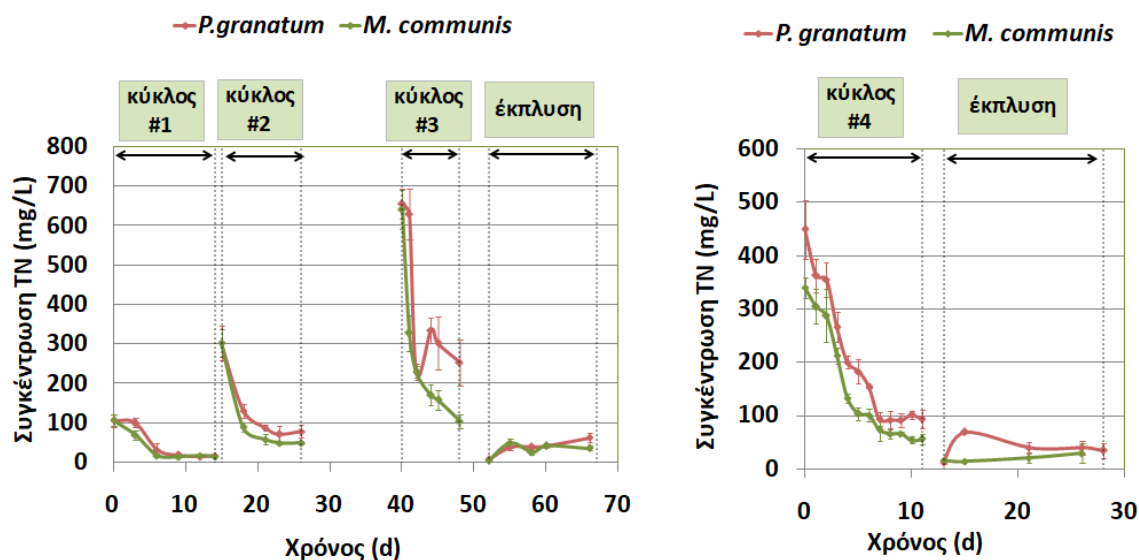
Στους κύκλους #1 και #2 υπήρξε μεγάλη συνολική μείωση της συγκέντρωσης TPh του αποβλήτου και στις δύο μονάδες, μεγαλύτερη από 88% και 96% για τη μονάδα *P. granatum* και *M. communis* αντίστοιχα (Διάγραμμα 9). Στον κύκλο #3 ωστόσο, η συγκέντρωση των TPh μειώθηκε μόνο κατά 65% στη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 84% στη μονάδα με τα φυτά *M. communis*. Στον κύκλο #4, η συγκέντρωση των TPh μειώθηκε συνολικά σε 74% και 95% στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντίστοιχα.



Διάγραμμα 9. Συγκέντρωση TPh των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά *P.granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλος #4 και ακόλουθος κύκλος έκπτυξης -2^ο έτος λειτουργίας).

4.1.3.3. Μεταβολή ολικού αζώτου του αποβλήτου

Κατά τους κύκλους #1 και #2, η συγκέντρωση TN του αποβλήτου μειώθηκε μέχρι την 6^η ημέρα κατά μ.ο. έως και 70% για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 82% για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis* (Διάγραμμα 10).

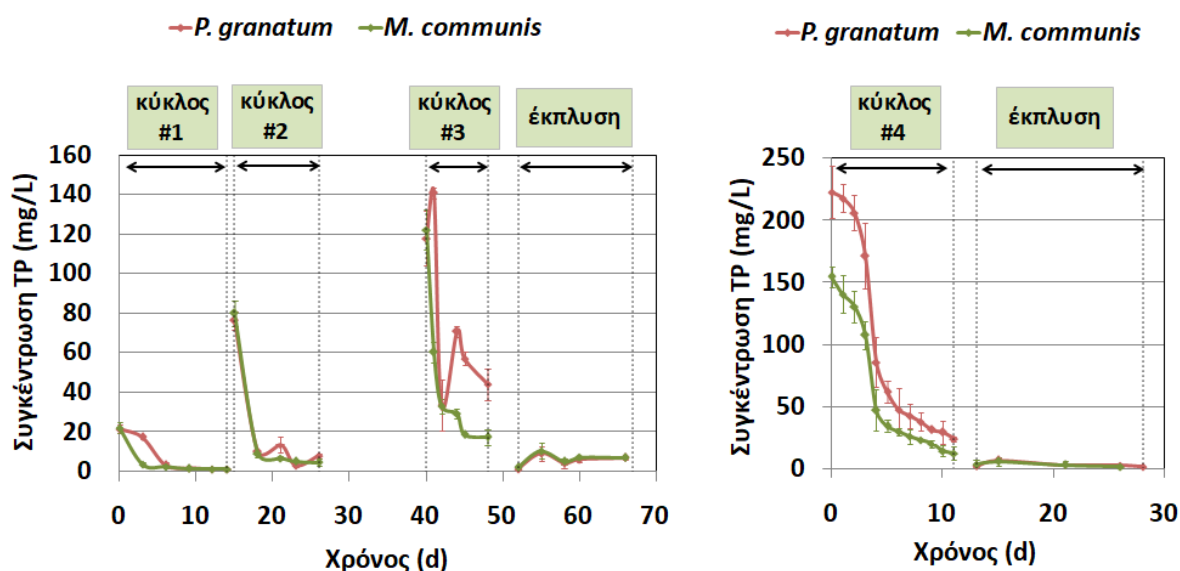


Διάγραμμα 10. Συγκέντρωση TN των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Στη συνέχεια, η συγκέντρωση TN σταθεροποιήθηκε και στις δύο μονάδες σε 15 mg/L και 60 mg/L κατά μ.ο. στους κύκλους #1 και #2 αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του TN παρουσιάζει όμοια δυναμική με αυτή της συγκέντρωσης του BOD₅ (Διάγραμμα 8), το οποίο πιθανόν υποδηλώνει ότι η απομάκρυνση του BOD₅ συνδέεται κινητικά με την απομάκρυνση του TN. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε ταυτόχρονη κατανάλωση BOD₅ και αζώτου κατά την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, είτε και σε πρόσληψη από τα φυτά μορίων αζωτούχων οργανικών ενώσεων. Ωστόσο, κατά τους κύκλους #3 και #4, η συγκέντρωση του TN ακολουθεί διαφορετική τάση μεταβολής από αυτή της συγκέντρωσης BOD₅, πιθανότατα λόγω εμπλουτισμού της δεξαμενής BOD₅ του αποβλήτου από την αποδόμηση της οργανικής ύλης και του σημαντικά υψηλότερου C/N του αποβλήτου κατά τον κύκλο #4.

4.1.3.4. Μεταβολή ολικού φωσφόρου του αποβλήτου

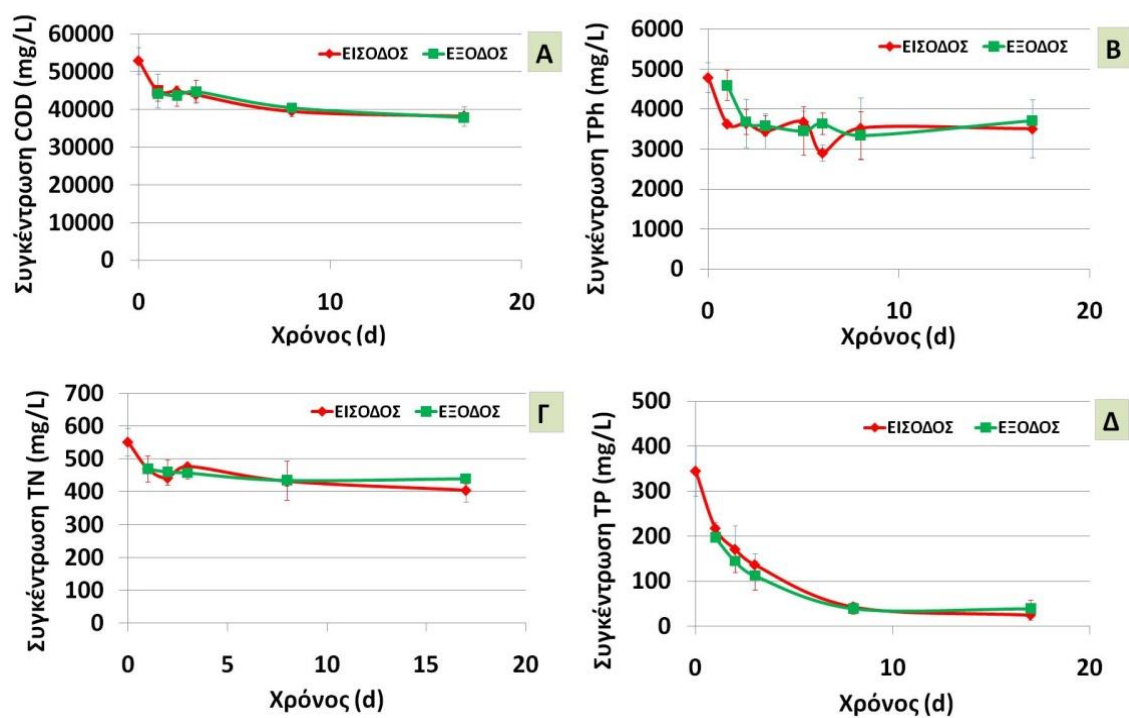
Η συγκέντρωση TP του αποβλήτου μειώνεται κατά το τέλος των κύκλων #1, #2 και #4 περισσότερο από 90% (Διάγραμμα 11) και στις δύο πιλοτικές μονάδες. Η συνολική μείωση κατά το τέλος του κύκλου #3 ήταν 63% και 85% για τη μονάδα *P. granatum* και *M. communis* αντίστοιχα. Παρατηρείται επίσης, ότι η δυναμική της συγκέντρωσης του TP δε σχετίζεται γενικά με τη δυναμική των υπολοίπων παραμέτρων. Συγκεκριμένα, κατά τον κύκλο #4, η μεταβολή της συγκέντρωσης του TP δεν παρουσιάζει διακυμάνσεις (όπως στις προηγούμενες παραμέτρους), το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στη σχετική επικράτηση των διεργασιών προσρόφησης έναντι των διεργασιών απομάκρυνσης του TP από τους μικροοργανισμούς και την πρόσληψη από τα φυτά. Οι Achak et al. (2019) έχουν παρατηρήσει επίσης μείωση 96.45% του περιεχόμενου ολικού φωσφόρου των OMW κατά την διήθηση τους μέσω φίλτρου άμμου.



Διάγραμμα 11. Συγκέντρωση TP των OMW στο τμήμα συλλογής των μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

4.1.4. Ανακυκλοφορία OMW σε εδαφικό στρώμα χωρίς βλάστηση

Στο πλαίσιο της πειραματικής μελέτης, εκτελέστηκε επίσης ανεξάρτητος πειραματικός κύκλος ανακυκλοφορίας OMW σε μονάδα εδάφους χωρίς βλάστηση. Συγκεκριμένα, εντός περιέκτη 60 L τοποθετήθηκε στιβάδα χαλικιών στον πυθμένα και 35.8 kg εδαφικού μίγματος ίδιου με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*. Σε ξεχωριστό δοχείο (συλλογής του αποβλήτου) τροφοδοτήθηκαν 40 L OMW με COD: $52\,950 \pm 3\,535$ mg/L, TPh: $4\,789 \pm 372$ mg/L, TN: 552.5 ± 42.42 mg/L και TP: 345.2 ± 55.43 mg/L. Το απόβλητο τροφοδοτούνταν αδιαλείπτως (24 h/d) μέσω περισταλτικής αντλίας (με ρυθμό τροφοδοσίας 4.5 L/h) στην επιφάνεια του εδάφους της μονάδας, από όπου στη συνέχεια διηθούνταν διαμέσου του εδαφικού στρώματος και κατέληγε ξανά στο δοχείο συλλογής. Δείγμα αποβλήτου λαμβάνονταν το αργότερο ανά δύο ημέρες, τόσο από την είσοδο όσο και από την έξοδο της μονάδας. Στα δείγματα αποβλήτου έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης των παραμέτρων COD, TPh, TN και TP και τα αποτελέσματα δίνονται στο διάγραμμα 12. Η ανακυκλοφορία του αποβλήτου έλαβε χώρα για χρονικό διάστημα 17 ημερών, πέραν του οποίου η μείωση της συγκέντρωσης των συστατικών του αποβλήτου ήταν σχεδόν αμελητέα. Σημειώνεται και στο σημείο αυτό, ότι η σχεδόν σταθερή συγκέντρωση του αποβλήτου στο ρεύμα εισόδου και εξόδου της μονάδας κατά τις τελευταίες ημέρες της ανακυκλοφορίας του, δεν υποδεικνύει μηδενική απομάκρυνση οργανικής ύλης και θρεπτικών, καθώς υπάρχει παράλληλα απώλεια νερού από το απόβλητο μέσω της εξάτμισης.



Διάγραμμα 12. Μεταβολή των παραμέτρων (Α) COD, (Β) TPh, (Γ) TN και (Δ) TP των OMW στην είσοδο και έξοδο της μονάδας ανακυκλοφορίας OMW υψηλού COD χωρίς παρουσία βλάστησης.

4.2. Μεταβολή περιεχόμενης χλωροφύλλης στα φύλλα των φυτών

Καθ' όλη την πειραματική περίοδο, η περιεχόμενη χλωροφύλλη α και b καθώς και η ολική χλωροφύλλη προσδιοριζόταν τακτικά στα φύλλα των φυτών των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* και των αντίστοιχων φυτών-μαρτύρων. Τα φυτά-μάρτυρες είναι φυτά ίδιας ηλικίας με αυτά των πιλοτικών μονάδων, βρίσκονται φυτεμένα σε γλάστρες και ποτίζονται κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου με νερό (εικ. 15Γ,Δ). Κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1^{ου} έτους, τα φυτά και των δύο πιλοτικών μονάδων γενικά επέδειξαν καλή συμπεριφορά κατά την επεξεργασία OMW χαμηλής και μέτριας συγκέντρωσης COD (εικ. 15Α,Β).



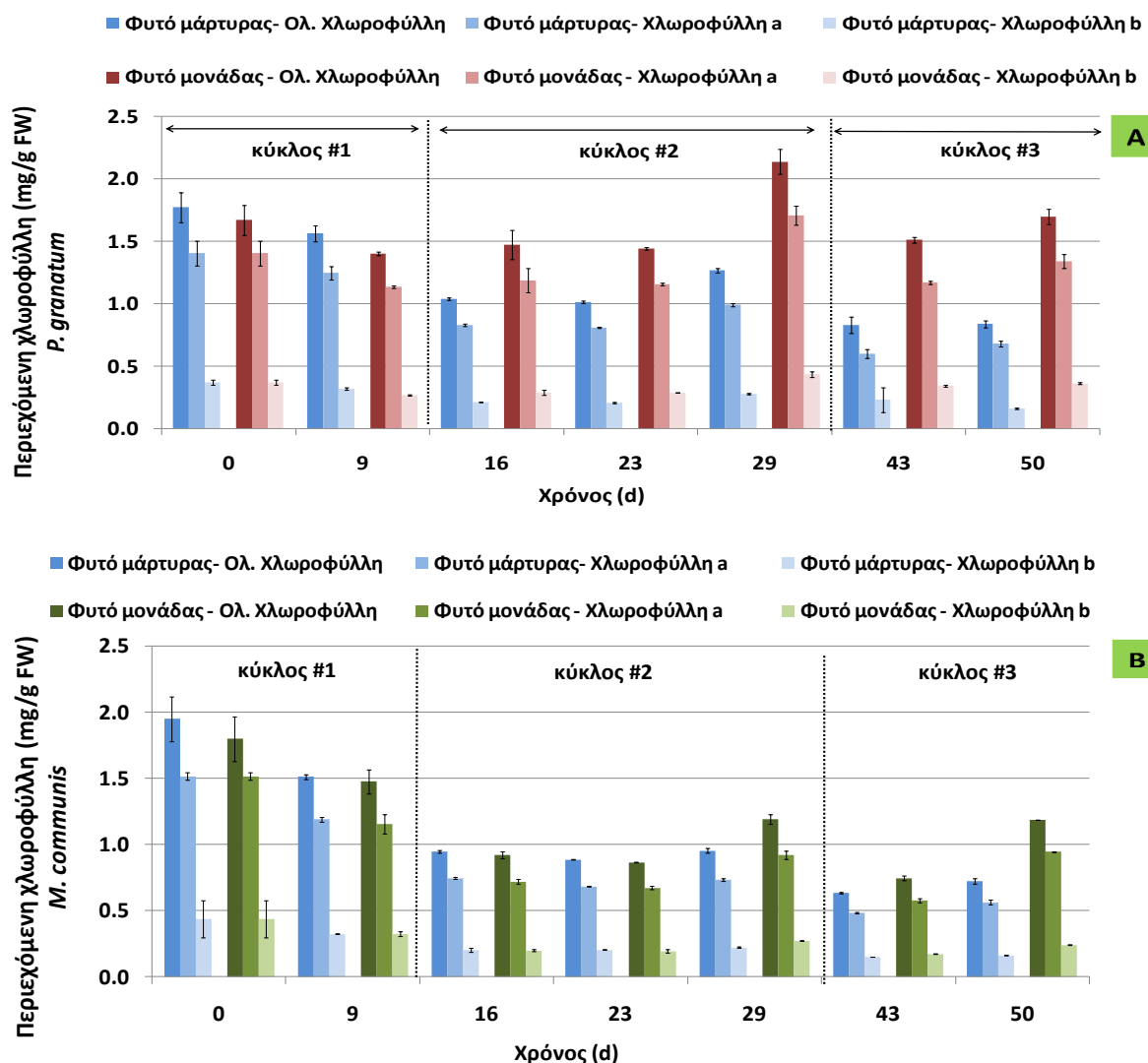
Εικόνα 15. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) *P. granatum*, (Β) *M. communis*, και τα φυτά-μάρτυρες (Γ) *P. granatum*, (Δ) *M. communis* L. στο τέλος του πειρ. κύκλου #2 (1^ο έτος λειτουργίας).



Εικόνα 16. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) *P. granatum*, (Β) *M. communis*, και τα φυτά μάρτυρες (Γ) *P. granatum*, (Δ) *M. communis* στο τέλος του πειρ. κύκλου #3 (1^ο έτος λειτουργίας).

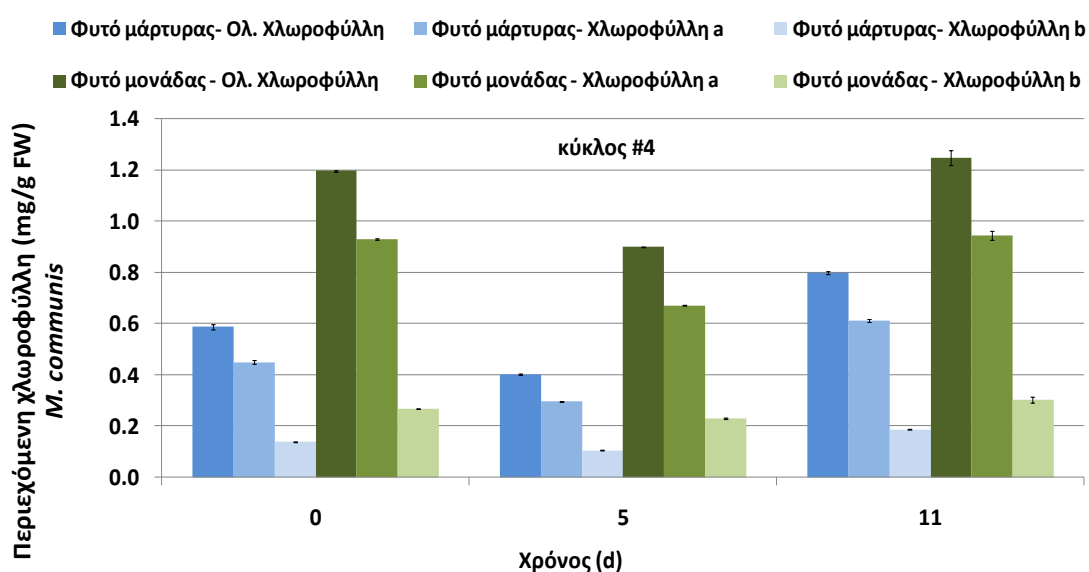
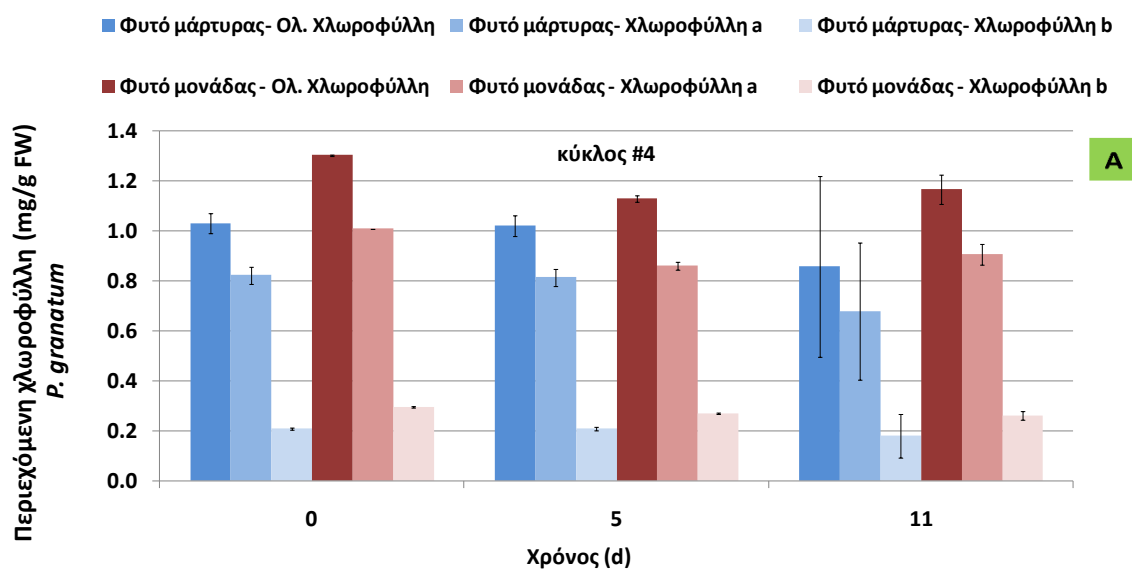
Συγκεκριμένα, κατά την διάρκεια του κύκλου #1, τα φύλλα των φυτών και στις δύο πιλοτικές μονάδες είχαν χαμηλότερη περιεχόμενη ολική χλωροφύλλη συγκριτικά με τα φύλλα των φυτών-μαρτύρων (Διάγραμμα 13). Ωστόσο, ήδη από την έναρξη του κύκλου #2 στη μονάδα με τα φυτά *P.*

granatum και από τις τελευταίες σχεδόν ημέρες του ίδιου κύκλου στη μονάδα με τα φυτά *M. communis*, παρατηρείται υψηλότερη περιεχόμενη ολική χλωροφύλλη στα φύλλα των φυτών των πιλοτικών μονάδων (συγκριτικά με τα φύλλα των φυτών-μαρτύρων), με διάρκεια έως το τέλος και του κύκλου #3. Πιο συγκεκριμένα, στο τέλος των κύκλων #2 και #3, η περιεχόμενη ολική χλωροφύλλη στα φύλλα των φυτών στις πιλοτικές μονάδες είναι αυξημένη κατά 70% και 100% για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 25% και 65% για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis* αντίστοιχα συγκριτικά με τα φυτά-μάρτυρες.



Διάγραμμα 13. Περιεχόμενη χλωροφύλλη στα φύλλα των φυτών (Α) *P. granatum* και (Β) *M. communis* κατά τους πειρ. κύκλους #1-#3 (1ο έτος λειτουργίας).

Κατά τον κύκλο #4 (2ο έτος λειτουργίας), η περιεχόμενη ολική χλωροφύλλη στα φύλλα των φυτών των πιλοτικών μονάδων παραμένει μονίμως υψηλότερη από την περιεχόμενη χλωροφύλλη στα φύλλα των φυτών-μαρτύρων (Διάγραμμα 14) και συγκεκριμένα για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* είναι αυξημένη κατά 10%- 27% συγκριτικά με τα φυτά-μάρτυρες, ενώ για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis* οι τιμές είναι αυξημένες αντιστοίχως κατά 36%-55%.



Διάγραμμα 14. Περιεχόμενη χλωροφύλλη στα φύλλα των φυτών (Α) *P. granatum* και (Β) *M. communis* κατά τον πειρ. κύκλο #4 (2^ο έτος λειτουργίας). Οι τιμές που αφορούν στα φυτά των πιλοτικών μονάδων προέκυψαν από ανάλυση δειγμάτων φύλλων προερχόμενων από το υγιές τμήμα των φυτών.

Ωστόσο, 10 ημέρες μετά την έναρξη του κύκλου #4, περίπου το 1/3 των φύλλων των φυτών *P. granatum* στην πιλοτική μονάδα εμφάνισε χλωρωτικά σημάδια και απομακρύνθηκε από τους βλαστούς (εικ. 17Α). Παράλληλα κατά τον ίδιο κύκλο, εμφανίστηκε χλώρωση και σε φύλλα των φυτών *M. communis* στην πιλοτική μονάδα, όπως επίσης και αποκοπή των ανθών (εικ. 17Β). Παρόλα αυτά, τα συμπτώματα αυτά δεν εμφανίστηκαν σε όλο το φύλλωμα των φυτών (εικ. 18).



Εικόνα 17. Συμπτώματα φυτοτοξικότητας στα φυτά (Α) *P. granatum* και (Β) *M. communis* των πιλοτικών μονάδων στο τέλος του πειρ. κύκλου #4 (2^ο έτος λειτουργίας).



Εικόνα 18. (Α) Τμήμα των φυτών *M. communis* στην πιλοτική μονάδα χωρίς συμπτώματα φυτοτοξικότητας και (Β) υγιή φυτά-μάρτυρες στο τέλος του πειρ. κύκλου #4 (2^ο έτος λειτουργίας).

Κατά την ίδια περίοδο, τα φυτά-μάρτυρες δεν εμφάνισαν αντίστοιχα κανένα από τα συμπτώματα αυτά. Επομένως, η συγκεκριμένη συμπεριφορά των φυτών των πιλοτικών μονάδων αποδίδεται εξ' ολοκλήρου στην επεξεργασία των ΟΜΩ. Μετά από έκπλυση των πιλοτικών μονάδων διάρκειας περίπου 2 εβδομάδων, τα φυτά δεν παρουσίασαν βελτίωση. Ωστόσο, μετά από περίοδο 10 μηνών (επόμενη περίοδος ανθοφορίας των φυτών), τα φυτά και των δύο μονάδων ανέκαμψαν πλήρως (εικ. 19Α,Β), ενώ επιπλέον τα φυτά *P. granatum* της πιλοτικής μονάδας αναπτύχθηκαν ταχύτερα από τα αντίστοιχα φυτά-μάρτυρες.



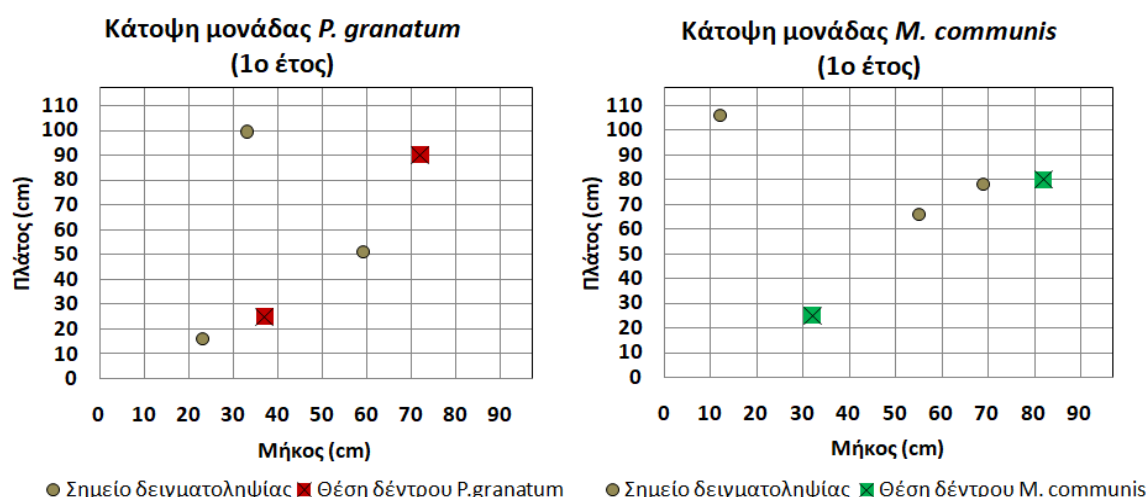
Εικόνα 19. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) *P. granatum*, (Β) *M. communis* και τα φυτά-μάρτυρες, (Γ) *P. granatum*, (Δ) *M. communis*, 10 μήνες μετά το τέλος του πειρ. κύκλου #4 (2^ο έτος λειτουργίας).

Τα συμπτώματα φυτοτοξικότητας που παρατηρήθηκαν στα φυτά των πιλοτικών μονάδων αποδίδονται σε σχετικές μελέτες για τα είδη *P. granatum* και *M. communis* στην αλατότητα του αποβλήτου (Okhovatian-Ardakani et al., 2010; Di Cori et al., 2013). Ωστόσο, μπορούν επίσης να συσχετιστούν με την τοξική επίδραση του υψηλού οργανικού και θρεπτικού φορτίου του αποβλήτου, σε συνδυασμό με το στρες των φυτών λόγω των υψηλών θερμοκρασιών περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των μονάδων.

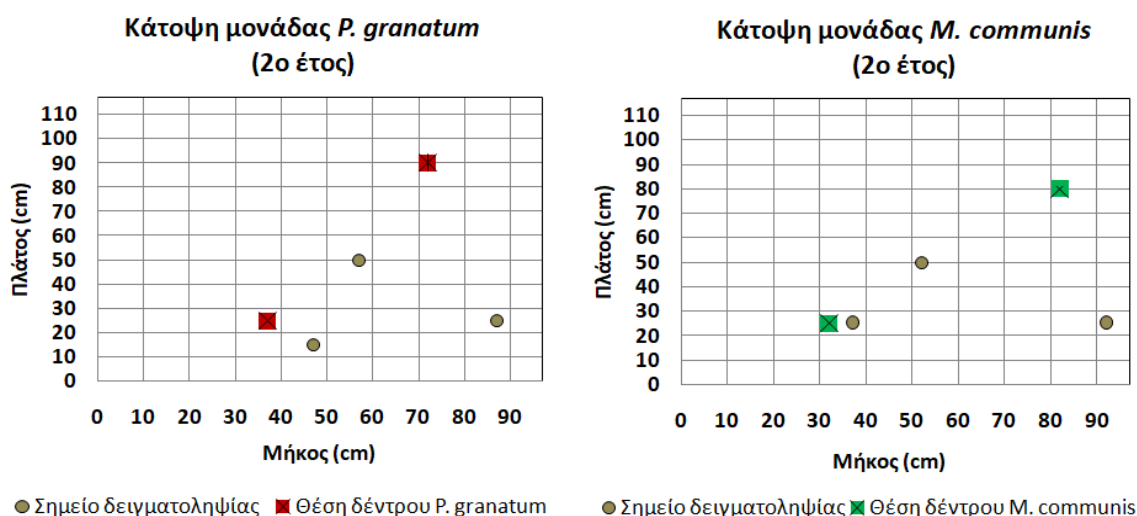
Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί γενικά τόσο ευεργετική (Magdich et al., 2012; Ayoub et al., 2014; Kapellakis et al., 2015; Bargougui et al., 2019) όσο και τοξική (Rinaldi et al., 2003; El Hadrami et al., 2004; Bodini et al., 2011) επίδραση των OMW στα φυτά. Οι περισσότερες μελέτες για την επίδραση των OMW σε δένδρως καλλιέργειες αφορούν κυρίως σε ελαιόδεντρα (Mechri et al., 2008, 2011, 2015; Chartzoulakis et al., 2010; Gullo et al., 2010; Magdich et al., 2012, 2016; Pierantozzi et al., 2013; Ayoub et al., 2014; Zipori et al., 2018), αναφέροντας τόσο θετική όσο και αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη των δέντρων και την παραγωγικότητά τους, αναλόγως της εφαρμοζόμενης δόσης και των χαρακτηριστικών του αποβλήτου (Magdich et al., 2016). Όσον αφορά σε άλλα είδη δέντρων, οι Hanifi and El Hadrami (2008) εφάρμοσαν OMW σε χουρμαδιές (*Phoenix dactylifera* L.) με παροχή 150 m³/ha/y, παρατηρώντας ταχύτερη ανάπτυξη των φυτών. Επίσης οι Bodini et al. (2011) εξέτασαν την αντοχή 5 αειθαλών δέντρων σε εφαρμογή OMW, όπου τα είδη *Cupressus sempervirens* L. (κυπαρίσσι) και *Quercus ilex* L. (αριά) αποδείχτηκαν ανθεκτικά με επακόλουθη άρδευση 6 μηνών με νερό βρύσης. Αντίθετα, τα είδη *Salix sp.* (ιτιά), *Laurus nobilis* L. (δάφνη) και *Pinus mugo* Turra (βουνόπευκο) εμφάνισαν σημάδια φυτοτοξικότητας.

4.3. Μεταβολή TOC, TN και βακτηριακής βιομάζας εδάφους στις πιλοτικές μονάδες

Στο τέλος του 1^{ου} και 2^{ου} έτους λειτουργίας των μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (τέλος κύκλου #3 και #4 αντίστοιχα) και πριν την έναρξη των αντιστοιχών κύκλων έκπλυσης που ακολούθησαν, ελήφθησαν δείγματα εδάφους από τις μονάδες ώστε να προσδιοριστεί η μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και ολικού αζώτου (TN) αλλά και της βακτηριακής βιομάζας. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν από κάθε μονάδα 3 στήλες εδάφους από τυχαία σημεία διαφορετικής απόστασης από τον κορμό των δέντρων (<20 cm, 20-40 cm, >40 cm). Τα σημεία λήψης των δειγμάτων στις δύο μονάδες δίνονται στα διαγράμματα 15 και 16 για το 1^ο και 2^ο έτος αντίστοιχα. Κάθε στήλη εδάφους διαχωρίστηκε σε 4 επιμέρους δείγματα, τα οποία αντιστοιχούν στις στιβάδες 0-10 cm (επιφανειακή στιβάδα), 10-20 cm, 20-30 cm και 30-40 cm του εδαφικού στρώματος.



Διάγραμμα 15. Σημεία λήψης δειγμάτων εδάφους από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* στο τέλος του 1^{ου} έτους λειτουργίας.



Διάγραμμα 16. Σημεία λήψης δειγμάτων εδάφους από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* στο τέλος του 2^{ου} έτους λειτουργίας.

Η ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων χωρίς αλληλεπίδραση (Two way ANOVA without replication) έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις TOC, TN και βακτηριακής βιομάζας στα δείγματα των τεσσάρων στιβάδων εδάφους δεν ήταν σημαντικά διαφορετικές μεταξύ τους, σε καμία από τις δύο μονάδες και σε κανένα έτος λειτουργίας (εξαίρεση αποτελεί μόνο η συγκέντρωση βακτηριακής βιομάζας στην περίπτωση της μονάδας με τα φυτά *M. communis* στο 2^ο έτος). Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα μελετών, οι οποίες αναφέρουν αυξημένη συγκέντρωση οργανικού άνθρακα και αζώτου στην επιφανειακή στιβάδα του εδάφους, κατόπιν απόθεσης OMW στο έδαφος (Magdich et al., 2013; Chaari et al., 2014; Kapellakis et al., 2015) και αποδίδεται στην ανακυκλοφορία του αποβλήτου, η οποία επιτρέπει τη σταδιακή διεύθυνση και κατανομή των διαλυτών συστατικών του και στις χαμηλότερες στιβάδες του εδαφικού στρώματος των μονάδων. Επομένως, οι τιμές των συγκεντρώσεων TOC και TN του εδάφους των πιλοτικών μονάδων που παρουσιάζονται στον πίνακα 12, αφορούν στο μέσο όρο των τιμών των παραμέτρων στα δείγματα των τεσσάρων στιβάδων.

Πίνακας 12. Συγκέντρωση TOC και TN στο έδαφος των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* στο τέλος του 1^{ου} και 2^{ου} έτους λειτουργίας.

Ελάχιστη απόσταση από κορμό δέντρου (cm)	1 ^ο έτος λειτουργίας				2 ^ο έτος λειτουργίας			
	TOC (g/kg-εδάφους)		TN (g/kg-εδάφους)		TOC (g/kg-εδάφους)		TN (g/kg-εδάφους)	
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
<20	11.88 ±4.92 ^a	22.10 ±6.41 ^b	1.07 ±0.63 ^a	1.37 ±0.21 ^b	14.48 ±4.66 ^a	67.50 ±38.44 ^b	0.98 ±0.37 ^a	1.70 ±0.71 ^b
20-40	10.96 ±2.62 ^a	11.32 ±2.98 ^a	0.86 ±0.07 ^a	1.02 ±0.09 ^{cd}	10.85 ±2.60 ^a	13.07 ±2.21 ^c	0.55 ±0.06 ^{ab}	0.83 ±0.18 ^{bc}
>40	10.12 ±1.72 ^a	9.63 ±2.24 ^a	0.81 ±0.13 ^a	0.93 ±0.17 ^{ad}	8.83 ±3.51 ^a	12.93 ±1.71 ^c	0.50 ±0.12 ^b	0.65 ±0.07 ^c
Έδαφος μονάδας control	10.08 ±4.27 ^a	12.32 ±2.36 ^a	0.87 ±0.17 ^a	0.76 ±0.08 ^a	7.71 ±3.26 ^a	9.26 ±2.12 ^a	0.56 ±0.11 ^{ab}	0.45 ±0.08 ^a

Μέσοι όροι που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα, στην ίδια στήλη, δε διαφέρουν στατιστικά σημαντικά (t-test, $P < 0.05$).

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις TOC και TN των δειγμάτων εδάφους από τις πιλοτικές μονάδες με τις αντίστοιχες τιμές από τη μονάδα-μάρτυρα, προκύπτει στατιστικά σημαντική διαφορά σε επίπεδο σημαντικότητας 5% μόνο για την περίπτωση της μονάδας με τα φυτά *M. communis*, η οποία αφορά και στα δύο έτη λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης TOC και TN στα δείγματα εδάφους που ελήφθησαν σε απόσταση μικρότερη από 20 cm και 40 cm αντίστοιχα από τη θέση των δέντρων στο τέλος του 1^{ου} έτους λειτουργίας, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης TOC και TN στο τέλος του 2^{ου} έτους λειτουργίας είναι στατιστικά σημαντική ανεξαρτήτως της απόστασης του δείγματος από τη θέση των δέντρων (για όλα τα δείγματα). Η συσχέτιση αυτή υποδεικνύει είτε συνθήκες τοξικότητας για τους μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας των φυτών *M. communis* και αντιστοίχως μειωμένο ρυθμό αποδόμησης των οργανικών συστατικών των OMW, ή/και αυξημένη συγκέντρωση οργανικής και αζωτούχου ύλης στην περιοχή των ριζών των φυτών μέσω του ρεύματος εξατμισοδιαπνοής των φυτών. Σύμφωνα με τους Acosta-Motos et al. (2015), το είδος *M. communis* προκειμένου να ανταπεξέλθει σε συνθήκες υψηλής αλατότητας, μεταξύ άλλων μηχανισμών, συγκεντρώνει στις ρίζες του τα ιόντα. Αυτό ελαττώνει το

δυναμικό πρόσληψης νερού και κατά συνέπεια την παθητική πρόσληψη των οργανικών ουσιών στο εσωτερικό του φυτού. Σημειώνεται ωστόσο, ότι ο ρυθμός απώλειας νερού μέσω της εξατμισοδιαπνοής ήταν συγκρίσιμος στις δύο πιλοτικές μονάδες, το οποίο ενδέχεται να σημαίνει ότι τα φυτά *M. communis* σε περίπτωση μειωμένου δυναμικού πρόσληψης νερού, προσλαμβάνουν νερό από περιοχές όπου υπάρχει μικρότερη συγκέντρωση τοξικών ουσιών ή υπάρχει περισσότερο διαθέσιμο νερό (Šimůnek and Hoptmans, 2009).

Όσον αφορά στη μονάδα με τα φυτά *P. granatum*, οι τιμές της συγκέντρωσης TOC και TN στα δείγματα που ελήφθησαν από την πιλοτική μονάδα (Πίνακας 12) δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά από τις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων από τη μονάδα-μάρτυρα σε καμία περίπτωση. Η ροδιά έχει αναφερθεί ότι συγκεντρώνει στα φύλλα της αυξημένη συγκέντρωση ιόντων, κατά συνέπεια πιθανόν προσλαμβάνει το νερό που χρειάζεται και ταυτοχρόνως οργανικά συστατικά μέσω της εξατμισοδιαπνοής. Εκτός αυτού, η ροδιά έχει υψηλή γενικά απαίτηση σε άζωτο (Meshram et al., 2010) και κατά συνέπεια αναμένεται να προσλαμβάνει ανόργανο άζωτο από τη ριζόσφαιρα. Λόγω των παραπάνω, πιθανόν δεν προκύπτει υψηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου και αζώτου στις ρίζες του φυτού.

Για την περίπτωση της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά *P. granatum*, δεν υπάρχει γενικά στατιστικά σημαντική διαφορά ούτε μεταξύ των τιμών της συγκέντρωσης βακτηριακής βιομάζας εδάφους στα δείγματα που ελήφθησαν από την πιλοτική μονάδα και από τη μονάδα-μάρτυρα (Πίνακας 13). Επομένως, ενδέχεται η προσδιοριζόμενη βακτηριακή βιομάζα να συσχετίζεται με τη βιομάζα της ριζόσφαιρας των φυτών, καθώς αναφέρεται κυρίως οριζόντια ανάπτυξη των ριζών της ροδιάς (Marathe et al., 2017).

Πίνακας 13. Συγκέντρωση και τυπική απόκλιση της μεσοφιλικής βακτηριακής βιομάζας (10^6 cfu/g-εδάφους) εδάφους στις πιλοτικές μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* στο τέλος του 1^{ου} και 2^{ου} έτους λειτουργίας.

Ελάχιστη απόσταση από κορμό δέντρου (cm)	1 ^ο έτος λειτουργίας		2 ^ο έτος λειτουργίας	
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
<20	3.3 ± 0.79 ^a	2.1 ± 0.21 ^a	65.0 ± 69.4 ^a	150 ± 58.6 ^b
20-40	4.6 ± 3.96 ^a	8.9 ± 2.80 ^{bc}	60.0 ± 18.4 ^a	100 ± 58.1 ^{bc}
>40	3.3 ± 0.48 ^a	24.0 ± 20.5 ^{ac}	43.0 ± 29.87 ^a	70.0 ± 38.9 ^c
Έδαφος μονάδας control	3.0 ± 0.64 ^a	2.8 ± 0.71 ^a	25.0 ± 29.9 ^a	6.0 ± 2.78 ^a

Μέσοι όροι που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα, στην ίδια στήλη, δε διαφέρουν στατιστικά σημαντικά (t-test, $P < 0.05$).

Αντιθέτως, για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis*, παρατηρείται σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση βιομάζας σε όλα τα δείγματα εδάφους σε σύγκριση με τα δείγματα από τη μονάδα-μάρτυρα, στο τέλος του 2^{ου} έτους. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην εύκολα αποδομήσιμη οργανική ύλη του φρέσκου αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε κατά το 2^ο έτος η οποία ευνοεί την ανάπτυξη της βιομάζας (ριζόσφαιρας και κύριου εδαφικού όγκου). Σημειώνεται ότι στο τέλος του 1^{ου} έτους αντιθέτως, δεν υπήρχε στατιστικά σημαντική μεταβολή της βακτηριακής βιομάζας κοντά στους κορμούς των δέντρων, ενώ αντίστοιχα υπήρχε αυξημένη συγκέντρωση TOC και TN. Το γεγονός ότι η αυξημένη συγκέντρωση σε οργανικό άνθρακα και άζωτο του εδάφους δεν οδηγεί αντίστοιχα σε αύξηση της βακτηριακής βιομάζας, η οποία είναι ο πιο σημαντικός αποδομητής, υποδεικνύει πιθανές

αντιμικροβιακές ιδιότητες του αποβλήτου ή χαμηλή βιοαποδομησιμότητα του αποβλήτου (στο 1^ο έτος χρησιμοποιήθηκε απόβλητο από τη δεξαμενή εξάτμισης του ελαιοτριβείου). Αύξηση στη συγκέντρωση του μικροβιακού φορτίου του εδάφους μετά την απόθεση OMW έχει ήδη αναφερθεί από τους Di Serio et al. (2008) και από τους Ayoub et al. (2014), η οποία ήταν επίσης ανάλογη της δόσης του αποβλήτου όπως αναφέρεται και από τους Magdich et al. (2013). Ορισμένες μελέτες αναφέρουν επίσης αύξηση στην αναπνοή του εδάφους μετά την προσθήκη OMW, την οποία αποδίδουν στην οργανική ύλη του αποβλήτου (Kotsou et al., 2004; Di Serio et al., 2008). Επίσης, η ύπαρξη υψηλότερης βιομάζας λόγω ανάπτυξης του ριζικού συστήματος των φυτών δε μπορεί να αποκλεισθεί, εφόσον κατά το 2^ο έτος τα φυτά αναμένεται να έχουν περισσότερο εκτεταμένο ριζικό σύστημα και μεγαλύτερη συγκέντρωση μικροοργανισμών στη ριζόσφαιρα.

4.4. Εκτίμηση της απόδοσης των μονάδων φυτοαποκατάστασης

Όπως προέκυψε από την ανάλυση στην §4.3, υπάρχει γενικά στατιστικά σημαντική συσχέτιση της θέσης λήψης του δείγματος εδάφους με την περιεκτικότητα του σε TOC και TN και συνεπώς δε θεωρείται ιδιαίτερα ακριβής ο υπολογισμός της περιεχόμενης ποσότητας ολικού άνθρακα και αζώτου στο εδαφικό στρώμα των μονάδων βάσει των πειραματικών τιμών που προέκυψαν. Στην §4.4.1. δίνονται οι θεωρήσεις που έγιναν, προκειμένου να υπολογιστεί η προσροφημένη ποσότητα των υπό μελέτη συστατικών των OMW στο έδαφος των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης, στο πλαίσιο της θεωρητικής εκτίμησης της απόδοσης των τελευταίων. Σημειώνεται ωστόσο, ότι οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές των προσροφημένων οργανικών (σε όρους COD) και ολικού αζώτου στο έδαφος, βρίσκονται κατά περίπτωση εντός των ορίων των αντιστοιχών πειραματικών δεδομένων.

4.4.1. Θεωρήσεις

Σε αντίθεση με τα συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων, στα οποία η συγκέντρωση των ρυπαντών στην υγρή φάση θεωρείται τυπικά ομοιογενής, τα μελετώμενα εδαφικά συστήματα φυτοαποκατάστασης έχουν περισσότερο περίπλοκη δομή, καθώς μεταξύ άλλων (α) περιλαμβάνουν ακόρεστη εδαφική ζώνη, όπου η μεταφορά και κατανομή των διαλυτών συστατικών του αποβλήτου καθορίζεται από το υδροδυναμικό προφίλ του εδάφους και (β) οι εναλλασσόμενες περιόδους διαβροχής και αποστράγγισης του εδάφους (διαλειπόμενη παροχή του υγρού αποβλήτου) οδηγούν σε εμπλουτισμό και απογύμνωση του εδαφικού διαλύματος αντίστοιχα. Προκειμένου επομένως να εκτιμηθεί θεωρητικά η ποσοστιαία απομάκρυνση και ο αντίστοιχος μέσος ρυθμός απομάκρυνσης των υπό μελέτη συστατικών του αποβλήτου στα εν λόγω συστήματα, έγιναν θεωρήσεις σχετικά με την ισορροπία υγρής-στερεής φάσης σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, οι οποίες περιγράφονται στις επόμενες υποενότητες.

4.4.1.1. Προφίλ διαβρεχόμενου εδάφους

Λόγω της στάγδην εφαρμογής του αποβλήτου στην επιφάνεια των πιλοτικών μονάδων, το απόβλητο διηθείται διαμέσου ενός κλάσματος μόνο του συνολικού εδαφικού στρώματος. Το προφίλ της διαβρεχόμενης περιοχής του εδάφους παρατηρήθηκε ότι διαμορφώνεται εντός διαστήματος 1-3 ημερών από την έναρξη κάθε κύκλου, αναλόγως της περιεχόμενης υγρασίας του εδάφους κατά την έναρξη του κύκλου, του σχήματος τροφοδοσίας του αποβλήτου και της διαπερατότητας του εδάφους. Σε κάθε περίπτωση, αφότου σταθεροποιηθεί το προφίλ του διαβρεχόμενου εδάφους, η ημερήσια απώλεια υγρού όγκου αποβλήτου από το δοχείο ή τμήμα συλλογής της κάθε μονάδας αντιστοιχεί στο ρυθμό εξάτμις-διαπνοής των φυτών και εξάτμισης.

Κατά τα παραπάνω, για κάθε πειραματικό κύκλο εκτιμήθηκε ο όγκος υγρού αποβλήτου που κατακρατάται στο έδαφος $V_{soilsol}$, συνεκτιμώντας την απώλεια υγρού όγκου αποβλήτου κατά τις πρώτες ημέρες του κύκλου και το μέσο ρυθμό εξάτμις-διαπνοής των φυτών καθ' όλη τη διάρκεια

του κύκλου. Ο όγκος αυτός θεωρήθηκε ότι ισούται με το συνολικό όγκο του εδαφικού διαλύματος στη μονάδα και δίνεται από την εξίσωση (1):

$$V_{soilsol} = \sum_{d=1}^n V_{WWloss,d} - n \cdot \sum_{d=n+1}^k V_{WWloss,d} / (k - n) \quad (1)$$

Όπου

$V_{soilsol}$ (L): ο όγκος του υγρού αποβλήτου που βρίσκεται προσροφημένος στο διαβρεχόμενο τμήμα του εδάφους,

$V_{WWloss,d}$ (L): η ημερήσια απώλεια όγκου αποβλήτου από το τμήμα συλλογής κατά την ημέρα d ,

n (d): το πλήθος των αρχικών ημερών του κύκλου, κατά τις οποίες παρατηρείται αυξημένος ρυθμός απώλειας όγκου αποβλήτου κατά τη διαμόρφωση του προφίλ διαβρεχόμενου εδάφους,

k (d): η συνολική διάρκεια του κύκλου.

Το διαβρεχόμενο από το απόβλητο τμήμα του εδαφικού στρώματος θεωρείται κορεσμένο και η αντίστοιχη μάζα του $M_{Wetsoil}$ δίνεται από την εξίσωση (2):

$$M_{Wetsoil} = V_{soilsol} \cdot d_{soil} / \varphi_{soil} \quad (2)$$

Όπου

$M_{Wetsoil}$ (kg): η μάζα του διαβρεχόμενου εδάφους,

d_{soil} (kg/L): η πυκνότητα του εδάφους,

φ_{soil} : το υδατικό περιεχόμενο του κορεσμένου εδάφους.

Το φ_{soil} θεωρήθηκε από τη βιβλιογραφία ως 0.437 L/L (Rawls, 1982) για το έδαφος των μονάδων με τα φυτά *J. acutus*, *P. granatum* και *M. communis* (αμμώδες έδαφος) και 0.398 L/L για το έδαφος της μονάδας με τα φυτά *T. parviflora* (αργιλώδες έδαφος). Οι τιμές πυκνότητας του εδάφους των πιλοτικών μονάδων προσδιορίστηκαν πειραματικά και είναι 1.061 kg/L, 1.04 kg/L και 1.27 kg/L αντίστοιχα για τις μονάδες με τα φυτά *J. acutus*, *T. parviflora* και *M. communis* και *P. granatum*.

4.4.1.2. Θερμοδυναμική ισορροπία εδάφους και εδαφικού διαλύματος

Κατά την ανακυκλοφορία των OMW στο εδαφικό στρώμα των μονάδων θεωρείται ότι αποκαθίσταται σταδιακά θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ υγρής (εδαφικό διάλυμα) και στερεής φάσης (έδαφος). Σε όλους τους πειραματικούς κύκλους (πλην αυτών της μονάδας με τα φυτά *J. acutus* και των κύκλων #1-#3 στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora*, κατά τους οποίους δεν παρακολούθηθηκε πειραματικά η δυναμική της συγκέντρωσης του ρεύματος εισόδου των μονάδων) παρατηρήθηκαν δύο διακριτοί ρυθμοί μείωσης της συγκέντρωσης των συστατικών του αποβλήτου στην είσοδο της κάθε μονάδας, ήτοι ένας αρχικά υψηλός ρυθμός κατά τις πρώτες ημέρες και στη συνέχεια έως το τέλος του κύκλου ένας μειωμένος ρυθμός. Θεωρήθηκε επομένως, ότι η αρχική περίοδος ταχείας μείωσης της συγκέντρωσης για κάθε συστατικό αντιστοιχεί σε περίοδο εμπλουτισμού του εδάφους από την υγρή φάση του αποβλήτου, ενώ κατά την περίοδο που ακολουθεί θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ υγρής (εδαφικό διάλυμα) και στερεής (έδαφος) φάσης, όπου η ανταλλαγή ουσιών μεταξύ των δύο φάσεων λαμβάνει χώρα ως «οιονεί στατική» διεργασία. Η χρονική στιγμή κατά την οποία αποκαθίσταται θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων προσδιορίστηκε σε κάθε πειραματικό κύκλο και για κάθε παράμετρο από το αντίστοιχο διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης.

Η συγκέντρωση των προσροφημένων συστατικών του αποβλήτου στο έδαφος C_{soil} , μπορεί να εκτιμηθεί κατά την περίοδο όπου το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, βάσει του συντελεστή κατανομής K_{sd} από την εξίσωση (3):

$$K_{sd} = \frac{C_{soil}}{C_{soilsol}} \quad (3)$$

όπου $C_{soilsol}$ (mg/L): η συγκέντρωση του συστατικού στην υγρή φάση (εδαφικό διάλυμα). Οι συντελεστές κατανομής K_{sd} (L/kg) για τις χημικές παραμέτρους COD, TPh, TN και TP έχουν προσδιοριστεί για το εδαφικό στρώμα κάθε μονάδας μέσω ανεξάρτητων πειραμάτων και δίνονται στον πίνακα 14.

Πίνακας 14. Συντελεστές κατανομής K_{sd} για τις παραμέτρους COD, TPh, TN, TP στο έδαφος των πιλοτικών μονάδων.

Συστατικό	Μονάδα		
	<i>J. acutus</i>	<i>T. parviflora</i>	<i>P. granatum</i> & <i>M. communis</i>
COD	0.57	0.63	0.544
TPh	-	0.308	0.589
TN	-	-	0.55
TP	-	-	0.742

Σημειώνεται ότι το εδαφικό διάλυμα θεωρήθηκε ότι έχει συγκέντρωση (για κάθε παράμετρο) ίση με αυτή του ρεύματος εισόδου στη μονάδα για τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*, και ίση με αυτή του ρεύματος εξόδου της μονάδας για τις μονάδες με τα φυτά *J. acutus* και *T. parviflora*.

4.4.1.3. Εκτίμηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των συστατικών του αποβλήτου

Η ποσοστιαία απομάκρυνση ζ_X (%) από το σύστημα για τα συστατικά υπό μελέτη υπολογίστηκε από την εξίσωση (4):

$$\zeta_X = \frac{C_{X,WW,i} \cdot V_{WW,i} - C_{X,WW,f} \cdot V_{WW,f} - K_{sd,X} \cdot C_{X,soil,f} \cdot M_{wetsoil} - C_{X,soil,f} \cdot V_{soil}}{C_{X,WW,i} \cdot V_{WW,i}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Όπου

$C_{X,WW}$ (mg/L): η συγκέντρωση των συστατικών X του αποβλήτου στο τμήμα συλλογής,

V_{WW} : ο τρέχων όγκος του αποβλήτου,

$K_{sd,X}$: ο συντελεστής κατανομής για τα συστατικά X,

$C_{X,soil}$: η συγκέντρωση των συστατικών X στο εδαφικό διάλυμα.

Οι δείκτες i και f αντιστοιχούν στην έναρξη και το τέλος του πειραματικού κύκλου.

4.4.1.4. Εκτίμηση του ρυθμού απομάκρυνσης των συστατικών του αποβλήτου

Στο μελετούμενο σύστημα φυτοαποκατάστασης, η συγκέντρωση εισόδου και εξόδου κάθε μονάδας μεταβάλλονται διαρκώς, καθώς το απόβλητο ανακυκλοφορείται και υφίσταται εξυγίανση. Επιπλέον, η ογκομετρική παροχή εισόδου και εξόδου στη μονάδα μεταβάλλονται χρονικά καθώς η παροχή του αποβλήτου στη μονάδα είναι διαλειπόμενη και η παροχή εξόδου αντιστοιχεί στο ρυθμό αποστράγγισης του εδαφικού στρώματος, ο οποίος μεταβάλλεται αναλόγως του υδατικού περιεχομένου του. Επιπλέον ο όγκος του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής μεταβάλλεται διαρκώς, καθώς υπάρχουν απώλειες λόγω εξατμισοδιαπνοής και εξάτμισης. Επομένως, η θεώρηση HRT για το

μελετούμενο σύστημα είναι μη εφικτή, καθώς ένα κλάσμα μόνο του αποβλήτου βρίσκεται κάθε χρονική στιγμή εντός του εδαφικού στρώματος υφιστάμενο βιοχημικές μετατροπές και το σύστημα δε λειτουργεί σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

Παρόλα αυτά, είναι δυνατός ο υπολογισμός του μέσου ρυθμού απομάκρυνσης r_X (g/kg-εδάφους/d) από το σύστημα για τα μελετούμενα συστατικά του αποβλήτου για τη συνολική διάρκεια του πειραματικού κύκλου από την εξίσωση (5):

$$r_X = \frac{\zeta_X C_{X,WW,i} V_{WW,i}}{M_{Wetsoil} \kappa} \quad (5)$$

Στα CWs ο αντίστοιχος ρυθμός εκφράζεται ως επιφανειακός ρυθμός απομάκρυνσης (areal removal rate) (g/d/m²) και αναφέρεται σε μόνιμη κατάσταση λειτουργίας του υδροβιότοπου, δηλαδή σε συνθήκες σταθερής παροχής εισόδου και εξόδου στο σύστημα με έπιπλέον κατά το δυνατόν σταθερή συγκέντρωση εισόδου και εξόδου.

4.4.1.5. Εκτίμηση μέγιστης εκροφούμενης ποσότητας συστατικών του αποβλήτου από το εδαφικό στρώμα κατά την έκπλυση των μονάδων

Στο τέλος κάθε πειραματικού κύκλου υπάρχει ποσότητα προσροφημένων συστατικών του αποβλήτου στο έδαφος των πιλοτικών μονάδων, μέρος της οποίας, κατά την έκπλυση του εδαφικού στρώματος, επαναδιαλύεται στην υγρή φάση. Κατά την έκπλυση, θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα ρόφηση και εκρόφηση των διαλυτών συστατικών στο έδαφος, ενώ παράλληλα ο όγκος του υγρού έκπλυσης που βρίσκεται στο τμήμα συλλογής της μονάδας καταναλώνεται μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών και της εξάτμισης. Επομένως, η μέγιστη εκροφούμενη μάζα των διαλυτών συστατικών του αποβλήτου κατά τους κύκλους έκπλυσης υπολογίστηκε βάσει της εξίσωσης (6):

$$m_{ds,max} = \max_i \left\{ (C_i - C_0) \cdot \left(\frac{V_0 + V_i}{2} \right) \right\} \quad (6)$$

Όπου

C_i (mg/L): η συγκέντρωση του όγκου του υγρού στο τμήμα συλλογής κατά την i -οστή ημέρα,

C_0 : η αρχική συγκέντρωση του όγκου του υγρού στο τμήμα συλλογής,

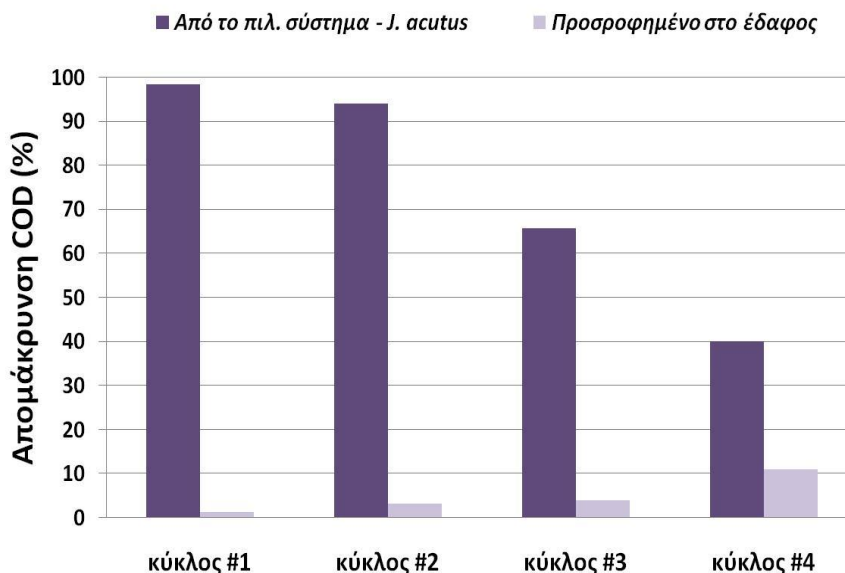
V_0 και V_i (L): ο όγκος του υγρού στο τμήμα συλλογής κατά την έναρξη της έκπλυσης και την i -οστή ημέρα αντίστοιχα.

Οι εκτιμώμενες τιμές της μέγιστης εκροφούμενης ποσότητας των συστατικών του αποβλήτου δίνονται για όλους τους κύκλους έκπλυσης στο παράρτημα Α (Πίνακας Α2 έως Πίνακας Α4).

4.4.2. Απόδοση των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης

4.4.2.1. Μονάδα φυτών *J. acutus*

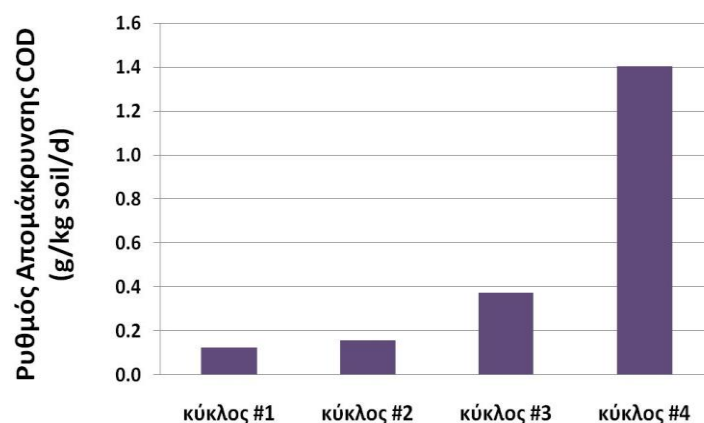
Στους προκαταρκτικούς κύκλους #1 και #2 στη μονάδα με τα φυτά *J. acutus*, η οργανική ύλη του αποβλήτου (σε όρους COD) απομακρύνθηκε από το σύστημα κατά ποσοστό μεγαλύτερο από 94%. Η αντίστοιχη απομάκρυνση στους κύκλους #3 και #4 ήταν 66% και 40% (Διάγραμμα 17).



Διάγραμμα 17. Απομάκρυνση COD από τη μονάδα με τα φυτά *J. acutus*.

Στο τέλος των κύκλων #3 και #4, 30% και 49% αντίστοιχα του αρχικού ολικού οργανικού φορτίου είχε παραμείνει στο απόβλητο του δοχείου συλλογής, λόγω της χαμηλής παροχής του αποβλήτου. Διατηρείται ωστόσο επιφύλαξη, ως προς τις εκτιμήσεις των τιμών απομάκρυνσης COD για τους κύκλους #3 και #4, δεδομένου ότι στο τέλος των κύκλων αυτών δεν υπάρχει ταύτιση των συγκεντρώσεων των ρευμάτων εισόδου και εξόδου της μονάδας. Επομένως, η θεώρηση θερμοδυναμικής ισορροπίας και οι υπολογισμοί βάσεις αυτής για την κατανομή της οργανικής ύλης στο σύστημα θεωρούνται μη ασφαλείς.

Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης της οργανικής ύλης από το σύστημα για τους δύο πρώτους κύκλους είναι 0.1 g-COD/kg-εδάφους/d, ενώ οι αντίστοιχοι ρυθμοί κατά τους κύκλους #3 και #4 είναι 0.37 g-COD/ kg-εδάφους/d και 1.4 g-COD/kg-εδάφους/d (Διάγραμμα 18). Η αύξηση στο ρυθμό απομάκρυνσης προκύπτει προφανώς από την υψηλότερη διαθεσιμότητα οργανικού φορτίου προς αποδόμηση. Σε πολλές μελέτες έχει διαπιστωθεί επίσης ότι αυξανόμενου του οργανικού φορτίου των OMW που εφαρμόζεται στο έδαφος, προκύπτει ανάλογη αύξηση των μικροοργανισμών του εδάφους, (Di Serio et al., 2008; Magdich et al., 2013; Ayoub et al., 2014; Mekki et al. 2018). Εκτός από την ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης των OMW, λαμβάνει χώρα και παθητική πρόσληψη της στο εσωτερικό των φυτών (Susarla et al., 2002). Παρατηρείται επιπλέον, ότι παρότι τα φυτά εμφάνισαν σημάδια φυτοτοξικότητας κατά τον κύκλο #4, ο ρυθμός απομάκρυνσης COD παρέμεινε υψηλός.



Διάγραμμα 18. Μέσος ρυθμός απομάκρυνσης COD από τη μονάδα με τα φυτά *J.acutus*.

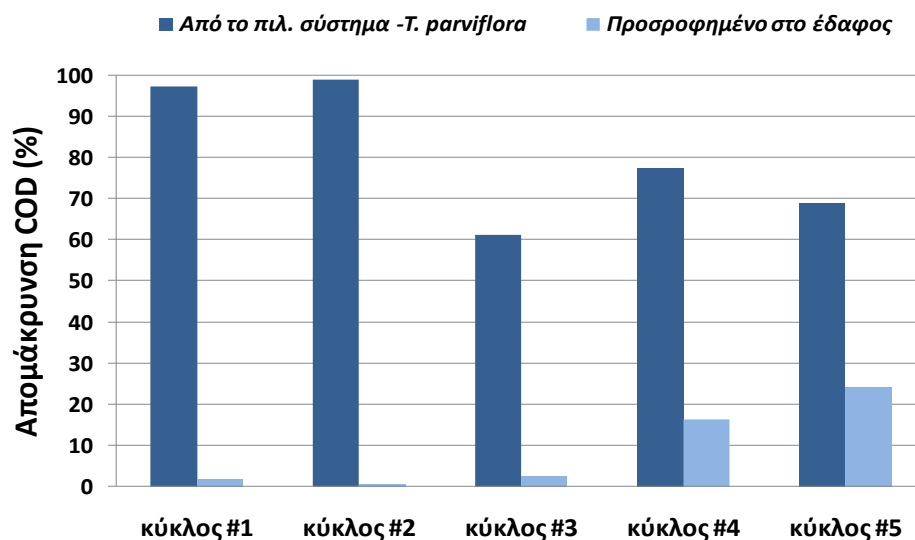
Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης της οργανικής ύλης από το σύστημα, αναφερόμενος στο συνολικό όγκο της μονάδας, κατά τους κύκλους #1-#4 είναι αντίστοιχα 16.57, 20.57, 49 και 185 g/d. Αντίστοιχους ρυθμούς απομάκρυνσης COD με αυτούς των κύκλων #1-#3 έχουν αναφέρει οι Del Bubba et al. (2004), κατά την επεξεργασία OMW σε υδροβιότοπο SSF με ποσοστό απομάκρυνσης COD 69% και οι Kapellakis et al. (2012) κατά την επεξεργασία OMW σε υδροβιότοπο FWS με ανακυκλοφορία του αποβλήτου και ποσοστό απομάκρυνσης COD 90%. Το είδος των φυτών στα συστήματα και των δύο προαναφερθέντων υδροβιότοπων ήταν το *P. australis*. Ρυθμός απομάκρυνσης COD ίδιας τάξης μεγέθους με αυτόν του κύκλου #4 έχει αναφερθεί από τους Michailides et al. (2015) σε υδροβιότοπο μεγάλης κλίμακας τύπου ελεύθερης επιφάνειας, με φυτά του είδους *P. australis*, ο οποίος επεξεργάζεται OMW σε παρτίδες και επιτυγχάνει απομάκρυνση COD κατά 94%.

4.4.2.2. Μονάδα φυτών *T. parviflora*

4.4.2.2.1. Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το σύστημα

Στους προκαταρκτικούς κύκλους #1 και #2, η απομάκρυνση της οργανικής ύλης των OMW από τη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* προέκυψε μεγαλύτερη από 97%, ενώ στον κύκλο #3 ανήλθε σε 61%. Ομοίως όπως στη μονάδα με τα φυτά *J. acutus*, και στην περίπτωση της μονάδας με τα φυτά *T. parviflora*, στο τέλος του κύκλου #3 παρατηρείται ότι στο έδαφος της μονάδας παραμένει προσροφημένο μόνο το 3% του αρχικού οργανικού φορτίου, το οποίο συνεπάγεται ότι 36% του οργανικού φορτίου του αποβλήτου παρέμεινε στον όγκο αποβλήτου του δοχείου συλλογής (Διάγραμμα 19).

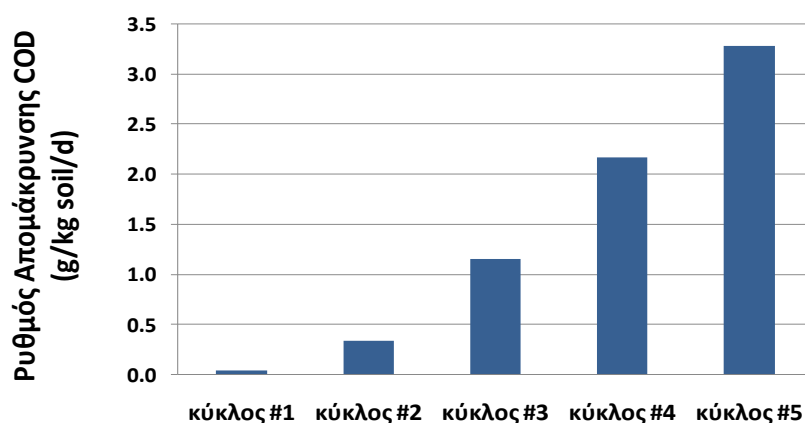
Το ποσοστό απομάκρυνσης οργανικών από το σύστημα στο τέλος των κύκλων #4 και #5 (επεξεργασίας OMW υψηλής συγκέντρωσης COD) ήταν 77% και 69%, με ποσοστό προσροφημένων οργανικών στο έδαφος 17% και 24% αντιστοίχως. Το υψηλό προσροφημένο οργανικό φορτίο στο έδαφος κατά το τέλος του κύκλου #5 ενδέχεται να οφείλεται στη μικρή χρονική διάρκεια του κύκλου #5 (μειωμένη κατά το ήμισυ συγκριτικά με τη διάρκεια του κύκλου #4), λόγω του υψηλού ρυθμού απώλειας υγρού όγκου αποβλήτου μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών. Επιπλέον, κατά τον κύκλο έκπλυσης μετά το τέλος του κύκλου #4, 14.6% του ολικού αρχικού οργανικού φορτίου εκροφάται από το εδαφικό στρώμα, ενώ αντιστοίχως κατά την έκπλυση μετά τον κύκλο #5, εκροφάται μόλις 3.79% (Πίνακας Α2).



Διάγραμμα 19. Απομάκρυνση COD από τη μονάδα με τα φυτά *T.parviflora*.

Το χαμηλότερο ποσοστό εκρόφισης οργανικού φορτίου κατά την έκπλυση που ακολουθεί τον κύκλο #5, σε συνδυασμό με το υψηλότερο προσροφημένο φορτίο στο εδαφικό στρώμα, ενδέχεται να οφείλεται στη συσσώρευση λιπιδικού φορτίου στην επιφάνεια της μονάδας, όπως έχει παρατηρηθεί επίσης και από τους Gonzalez-Vila et al. (1995), κατά την εφαρμογή OMW σε μεγάλες δόσεις (610 L/m² για 3 έτη).

Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης της οργανικής ύλης από το σύστημα για τους δύο πρώτους κύκλους στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* είναι 0.2 g-COD/kg-εδάφους/d (Διάγραμμα 20) Αντίστοιχα, κατά το κύκλο #3 προκύπτει μέσος ρυθμός 1.2 g-COD/kg- εδάφους/d (160 g/d). Κατά τους κύκλους #4 και #5, με επεξεργασία αποβλήτου υψηλής συγκέντρωσης COD, είναι 2.2 g-COD/kg-εδάφους/d (333 g/d) και 3.3 g-COD/kg-εδάφους/d (603 g/d) αντίστοιχα.



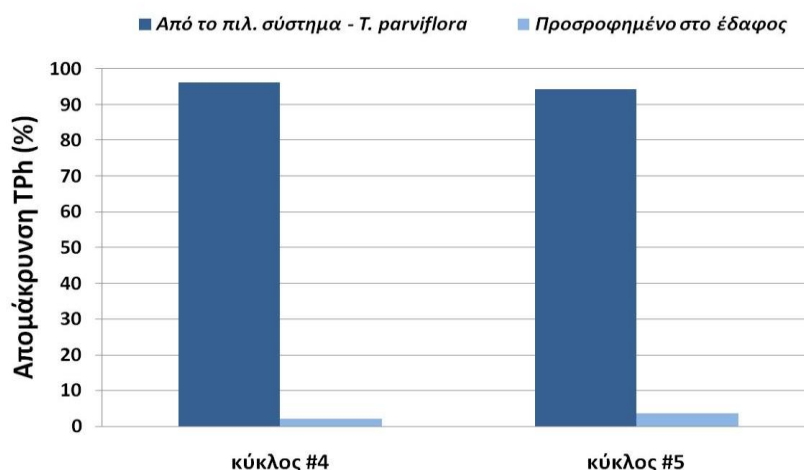
Διάγραμμα 20. Μέσος ρυθμός απομάκρυνσης COD από τη μονάδα με τα φυτά *T.parviflora*.

Ρυθμός απομάκρυνσης COD ίδιας τάξης μεγέθους με τους ρυθμούς απομάκρυνσης που παρατηρήθηκαν στους κύκλους #3-#5 έχει αναφερθεί από τους Michailides et al., (2015). Η αύξηση που παρατηρείται στο ρυθμό απομάκρυνσης από τον πρώτο έως τον τελευταίο κύκλο επεξεργασίας,

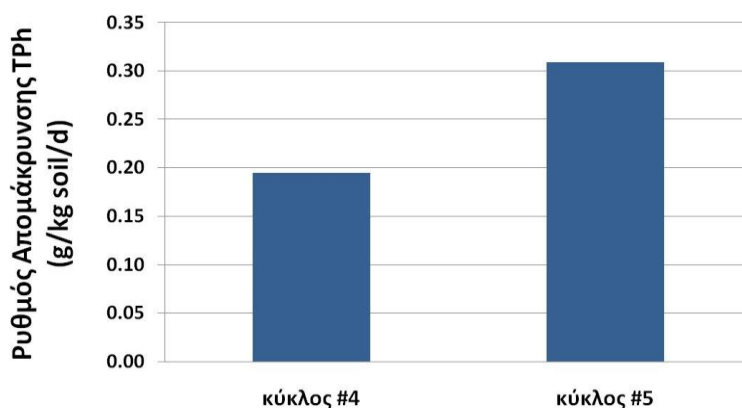
οφείλεται συνδυαστικά στην αύξηση της συγκέντρωσης οργανικών του αποβλήτου, στην αύξηση της μικροβιακής βιομάζας του εδάφους αλλά και στον αυξανόμενο ρυθμό εξατμισοδιαπνοής των φυτών, καθώς οι κύκλοι #4 και #5 εκτελέστηκαν κατά την εαρινή και θερινή περίοδο. Σημειώνεται επίσης, ότι γενικά στο μελετούμενο σύστημα ο ρυθμός απομάκρυνσης των συστατικών του αποβλήτου εξαρτάται ισχυρά και από το ρυθμό εξατμισοδιαπνοής των φυτών, ο οποίος καθορίζει την απώλεια υγρού αποβλήτου και συνεπώς το χρόνο παραμονής του στο σύστημα. Όσον αφορά στην αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης COD που προκύπτει στον κύκλο #5 συγκριτικά με τον κύκλο #4, παρότι η αρχική συγκέντρωση του αποβλήτου στον κύκλο #5 είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση στον κύκλο #4, πιθανότατα η αύξηση οφείλεται στην επανάληψη δεύτερου κύκλου επεξεργασίας OMW κατά την ίδια χρονική περίοδο. Αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μελετών, στις οποίες γίνεται επαναλαμβανόμενη εφαρμογή OMW στο έδαφος και παρατηρείται αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης COD (Kotsou et al., 2004; Karpouzas et al., 2010).

4.4.2.2.2. Απομάκρυνση ολικών φαινολών από το σύστημα

Για τις πολυφαινόλες παρατηρήθηκε, σε αντίθεση με το COD, πολύ υψηλή απομάκρυνση από το σύστημα και στους δύο κύκλους (#4 και #5), ήτοι 96% και 94% (Διάγραμμα 21), με αντίστοιχους μέσους ρυθμούς απομάκρυνσης 0.19 g/kg-εδάφους/d (30 g/d) και 0.31 g/kg-εδάφους/d (57 g/d) (Διάγραμμα 22).



Διάγραμμα 21. Απομάκρυνση TPH από τη μονάδα με τα φυτά *T.parviflora* (πειρ. κύκλοι #4 - #5 - 2^ο έτος λειτουργίας).



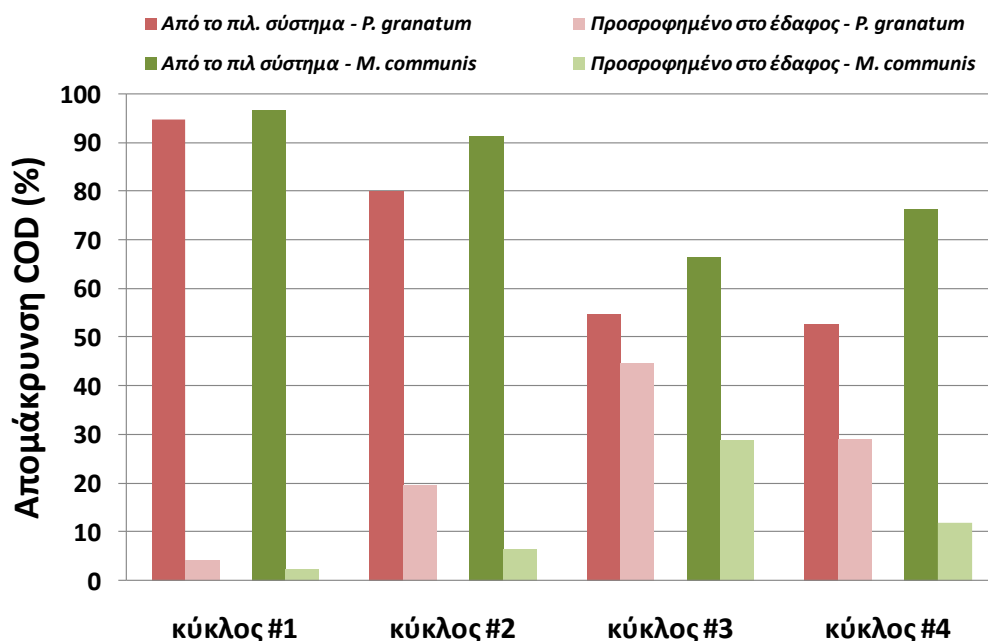
Διάγραμμα 22. Ρυθμός απομάκρυνσης TPH από της μονάδα με τα φυτά *T.parviflora* (πειρ. κύκλοι #4-#5 - 2^ο έτος λειτουργίας).

Αντίστοιχης τάξης μεγέθους ρυθμούς απομάκρυνσης φαινολών έχουν αναφέρει οι Del Bubba et al. (2004), σε πιλοτικής κλίμακας υδροβιότοπο SSF με απομάκρυνση TPh κατά 78.7%, οι Kapellakis et al., (2012) κατά την ανακυκλοφορία των OMW σε υδροβιότοπο FWS με απομάκρυνση TPh κατά 87% και οι Michailides et al. (2015) σε υδροβιότοπο ελεύθερης επιφάνειας, μεγάλης κλίμακας εγκατεστημένο στη δεξαμενή εξάτμισης ελαιοτριβείου με απομάκρυνση TPh κατά 95%. Όλοι οι προηγούμενοι υδροβιότοποι εφαρμόζουν ως φυτικό είδος το *P. australis*.

4.4.2.3. Μονάδες φυτών *P.granatum* και *M. communis*

4.4.2.3.1. Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το σύστημα

Στους κύκλους του 1^{ου} πειραματικού έτους λειτουργίας των μονάδων με τα φυτά *P.granatum* και *M. communis*, η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των OMW από το σύστημα κυμαίνεται στο εύρος 95-97% (κύκλος #1), 80-91% (κύκλος #2) και 55-67% (κύκλος #3) και για τις δύο μονάδες (Διάγραμμα 23). Η πτωτική τάση που εμφανίζεται στις τιμές απομάκρυνσης (%) από τον κύκλο #1 έως τον #3 οφείλεται στο σταδιακά υψηλότερο αρχικό οργανικό φορτίο του αποβλήτου. Αντίθετα, οι αντίστοιχοι μέσοι ρυθμοί απομάκρυνσης δείχνουν αυξητική τάση. Εισάγοντας απόβλητο υψηλότερου οργανικού φορτίου στο σύστημα, παρότι ο ρυθμός απομάκρυνσης προκύπτει αυξημένος, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης αναμένεται να είναι μικρότερο λόγω του χαμηλότερου χρόνου παραμονής των ρυπαντών στο εδαφικό στρώμα, ο οποίος καθορίζεται από το ρυθμό εξατμισοδιαπνοής. Η απομάκρυνση COD στον κύκλο #4 (2^ο έτος) ήταν 53% και 76% για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντίστοιχα.

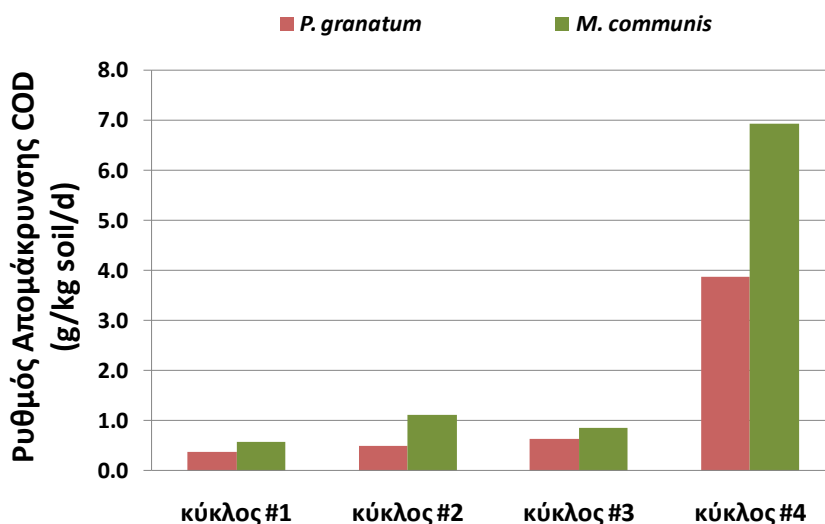


Διάγραμμα 23. Απομάκρυνση COD από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Η πολύ υψηλή απομάκρυνση COD στους κύκλους #1-#3 (>95%), ενδεχομένως σημαίνει εύκολη προσρόφηση των οργανικών συστατικών των OMW στα σωματίδια του εδάφους. Υψηλή απομάκρυνση COD λόγω προσρόφησης στο έδαφος αναφέρεται επίσης σε μελέτες διήθησης OMW σε άμμο (Achak et al., 2009, 2019). Στο τέλος του κύκλου #3, τα προσροφημένα στο έδαφος οργανικά συστατικά αντιστοιχούν σε 44% και 28% του αρχικού οργανικού φορτίου για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντίστοιχα, ενώ στον κύκλο #4 τα αντίστοιχα ποσοστά είναι μόλις 29% και 12%. Παρατηρείται ότι υπάρχει γενικά μεγάλη προσρόφηση οργανικών στο εδαφικό στρώμα των μονάδων στον κύκλο #3. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με αναφορές για

συσσώρευση οργανικής ύλης στο εδαφικό στρώμα σε επαναλαμβανόμενες εφαρμογές OMW (Chartzoulakis et al., 2010; Magdich et al., 2012).

Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου των OMW κατά τους κύκλους του 1^{ου} πειραματικού έτους, ήταν στο εύρος 0.39-0.64 g/kg-εδάφους/d για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 0.58-1.1 g/kg-εδάφους/d για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis* (Διάγραμμα 24). Η δε μονάδα με τα φυτά *M. communis* εμφανίζει μεγαλύτερο ρυθμό απομάκρυνσης COD σε κάθε κύκλο συγκριτικά με τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum*. Κατά τον κύκλο #4, ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης COD στις μονάδες είναι περίπου 1 τάξη μεγέθους υψηλότερος (3.9 και 6.9 g/kg-εδάφους/d) συγκριτικά με το προηγούμενο έτος (Διάγραμμα 24).

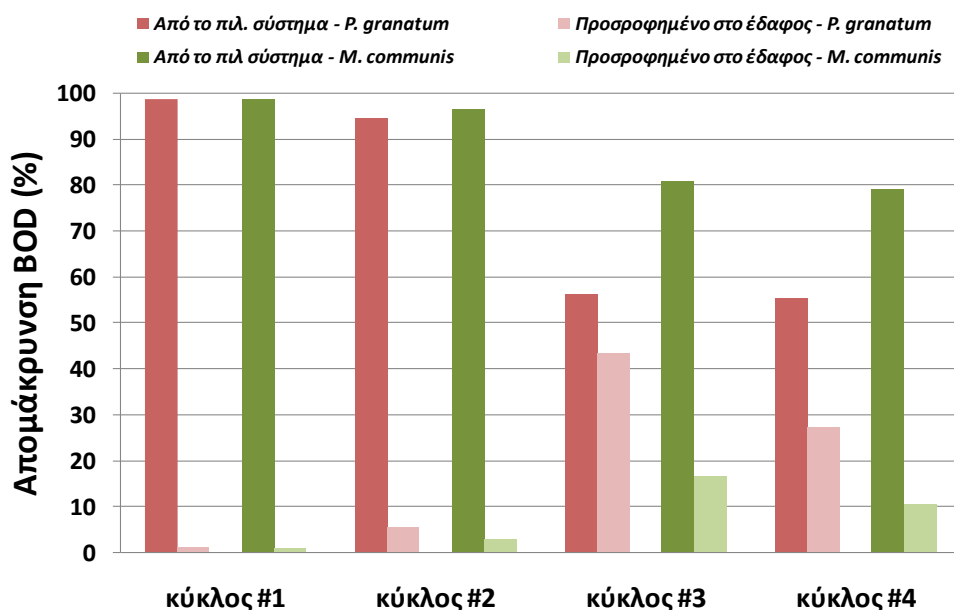


Διάγραμμα 24. Ρυθμός απομάκρυνσης COD από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Η αύξηση στο ρυθμό απομάκρυνσης του COD, αυξανόμενου του οργανικού φορτίου του αποβλήτου αποδίδεται στην επιτάχυνση των διεργασιών αποδόμησης λόγω αυξημένης διαθεσιμότητας της εύκολα αποδομήσιμης οργανικής ύλης (Sierra et al., 2007; Pierantozzi et al., 2013; Tsiknia et al., 2014), το οποίο αναφέρεται συχνά στις σχετικές μελέτες ως αύξηση της αναπνοής των μικροοργανισμών που συνοδεύεται από αυξημένη εφαρμοζόμενη δόση OMW (Piotrowska et al., 2006; Karpouzas et al., 2010; Tsiknia et al., 2014; Bargougui et al., 2019). Η αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης COD μπορεί ωστόσο να οφείλεται και σε παράγοντες όπως, το ανεπτυγμένο ριζικό σύστημα των φυτών κατά το 2^ο έτος, το οποίο συνεπάγεται μεγαλύτερη συγκέντρωση μικροοργανισμών στη ριζόσφαιρα των φυτών, ή σε αυξημένη ανάγκη των φυτών σε νερό, ήτοι αυξημένη πρόσληψη συστατικών του αποβλήτου μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών. Το τελευταίο αποδεικνύεται πειραματικώς από τους αντίστοιχα υψηλότερους ρυθμούς απώλειας υγρού όγκου αποβλήτου κατά τον κύκλο #4.

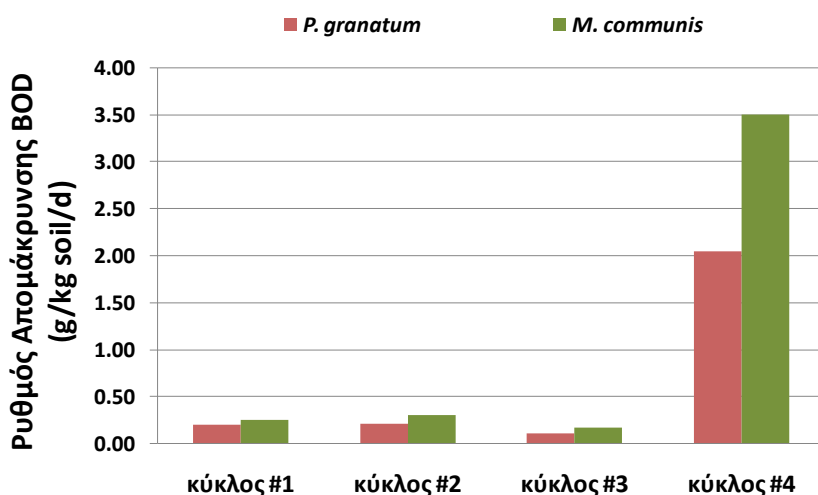
Ο αντίστοιχος ρυθμός απομάκρυνσης COD κατά την επεξεργασία OMW στην μονάδα ελέγχου (χωρίς φυτά) ήταν 0.347 g/kg-εδάφους/d, με αρχική συγκέντρωση COD του αποβλήτου 53,000 mg/L. Από τη σύγκριση του ρυθμού αυτού με τον αντίστοιχο ρυθμό απομάκρυνσης στον κύκλο επεξεργασίας OMW υψηλού COD (#4), προκύπτει ότι η χρήση των φυτών αυξάνει περίπου 10 φορές το ρυθμό απομάκρυνσης COD. Τεχνητοί υδροβιότοποι για την εξυγίανση OMW με χαμηλότερους (ωστόσο συγκρίσιμους) ρυθμούς απομάκρυνσης από αυτούς των κύκλων #1- #3 έχουν προταθεί από τους Del Bubba et al. (2004) και Kapellakis et al. (2012). Στον κύκλο #4, ο ρυθμός απομάκρυνσης COD είναι όμοιος με το ρυθμό που αναφέρουν οι Michailides et al. (2015).

Το BOD₅, όπως και το COD, απομακρύνθηκε σημαντικά από το απόβλητο υπό επεξεργασία σε όλους τους κύκλους, ήτοι σε ποσοστό μεγαλύτερο από 94% και στις δύο μονάδες στους κύκλους #1 και #2 και αντίστοιχα σε ποσοστό περίπου 56% στη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 79% στη μονάδα με τα φυτά *M. communis* στους κύκλους #3 και #4 (Διάγραμμα 25).



Διάγραμμα 25. Απομάκρυνση BOD₅ από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Στους κύκλους #1-#3, οι ρυθμοί απομάκρυνσης BOD₅ και για τις δύο πιλοτικές μονάδες ήταν στο εύρος 0.11-0.3 g/kg-εδάφους/d, το οποίο αντιστοιχεί περίπου σε 30% του αντιστοίχου εύρους των ρυθμών απομάκρυνσης COD (Διάγραμμα 25). Συνεπώς περίπου 1/3 των οργανικών συστατικών του αποβλήτου που απομακρύνονται θεωρούνται ευκόλως αποδομήσιμα. Το υπόλοιπο ποσοστό πιθανότατα απομακρύνεται μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών, είτε μπορεί να υφίσταται παράλληλα διεργασίες μετατροπής σε ευκόλως αποδομούμενο οργανικό υλικό. Αυτό ενδεχομένως σημαίνει ότι η δεξαμενή BOD₅ του αποβλήτου εμπλουτίζεται κατά την εξυγίανση του αποβλήτου.

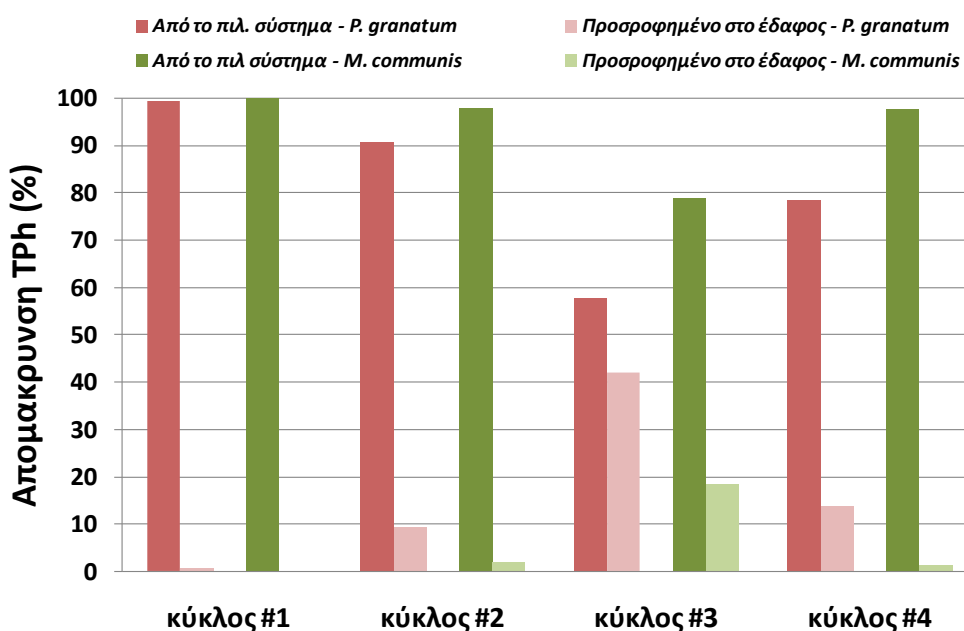


Διάγραμμα 26. Ρυθμός απομάκρυνσης BOD₅ από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Στον κύκλο #4, οι ρυθμοί απομάκρυνσης BOD₅ (Διάγραμμα 26) ήταν -όπως και στην περίπτωση του COD-κατά μια τάξη μεγαλύτεροι (2.0 g/kg-εδάφους/d για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 3.5g/kg-εδάφους/d για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis*) συγκριτικά με τον προηγούμενο έτος και αντιστοιχούν περίπου στο 50% των αντίστοιχων ρυθμών απομάκρυνσης COD. Παρόλα αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι οι ρυθμοί αυτοί ενδέχεται να είναι φαινομενικοί και υποεκτιμημένοι, εφόσον δε μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο η δεξαμενή BOD₅ του αποβλήτου να εμπλουτίζεται μέσω ενζυμικών διεργασιών κατά την επεξεργασία των OMW.

4.4.2.3.2. Απομάκρυνση ολικών φαινολών από το σύστημα

Η απομάκρυνση των ολικών φαινολών από τα OMW για τους 2 πρώτους κύκλους ήταν πολύ υψηλή (>91%) και στις δύο πιλοτικές μονάδες. Παρόλα αυτά, στον κύκλο #3, η αντίστοιχη απομάκρυνση για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και τη μονάδα με τα φυτά *M. communis* ήταν μόλις 58% και 79%, ενώ 42% και 18% του ολικού αρχικού φαινολικού φορτίου παρέμεινε προσροφημένο στο έδαφος (Διάγραμμα 27). Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με μελέτες που αναφέρουν υψηλή προσρόφηση των φαινολών στο έδαφος μετά από εφαρμογή OMW (Mekki et al., 2007; Tsiknia et al., 2014).



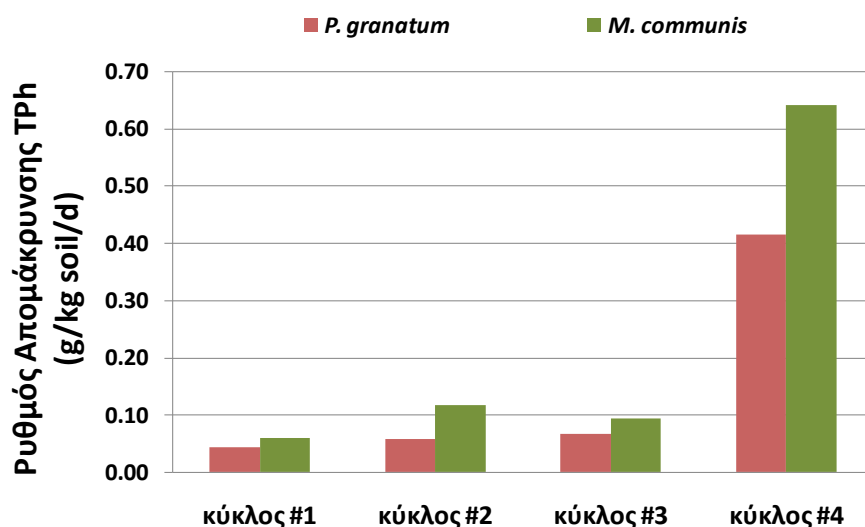
Διάγραμμα 27. Απομάκρυνση TPH από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Πιο συγκεκριμένα, οι Tsiknia et al. (2014) εκτίμησαν ότι κατά την προσθήκη OMW στο έδαφος, οι διεργασίες της προσρόφησης και της αποδόμησης συμβάλλουν εξίσου στην απομάκρυνση των φαινολών, ανεξαρτήτως της εφαρμοζόμενης δόσης του αποβλήτου. Στην παρούσα μελέτη ωστόσο, αυτό δεν αναμένεται διότι οι φαινόλες δε θεωρούνται ως ισχυρά προσροφούμενες σε αμμώδες έδαφος, όπως αυτό των μονάδων *P. granatum* και *M. communis*. Στον κύκλο #4, το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών ήταν σημαντικά υψηλότερο, ήτοι 78% και 98% για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντιστοίχως. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με το ενδεχόμενο, στο φρέσκο απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε κατά τον κύκλο #4, οι πολυφαινόλες να είναι πιο εύκολα αποδομήσιμες λόγω του μικρότερου βαθμού πολυμερισμού τους (Chartzoulakis et al., 2010). Γενικά, τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες, στις οποίες οι φαινόλες απομακρύνονται ταχέως από το έδαφος μετά από προσθήκη OMW (Sierra et al., 2007; Saadi et al., 2007; Chartzoulakis et al., 2010; Bodini et al., 2011; Di Bene et al., 2013; Tsiknia et al., 2014;

Kapellakis et al., 2015). Πιο συγκεκριμένα, οι Bodini et al. (2011) και οι Tsiknia et al. (2014) ανέφεραν αλλαγές στην ενζυμική δραστηριότητα του εδάφους όσον αφορά στην αποδόμηση των πολυφαινόλων, υποδεικνύοντας ότι τα OMW πιθανόν ευνοούν τους μικροοργανισμούς του εδάφους και τις σχετικές διεργασίες αποδόμησης φαινόλων.

Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης TPh για τους κύκλους του 1^{ου} έτους ήταν στο εύρος 0.044-0.12 g/kg-εδάφους/d (Διάγραμμα 28). Συγκρίσιμοι ρυθμοί απομάκρυνσης TPh έχουν αναφερθεί σε τεχνητούς υδροβιότοπους SSF-h και ελεύθερης επιφάνειας για επεξεργασία OMW με φυτά *P. australis* από τους Del Bubba et al. (2004) και Kapellakis et al. (2012) αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης TPh που αναφέρουν οι συγγραφείς είναι 78.7% και 87%. Κατά τον κύκλο #4, ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης TPh ήταν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος (0.41 g/kg-εδάφους/d) για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 5 φορές μεγαλύτερος (0.64 g/kg-εδάφους/d) για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis*, συγκριτικά με τους κύκλους του 1^{ου} έτους.

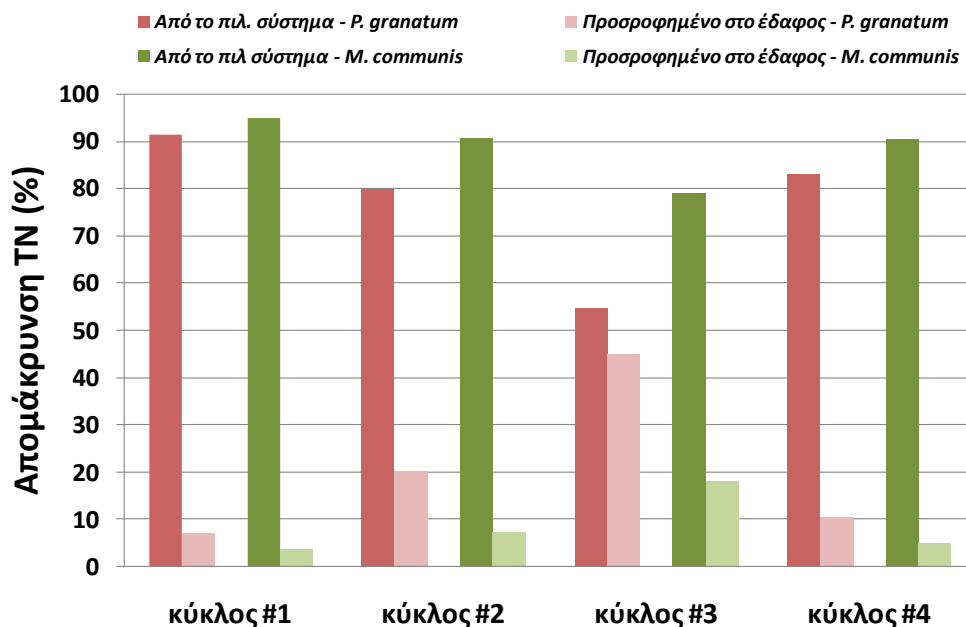
Οι ρυθμοί αυτοί είναι συγκρίσιμοι με τον ρυθμό απομάκρυνσης TPh που αναφέρεται από τους Michailides et al. (2015), με αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης φαινόλων 95%. Ο δε ρυθμός απομάκρυνσης TPh στη μονάδα ελέγχου ήταν 0.004 g/kg-εδάφους/d, με επεξεργασία OMW αρχικής συγκέντρωσης TPh 4800 mg/L. Επομένως, η χρήση των φυτών στις μονάδες αυξάνει τον αντίστοιχο ρυθμό απομάκρυνσης TPh έως περίπου εκατό φορές.



Διάγραμμα 28. Ρυθμός απομάκρυνσης TPh από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3- 1^ο έτος λειτουργίας).

4.4.2.3.3. Απομάκρυνση ολικού αζώτου από το σύστημα

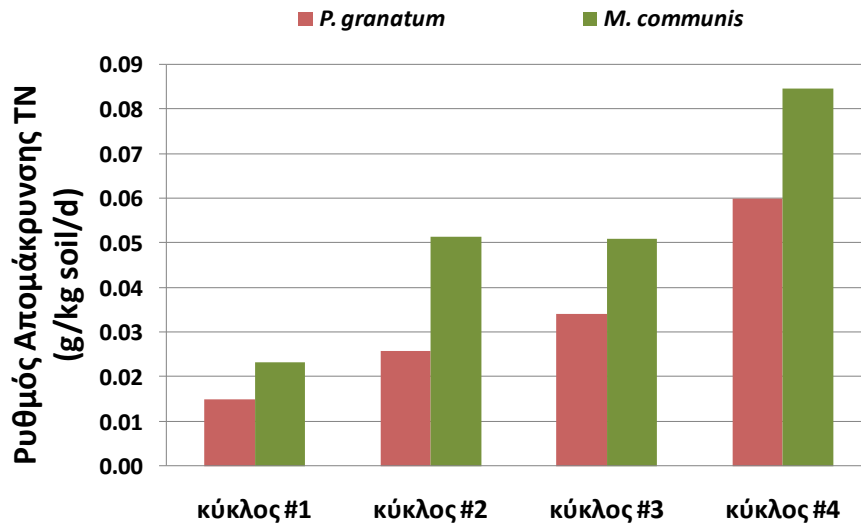
Η απομάκρυνση TN στους πρώτους δύο κύκλους ήταν μεγαλύτερη από 80% και 91% για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και τη μονάδα με τα φυτά *M. communis* αντιστοίχως (Διάγραμμα 29). Η απομάκρυνση στον κύκλο #3 ήταν μόλις 54% για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 79% για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis*, ενώ οι αντίστοιχες απομακρύνσεις στον κύκλο #4 ήταν 83% και 90%.



Διάγραμμα 29. Απομάκρυνση TN από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Η υψηλή απομάκρυνση στον κύκλο #4 θα μπορούσε να οφείλεται στο χαμηλό αρχικό περιεχόμενο TN του αποβλήτου ή/και στις αυξημένες ανάγκες των φυτών για άζωτο δεδομένου ότι κατά την πειραματική περίοδο των 2 ετών δεν έλαβε χώρα λίπανση των μονάδων. Ενδέχεται επίσης το άζωτο να ανοργανοποιείται σύντομα και να ακινητοποιείται στη μικροβιακή βιομάζα του εδάφους. Είναι γνωστό, ότι οι υψηλοί λόγοι C/N των OMW θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε προσωρινή ακινητοποίηση του αζώτου στο έδαφος (Barbera et al., 2013), το οποίο έχει επίσης αναφερθεί από τους Sierra et al. (2007) κατά την εφαρμογή OMW στο έδαφος σε μεγάλες δόσεις (360 m³/ha), όπως επίσης και από τους Aguilar (2009) και Kargouzas et al. (2010). Σημειώνεται επίσης ότι ένας επιπλέον πιθανός μηχανισμός απομάκρυνσης του αζώτου από το σύστημα είναι και η απονιτροποίηση, δηλαδή η μετατροπή των νιτρικών σε μοριακό άζωτο, όπως έχει ήδη αναφερθεί από τους Achak et al. (2009) και Tsiknia et al. (2014). Αύξηση του απονιτροποιητικού πληθυσμού του εδάφους κατόπιν εφαρμογής μεγάλων δόσεων αποβλήτου έχουν αναφέρει επίσης οι Mekki et al. (2007) και Di Serio et al. (2008). Αυτή ωστόσο η διεργασία δεν αναμένεται να συνεισφέρει σημαντικά στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, εφόσον ο εδαφικός όγκος των μονάδων οξυγονώνεται επαρκώς, ενώ αντίθετα η απονιτροποίηση περιορίζεται σε ανοξικές συνθήκες.

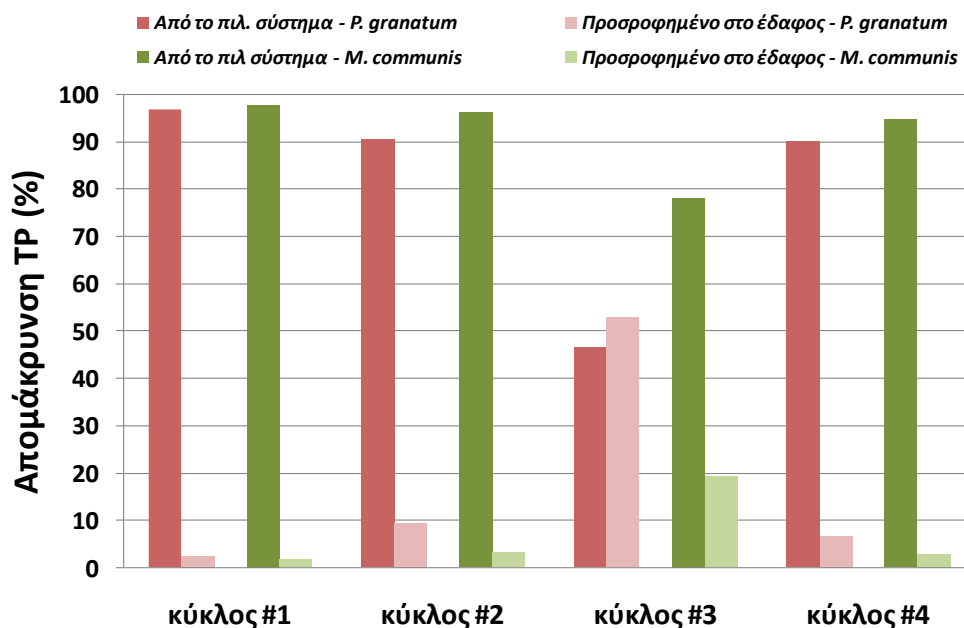
Το TN απομακρύνθηκε από το σύστημα των πιλοτικών μονάδων με μέσο ρυθμό 0.015-0.06 g/kg-εδάφους/d και 0.023-0.085 g/kg-εδάφους/d για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και τη μονάδα με τα φυτά *M. communis* αντιστοίχως (Διάγραμμα 30). Ίδιας τάξης μεγέθους ρυθμούς απομάκρυνσης TN έχουν αναφερθεί κατά την επεξεργασία OMW τόσο σε τεχνητούς υδροβιότοπους πιλοτικής, όσο και μεγάλης κλίμακας από τους Kapellakis et al. (2012) και Michailides et al. (2015) αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης TKN που αναφέρουν οι συγγραφείς είναι 78% και 98%. Ο αντίστοιχος μέσος ρυθμός απομάκρυνσης TN στη μονάδα ελέγχου κατά την επεξεργασία OMW αρχικής συγκέντρωσης 600 mg/L TN, ήταν 0.001 g/kg-εδάφους/d.



Διάγραμμα 30. Ρυθμός απομάκρυνσης TN από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

4.4.2.3.4. Απομάκρυνση ολικού φωσφόρου από το σύστημα

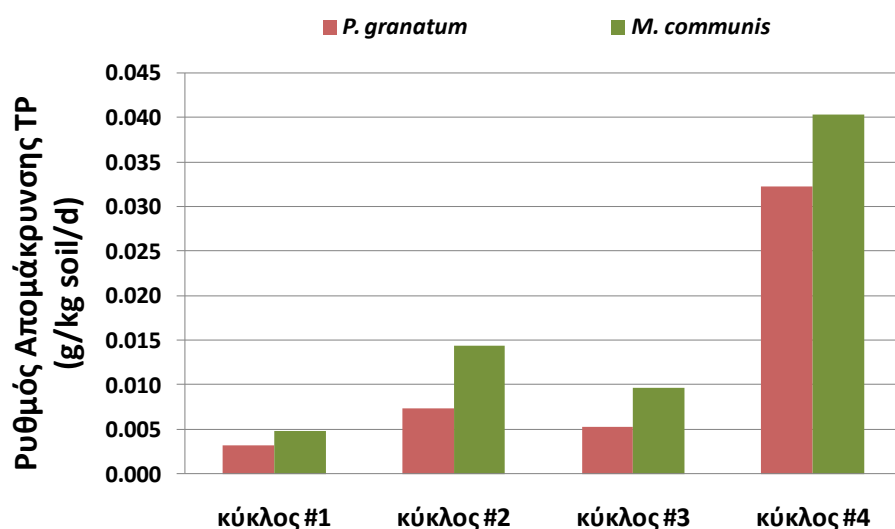
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 31, στους κύκλους #1 και #2, η απομάκρυνση του φωσφόρου από το σύστημα είναι μεγαλύτερη από 90% και στις δύο πιλοτικές μονάδες. Στον κύκλο #3 αντίθετα, η αντίστοιχη απομάκρυνση TP στη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* είναι μόλις 47% ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό του TP φαίνεται προσροφημένο στο έδαφος της μονάδας (53%). Στη μονάδα με τα φυτά *M. communis* υπήρξε αντιθέτως υψηλή απομάκρυνση TP, ήτοι 78%, ενώ μόνο 19% παρέμεινε προσροφημένο στο έδαφος. Αύξηση του φωσφόρου στο έδαφος, σύντομα μετά από εφαρμογή OMW, έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές (Piotrowska et al. 2006, 2011; Sierra et al. 2007; Di Serio et al. 2008; Di Bene et al. 2013; Chaari et al. 2014).



Διάγραμμα 31. Απομάκρυνση TP από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

Στον κύκλο #4, παρότι είχε χρησιμοποιηθεί απόβλητο υψηλού COD, η απομάκρυνση του TP είναι επίσης πολύ υψηλή (90% για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και 95% για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis*), ομοίως όπως στους κύκλους #1 και #2. Αυτή η συμπεριφορά του συστήματος ενδέχεται να υποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του φωσφόρου από το σύστημα δε συνδέεται με το οργανικό περιεχόμενο του αποβλήτου.

Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης του φωσφόρου από το σύστημα στους πειραματικούς κύκλους του 1^{ου} έτους (#1-#3) και στον κύκλο #4 του 2^{ου} έτους ήταν 0.0085 g/kg-εδάφους/d και 0.036 g/kg-εδάφους/d αντίστοιχα (Διάγραμμα 32). Συγκρίσιμοι ρυθμοί απομάκρυνσης TP έχουν αναφερθεί σε τεχνητούς υδροβιότοπους επεξεργασίας OMW από τους Kapellakis et al. (2012) και Michailides et al. (2015). Τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης TP που αναφέρουν οι συγγραφείς είναι 80% και 95%. Ο ρυθμός απομάκρυνσης TP στη μονάδα ελέγχου ήταν 0.024 g/kg-εδάφους/d, ο οποίος είναι χαμηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό απομάκρυνσης στον κύκλο #4, παρότι η αρχική συγκέντρωση TP των OMW στο πείραμα ελέγχου ήταν περίπου 350 mg/L, δηλαδή σχεδόν διπλάσια από τη μέση συγκέντρωση TP των OMW στον κύκλο #4. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει την υπόθεση, ότι η δυναμική απομάκρυνσης του TP ενδέχεται να είναι ανεξάρτητη από την περιεχόμενη οργανική ύλη του αποβλήτου και να καθορίζεται από άλλες διεργασίες, όπως π.χ. η κατακρήμνιση.



Διάγραμμα 32. Ρυθμός απομάκρυνσης TP από τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (πειρ. κύκλοι #1-#3 - 1^ο έτος λειτουργίας).

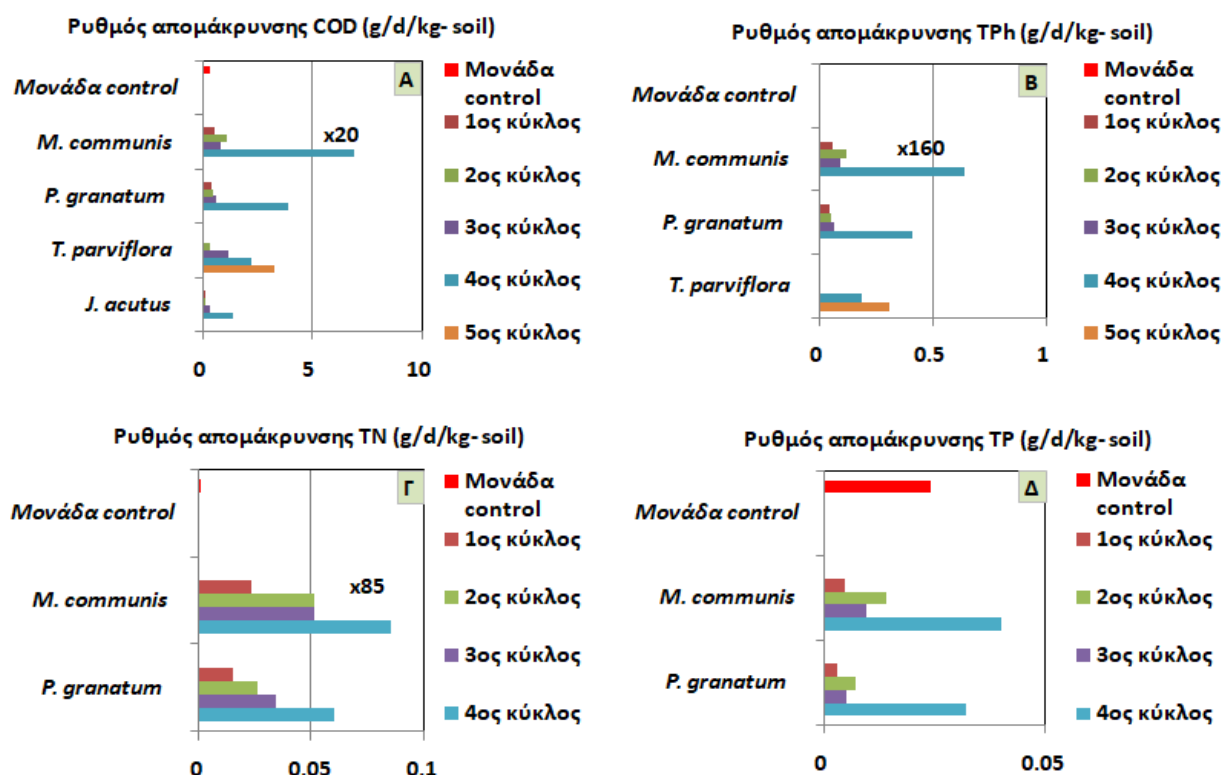
4.4.2.4. Μονάδα ανακυκλοφορίας OMW σε εδαφικό στρώμα χωρίς βλάστηση (μονάδα ελέγχου)

Παρακάτω δίνονται τα ποσοστά και οι αντίστοιχοι ρυθμοί απομάκρυνσης των COD, TPh, TN και TP από το ανακυκλοφορούμενο απόβλητο OMW στη μονάδα ελέγχου η οποία περιλαμβάνει εδαφικό στρώμα χωρίς παρουσία βλάστησης (Πίνακας 15).

Πίνακας 15. Ποσοστό και ρυθμός απομάκρυνσης των συστατικών των OMW στη μονάδα ανακυκλοφορίας OMW χωρίς παρουσία βλάστησης.

Συστατικό	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)	Ρυθμός απομάκρυνσης (g/kg-εδάφους d)
COD	8.3	0.347
TPh	1.1	0.004
TN	1.9	0.001
TP	86.3	0.024

Προς σύγκριση του ρυθμού απομάκρυνσης των υπό μελέτη συστατικών στις πιλοτικές μονάδες και στη μονάδα ελέγχου δίνεται επιπλέον το συγκεντρωτικό διάγραμμα 33.



Διάγραμμα 33. Συγκριτικό διάγραμμα για τους ρυθμούς απομάκρυνσης των (Α) COD, (Β) TPh, (Γ) TN και (Δ) TP σε όλους τους πειραματικούς κύκλους και για κάθε πιλοτική μονάδα.

4.5. Λειτουργία μονάδας φυτοαποκατάστασης OMW σε πραγματική κλίμακα

Η εφαρμογή της μελετούμενης τεχνολογίας φυτοαποκατάστασης OMW σε πραγματική κλίμακα προκειμένου να εξυπηρετεί τη λειτουργία ενός ελαιοτριβείου μικρής δυναμικότητας, απαιτεί αρχικά τροποποίηση της υφιστάμενης δεξαμενής εξάτμισης του ελαιοτριβείου με διαμόρφωση πλευρικών αναχωμάτων για την αύξηση του συνολικού ύψους της μονάδας (προκειμένου να μην απαιτείται εκσκαφή). Ενδεικτικά, για τη διαμόρφωση της μονάδας απαιτείται συνολικό βάθος τουλάχιστον 2.5 m, ήτοι 1m για το τμήμα συλλογής του αποβλήτου (45-50% πορώδες) και 1.5 m εδαφικού στρώματος για τη φύτευση.

Το απόβλητο προβλέπεται να αποθηκεύεται στο υπεδάφιο τμήμα συλλογής της μονάδας κατά τους χειμερινούς μήνες της ελαιοκομικής περιόδου και στη συνέχεια να χρησιμοποιείται καθόλη την εαρινή και θερινή περίοδο, προστιθέμενο σε μικρές δόσεις στο έδαφος με παράλληλη προσθήκη νερού για κατάλληλη αραίωση του και κάλυψη των αναγκών άρδευσης των δέντρων. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται ότι, αφενός στην περιοχή της ριζόσφαιρας των φυτών η συγκέντρωση των OMW θα βρίσκεται εντός των ανεκτών από τα φυτά ορίων και αφετέρου το νερό άρδευσης δε θα έχει όγκο μεγαλύτερο από τον απαιτούμενο για τα φυτά, το οποίο θα μπορούσε να οδηγήσει σε κορεσμό του τμήματος συλλογής του αποβλήτου, διείσδυση αποβλήτου στο εδαφικό στρώμα και κορεσμό του τελευταίου. Συμπληρωματικά απαιτείται η εφαρμογή ενός αυτοκαθαριζόμενου φίλτρου για τη συγκράτηση των στερεών των OMW ή η προσθήκη ασβέστη στα πλαίσια της προεπεξεργασίας των OMW για τη μείωση του COD, των πολυφαινολών και την απομάκρυνση των λιπών και ελαίων (Aktas et al., 2001).

Η προτεινόμενη τεχνολογία αποτελεί μια οικονομικά βιώσιμη εναλλακτική λύση για τη διαχείριση των OMW από μικρής δυναμικότητας ελαιοτριβεία, τα οποία οφείλουν βάσει νομικών περιορισμών να διαθέτουν μονωμένη δεξαμενή εξάτμισης για τη διάθεση των αποβλήτων τους. Συγκεκριμένα, με ένα πάγιο μόνο κόστος που αφορά στην τροποποίηση της δεξαμενής εξάτμισης και την προμήθεια των φυτών και του υδραυλικού συστήματος, η τεχνολογία αυτή δύναται να αποφέρει κέρδος στους ελαιοπαραγωγούς από την καλλιέργεια των φυτών, παράλληλα με τη διαχείριση των OMW. Μέσω της τεχνολογίας αυτής προκύπτει επιπλέον λύση του προβλήματος της οπτικής ρύπανσης και δυσοσμίας που προκαλούν τα OMW, μέσω της υπεδάφιας διάθεσης τους στη μονάδα. Εξίσου σημαντική είναι και η αποφυγή πιθανών διαρροών, τις οποίες παρουσιάζουν οι δεξαμενές εξάτμισης λόγω της κακής διαστασιολόγησής τους, καθώς τα λύματα υπερχειλίζουν συχνά λόγω πλήρωσης των δεξαμενών και απορρέουν σε υδάτινους φορείς. Στις προτεινόμενες μονάδες, όπως εξάλλου απεδείχθη πειραματικά, τα φυτά μέσω της εξατμισοδιαπνοής τους ενισχύουν ουσιαστικά το ρυθμό μείωσης του όγκου των υγρών αποβλήτων.

4.6. Συμπερασματικά σχόλια από την πειραματική μελέτη

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας μελέτης έγινε επεξεργασία OMW σε πιλοτικές μονάδες φυτοαποκατάστασης με χρήση των φυτών *J. acutus*, *T. parviflora*, *P. granatum* και *M. communis*. Στόχος ήταν η εξέταση της καταλληλότητας ή μη των επιλεγμένων φυτικών ειδών στο πλαίσιο της συγκεκριμένης τεχνολογίας και η εκτίμηση της απόδοσης των πιλοτικών μονάδων.

Μεταξύ των παρτίδων αποβλήτου που επεξεργάστηκε η κάθε μονάδα, προέκυψε ότι η υψηλότερη συγκέντρωση COD των OMW η οποία ήταν ανεκτή από τα εξεταζόμενα φυτά (χωρίς εμφάνιση συμπτωμάτων φυτοτοξικότητας) ήταν κατά μέσο όρο 15 700 mg/L για τα φυτά *J. acutus*, 65 500 mg/L για τα φυτά *T. parviflora* (κατά την επεξεργασία μόνο μιας παρτίδας) και 12 400 mg/L (μ.ο.) για τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*. Λαμβάνοντας ωστόσο υπ' όψιν τη συνολική συμπεριφορά των εξεταζόμενων φυτικών ειδών κατά την επεξεργασία των OMW, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα ως προς την καταλληλότητα τους για εφαρμογή στη συγκεκριμένη τεχνολογία:

- Το είδος *J. acutus* κρίνεται ως μη κατάλληλο για την τεχνολογία, λόγω της μειωμένης διαπερατότητας εδάφους που προκαλεί συνδυαστικά η ανάπτυξη του ριζικού του συστήματος και η εφαρμογή του αποβλήτου.
- Το είδος *T. parviflora* κρίνεται γενικά κατάλληλο για την τεχνολογία, καθώς τα φυτά της πιλοτικής μονάδας επέδειξαν ομαλή ανάπτυξη κατά την επεξεργασία OMW με συγκέντρωση

COD έως και 65 500 mg/L. Η εμφάνιση συμπτωμάτων φυτοτοξικότητας στα φυτά κατά την επανάληψη κύκλου επεξεργασίας OMW υψηλού οργανικού φορτίου στο ίδιο έτος λειτουργίας (2^ο), υποδεικνύει ότι ενδεχομένως τα αρμυρίκια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επεξεργασία OMW συγκεκριμένου οργανικού φορτίου ετησίως, ή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους επεξεργασίας OMW χαμηλής συγκέντρωσης COD, εφόσον κρίνεται ότι το κόστος χρήσης καθαρού νερού για την αραίωση του αποβλήτου αντισταθμίζεται από το όφελος που προκύπτει από την εκμετάλλευση της ξυλείας του φυτού.

- Τα είδη *P. granatum* και *M. communis* κρίνονται κατάλληλα για την τεχνολογία καθώς επέδειξαν ομαλή ανάπτυξη (πολύ καλύτερη μάλιστα από αυτή των φυτών-μαρτύρων) κατά την επεξεργασία OMW με συγκέντρωση COD έως και 12 400 mg/L.

Παρά τη σχετικά χαμηλότερη συγκέντρωση οργανικών που ανέχονται τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* συγκριτικά με τα άλλα υποψήφια φυτά, η μειωμένη απόδοση των συγκεκριμένων πιλοτικών μονάδων είναι δυνατόν να αντισταθμιστεί από την παραγωγή προϊόντων υψηλής οικονομικής αξίας.

Γενικά, στους κύκλους επεξεργασίας OMW με συγκέντρωση COD μικρότερη από 10 000 mg/L, και οι τέσσερις πιλοτικές μονάδες είχαν υψηλή απόδοση, με ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα από 80%, 91%, 80% και 90% για τις παραμέτρους COD, TPh, TN και TP αντίστοιχως. Κατά την επεξεργασία OMW με συγκέντρωση COD στο εύρος 10 000-20 000 mg/L, τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 55-67% για το COD, 58-79% για τις TPh, 54-79% για το TN και 47-78% για το TP. Στους κύκλους επεξεργασίας OMW με συγκέντρωση COD μεγαλύτερη από 40000 mg/L, τα ποσοστά απομάκρυνσης- ανεξαρτήτως εμφάνισης οπτικών σημάδιων φυτοτοξικότητας ή μη στα φυτά- ήταν μεγαλύτερα από 40% για το COD, 78% για τις TPh, 83% για το TN και 90% για το TP.

Συγκρίνοντας τις πιλοτικές μονάδες ως προς το μέσο ρυθμό απομάκρυνσης των επιμέρους μελετούμενων συστατικών των OMW, αξίζει να αναφερθούν τα εξής σημεία:

- Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης COD στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* (3.9 g/kg-εδάφους/d) και *M. communis* (6.9 g/kg- εδάφους/d) κατά την επεξεργασία OMW με μέση συγκέντρωση 39 300 mg/L COD προέκυψε υψηλότερος κατά 76% και 211% αντίστοιχα από το ρυθμό απομάκρυνσης COD στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* κατά την επεξεργασία OMW με συγκέντρωση 65 500 mg/L COD.
- Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης TPh στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* (0.41 g/kg-εδάφους/d) και *M. communis* (0.64 g/kg- εδάφους/d) κατά την επεξεργασία OMW με μέση συγκέντρωση 2 800 mg/L TPh προέκυψε υψηλότερος κατά 116% και 237% αντίστοιχα από το ρυθμό απομάκρυνσης TPh στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* κατά την επεξεργασία OMW με συγκέντρωση 4 700 mg/L TPh.
- Στη μονάδα με τα φυτά *M. communis* οι ρυθμοί απομάκρυνσης για όλες τις παραμέτρους και σε όλους τους κύκλους ήταν υψηλότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς στη μονάδα με τα φυτά *P. granatum*.

Σημειώνεται τέλος, ότι οι πιλοτικές μονάδες παρουσίασαν μέσους ρυθμούς απομάκρυνσης COD και TPh μεγαλύτερους από τους αντίστοιχους ρυθμούς στη μονάδα ελέγχου χωρίς φυτά έως και 20 φορές για το COD και έως και 160 φορές για τις TPh. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης για τις παραμέτρους COD, TPh, TN και TP στις πιλοτικές μονάδες είναι επίσης συγκρίσιμοι με τους αντίστοιχους ρυθμούς που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την επεξεργασία OMW σε CWs.

Β' ΜΕΡΟΣ:

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

5. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΛΟΤΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΟΜΩ ΜΕ ΤΑ ΦΥΤΑ *P. granatum* ΚΑΙ *M. communis*

5.1. Σύντομη ανασκόπηση της έρευνας στο πεδίο της μοντελοποίησης συστημάτων φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων

5.1.1. Μοντελοποίηση της φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων στην ακόρεστη εδαφική ζώνη

Τα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί προσφάτως για την περιγραφή των διεργασιών φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων και γενικότερα των περιβαλλοντικών συστημάτων, ανήκουν συνήθως στην κατηγορία των μοντέλων τεχνητής νοημοσύνης (Artificial Neural Network- ANN), μεθοδολογίας απόκρισης επιφάνειας (Response Surface Methodology- RSM) και των γενετικών αλγορίθμων (GA- Genetic Algorithm) (Sabour and Amiri, 2017; Karri et al., 2018; Wei et al., 2019; Gadekar and Ahammed, 2019; Mohammadi et al., 2019; Teiri et al., 2020; Roohi et al., 2020). Όσον αφορά στα μηχανιστικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή των διεργασιών φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων, αυτά είναι ελάχιστα και γενικά εξαιρετικά πολύπλοκα, λόγω της περίπλοκης φύσης των διεργασιών και των αλληλεπιδράσεων στα συστήματα αυτά (Boersma et al., 1991; Sung et al., 2004; Ouyang, 2008; Taheri et al., 2018). Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι οργανικοί ρύποι συχνά ακολουθούν διάφορα μεταβολικά μονοπάτια εντός των φυτών, αλλά και εκτός αυτών στην περιοχή της ριζόσφαιρας και στον κύριο εδαφικό όγκο, όπου συνήθως περισσότεροι από ένας μηχανισμοί απομάκρυνσης λαμβάνουν χώρα. Επομένως, τα διάφορα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί διαφέρουν στο επίπεδο της εξειδίκευσης τους και στο βαθμό εφαρμογής τους. Τα περισσότερα από τα μοντέλα αυτά αναπτύσσονται συνήθως στη βάση ολοκληρωμένων μηχανιστικών μοντέλων βιογεωχημικών διεργασιών. Υπάρχουν περισσότερα από 30 μοντέλα βιοχημικών διεργασιών (Brilli et al., 2017), τα οποία προσομοιώνουν τους κύκλους του άνθρακα και του αζώτου, όπως και τη ροή του νερού που καθορίζει τη ροή των θρεπτικών στο έδαφος. Τα μοντέλα αυτά περιγράφουν την αποδόμηση του οργανικού άνθρακα στα εδάφη όπως το RothC (Jenkinson and Coleman, 2008), είτε θεωρούν μόνο τις διεργασίες νιτροποίησης/απονιτροποίησης του αζώτου και την πρόσληψη από τα φυτά όπως το Sundial (Bradbury et al., 1993), ή αφορούν σε υδρολογικά μοντέλα όπως το SWAT (Devia et al., 2015), ή σε μοντέλα που περιλαμβάνουν όλες τις διεργασίες όπως τα DayCent (Parton et al., 1998), ECOSSE (Smith et al., 2010, a,b), CAST (Stamati et al., 2013) και DNDC (Li, 2000; Li et al., 2006). Μια παρουσίαση και ανάλυση των δυνατοτήτων αυτών των μοντέλων δίνεται από τους Brilli et al. (2017). Ειδικότερα, στην πιο πρόσφατη βιβλιογραφία για τη μοντελοποίηση της φυτοαποκατάστασης οργανικών ρύπων έχει χρησιμοποιηθεί το DeNitrification-DeComposition model (DNDC) για τη μοντελοποίηση της φυτοαποκατάστασης PAH στο έδαφος (Ampronsah et al., 2019) και ως βάση για ένα δυναμικό μοντέλο φυτοαποκατάστασης σε έδαφος με υψηλή αλατότητα (Shah et al., 2021, 2022).

5.1.2. Μοντελοποίηση της κινητικής αποδόμησης των συστατικών των ΟΜΩ

Τα περισσότερα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της αποδόμησης της οργανικής ύλης των ΟΜΩ, αλλά και ειδικότερα των φαινολών, αφορούν σε μοντέλα απλής κινητικής σε εργαστηριακής κλίμακας βιοαντιδραστήρες ή στήλες άμμου (Garrido Hoyos et al., 2002; Beltran et al., 2008; Achak et al., 2009; Günay and Çetin, 2013; Chiavola et al., 2014). Ο προσανατολισμός αυτός έχει επικρατήσει λόγω της πολύχρονης έρευνας σχετικά με τις κλασικές βιοχημικές μεθόδους επεξεργασίας των ΟΜΩ (αναερόβια και αερόβια χώνευση). Οι δε κινητικές παράμετροι των εν λόγω μοντέλων λαμβάνουν τιμές εντός μεγάλου εύρους, λόγω των πολύ διαφορετικών συνθηκών εκτέλεσης των πειραμάτων (διαθεσιμότητα οξυγόνου, τύπος βιοαντιδραστήρα) και των χαρακτηριστικών των αποβλήτων, των μικροοργανισμών που μελετώνται και των παραμέτρων που προσδιορίζονται. Συνήθως οι διάφορες μελέτες προσανατολίζονται στη διερεύνηση της ικανότητας αποδόμησης των συστατικών των ΟΜΩ από συγκεκριμένα βακτηριακά ή μυκητιακά είδη σε ελεγχόμενες συνθήκες εργαστηρίου, προς χρήση σε συστήματα βιοαντιδραστήρων (Garcia Garcia et

al., 2000; Garrido Hoyos et al., 2002; Aggelis et al., 2003; Ahmadi et al., 2005) ή αφορούν σε μελέτες βιοαποδόμησης OMW από κοινότητες μικροοργανισμών (Tziotzios et al., 2008; Gunay and Cetin, 2013).

Επίσης, αρκετές μελέτες αφορούν σε μοντελοποίηση της κινητικής προσρόφησης των φαινολών των OMW σε διάφορα προσροφητικά υλικά (Nassar et al., 2014; Frascari et al., 2016) και ενδιαφέρουν στο πλαίσιο της ανάκτησης των υψηλής οικονομικής αξίας πολυφαινολών από τα OMW προς αξιοποίηση τους. Κινητικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί επιπλέον για την περιγραφή της εξυγίανσης των OMW με ηλεκτροχημικές μεθόδους οξείδωσης (AOPs) (Ahmadi et al., 2005; Chatzisyμεon et al., 2009; Lafi et al., 2009; Nieto et al., 2011; Michael et al., 2014; Alver et al., 2015; Fu et al., 2015).

Ολοκληρωμένα μοντέλα περιγραφής της βιοαποδόμησης των OMW βρίσκονται ελάχιστα, μεταξύ των οποίων αυτό των Fezzani and Ben Cheikh (2009), το οποίο αναπτύχθηκε ως υπομοντέλο για προσθήκη στο μοντέλο ADM1, για την περιγραφή της απομάκρυνσης των πολυφαινολών των OMW σε αναερόβιο βιοαντιδραστήρα. Επίσης, οι Tziotzios et al. (2008) ανέπτυξαν κινητικό μοντέλο για την απομάκρυνση φαινολών σε βιοαντιδραστήρα, λαμβάνοντας υπ' όψιν το σχηματισμό βιοφίλμ με συνθετικό μέσο ως υπόστρωμα. Για τη διεργασία της κομποστοποίησης των OMW, οι Vlyssides et al. (2009), Zhang et al. (2012) και Vasiliadou et al. (2015) έχουν αναπτύξει ολοκληρωμένα μοντέλα τα οποία εφαρμόζονται σε πειράματα μεγάλης κλίμακας.

Η πλέον πρόσφατη βιβλιογραφία στο πεδίο της κινητικής μελέτης των διεργασιών εξυγίανσης των OMW περιλαμβάνει μελέτες κυρίως για την ανάκτηση πολυφαινολών, με μοντελοποίηση της κινητικής προσρόφησης τους σε διάφορα υλικά (Lissaneddine et al., 2021; Allaoui et al., 2021; Elayadi et al., 2021). Επιπλέον, η κροκίδωση-καθίζηση και η βιολογική οξείδωση των OMW μελετήθηκε κινητικά από τους Vurppala et al. (2019), καθώς επίσης ο συμμεταβολισμός των OMW σε αντιδραστήρα SBR κάτω από αερόβιες συνθήκες, μετά από οξείδωση κατά Fenton από τους Ciggin et al. (2021).

Παρά την πληθώρα των ερευνητικών μελετών σχετικά με την πρακτική της εφαρμογής των OMW σε καλλιεργούμενο ή μη έδαφος, δεν έχει αναπτυχθεί-σύμφωνα με την έως τώρα πληροφόρηση μας- μηχανιστικό μοντέλο το οποίο να προσομοιώνει την κινητική αποδόμησης του οργανικού φορτίου των OMW και την απομάκρυνση των βασικών συστατικών τους από το εδαφικό στρώμα παρουσία ή απουσία φυτών, παρότι η πρακτική της εναπόθεσης OMW στο έδαφος είναι πλέον κοινή στις περισσότερες μεσογειακές χώρες.

5.2. Στόχοι ανάπτυξης του μοντέλου

Κατά την φυτοαποκατάσταση OMW σε εδαφικό περιβάλλον, τα συστατικά των OMW απομακρύνονται από το έδαφος τόσο μέσω διεργασιών που σχετίζονται με την ανάπτυξη της μικροβιακής βιομάζας που βρίσκεται στον κύριο εδαφικό όγκο, όσο και μέσω διεργασιών που σχετίζονται με τις λειτουργίες των φυτών, όπως η πρόσληψη ουσιών στο εσωτερικό τους (μέσω της εξατμισοδιαπνοής), αλλά και με διεργασίες των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας (ριζοαποδόμηση). Στο πλαίσιο της πειραματικής μελέτης της παρούσας διατριβής δεν ήταν δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός της επιμέρους συμβολής κάθεμιας από τις προηγούμενες διεργασίες στο συνολικό βαθμό εξυγίανσης του αποβλήτου, πληροφορία που ενδιαφέρει ωστόσο, προκειμένου να εξετασθεί εάν η χρήση καρποφόρων φυλλοβόλων θάμνων στην προκειμένη τεχνολογία ενέχει πλεονεκτήματα για την εξυγίανση του αποβλήτου, εκτός από το προφανές οικονομικό όφελος της παραγωγής υψηλής οικονομικής αξίας προϊόντων.

Για το λόγο αυτό, κρίθηκε αναγκαία η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου μηχανιστικής περιγραφής του συστήματος φυτό-έδαφος-ρύπος για τις πιλοτικές μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*, το οποίο περιλαμβάνεται στο Β' μέρος της παρούσας διατριβής. Το μοντέλο θεωρεί βασικές μικροβιακές διεργασίες, όπως ανάπτυξη, συντήρηση και θανάτωση, ενζυμική αποδόμηση των δύστροπων συστατικών των OMW, καθώς και διεργασίες φυτοαποκατάστασης, ήτοι απομάκρυνση διαλυμένων ουσιών μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών, ριζοαποδόμηση και συσσώρευση των δύστροπων οργανικών ενώσεων στα ριζικά τοιχώματα των φυτών.

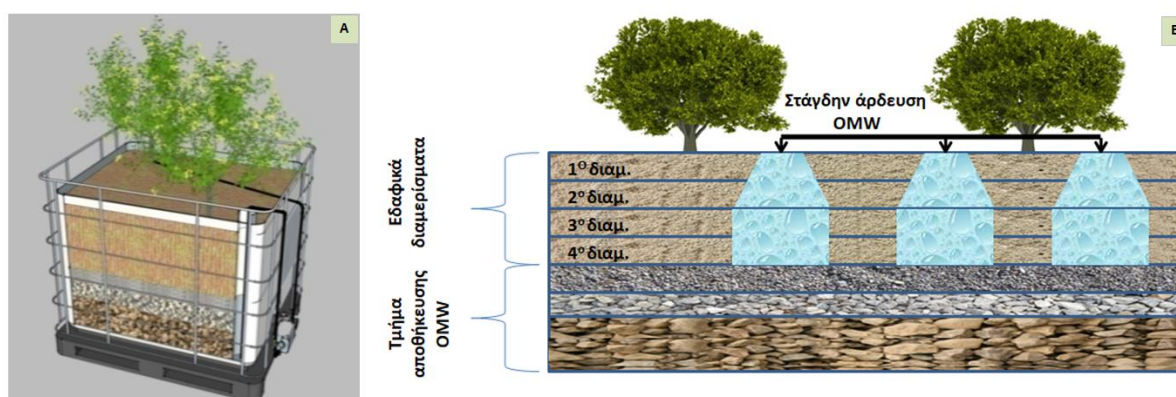
Οι επιμέρους στόχοι από την ανάπτυξη του μοντέλου είναι:

- Ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων όλων των θεωρούμενων διεργασιών απομάκρυνσης των υπό μελέτη συστατικών των ΟΜΩ.
- Ο προσδιορισμός της σχετικής ποσοστιαίας συνεισφοράς των θεωρούμενων διεργασιών φυτοαποκατάστασης (πρόσληψη από τα φυτά και ριζοαποδόμηση) στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των ΟΜΩ και των θρεπτικών του.
- Η διερεύνηση του συστήματος ως προς τις σημαντικές του παραμέτρους (μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας του μοντέλου), για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του ή/και την ορθότερη εκτίμηση της κινητικής των διεργασιών του.

Επιπλέον, ο προσδιορισμός της κινητικής των θεωρούμενων διεργασιών στο μελετούμενο σύστημα θα μπορούσε να εξυπηρετήσει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς και απόδοσης των πιλοτικών μονάδων σε διαφορετικά σενάρια εφαρμογής του αποβλήτου (οργανικό φορτίο αποβλήτου, χρόνος ανακυκλοφορίας, κλπ).

5.3. Ανάπτυξη μοντέλου

Η ανάπτυξη του μηχανιστικού μοντέλου έγινε σε περιβάλλον MATLAB®, ακολουθώντας την προσέγγιση του χώρου κατάστασης (state-space model). Λόγω του μακροσκοπικού χαρακτήρα του μοντέλου, έγιναν θεωρήσεις προς απλοποίηση της υδροδυναμικής και των φαινομένων μεταφοράς του συστήματος, προκειμένου να αποφευχθεί η υπερπαραμετροποίηση του μοντέλου. Το συνολικό εδαφικό στρώμα κάθε μονάδας διαμερισματοποιήθηκε θεωρητικά σε 4 οριζόντιες στιβάδες ίσου όγκου- κατά την προσέγγιση των δοχείων σε σειρά (tanks-in-series) (Kumar and Zhao, 2011)- προκειμένου να προσεγγιστεί η εμβολικού τύπου ροή του αποβλήτου διαμέσου του εδαφικού στρώματος (εικ. 20B). Επιπλέον, η υγρή (εδαφικό διάλυμα) και η στερεά (έδαφος) φάση κάθε εδαφικού διαμερίσματος θεωρήθηκαν ομογενείς. Ως κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας εντός της υγρής φάσης θεωρήθηκε η συναγωγή, λόγω του υψηλού ρυθμού τροφοδοσίας του αποβλήτου στην επιφάνεια της μονάδας.



Εικόνα 20. Σχηματική παράσταση (Α) των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης και (Β) της θεωρητικής διαμερισματοποίησης των μονάδων στο μοντέλο.

5.3.1. Προφίλ της διαβρεχόμενης περιοχής του εδάφους

Καθότι η παροχή του αποβλήτου στην επιφάνεια της μονάδας γίνεται κατά στάγδην και η κάθετη ροή των υγρών στα αμμώδη εδάφη αναφέρεται ως ταχύτερη της αντίστοιχης οριζόντιας ροής, το απόβλητο θεωρήθηκε ότι διαβρέχει ένα κλάσμα μόνο του συνολικού εδαφικού στρώματος της κάθε μονάδας (εικ. 20B). Ο συνολικός όγκος του διαβρεχόμενου εδάφους εκτιμάται ανά κύκλο επεξεργασίας βάσει των θεωρήσεων που περιγράφονται στην §4.4.1.1. , θεωρείται σταθερός κατά τη

διάρκεια κάθε πειραματικού κύκλου και κατανέμεται επί των τεσσάρων εδαφικών στιβάδων κατά τα εξής ποσοστά 15%-25%-30%-30% (1^η έως 4^η στιβάδα). Η διαβρεχόμενη περιοχή του εδάφους από το αποβλήτο, θεωρήθηκε ως ο όγκος ελέγχου του συστήματος στον οποίο λαμβάνουν χώρα όλες οι θεωρούμενες διεργασίες εξυγίανσης του αποβλήτου.

5.3.2. Πυκνότητα και κατανομή του ριζικού συστήματος των φυτών

Οι πληροφορίες που αφορούν στην τυπική βιομάζα, το μήκος και την κατανομή των ριζών σε ανεπτυγμένα στελέχη των μελετούμενων ειδών *P. granatum* και *M. communis* είναι πολύ περιορισμένες στη διαθέσιμη βιβλιογραφία. Οι παράμετροι που προαναφέρθηκαν καθορίζουν άμεσα τις διεργασίες φυτοαποκατάστασης, καθώς προσδιορίζουν τη ριζόσφαιρα των φυτών. Δεδομένου ότι οι παράμετροι αυτές δεν προσδιορίστηκαν πειραματικά στις πιλοτικές μονάδες, έγινε θεώρηση τους στο μοντέλο βάσει της πλέον σχετικής βιβλιογραφίας.

Ειδικότερα, οι θεωρήσεις για τις παραμέτρους που αφορούν στα φυτά *P. granatum* έχουν βασιστεί στα αποτελέσματα της εργασίας των Marathe et al. (2017), οι οποίοι μελέτησαν την κατανομή των ριζών (σε όρους μάζας και μήκους) σε δέντρα ροδιάς cv. Bhagwa τεσσάρων ετών, ανεπτυγμένα σε ρηχό και ελαφρύ αμμώδες έδαφος. Στο μοντέλο θεωρήθηκε η ίδια συνολική μάζα ριζών ανά δέντρο ($m_{tissue} = 992.7$ g ξηρής μάζας/δέντρο), όπως και η ίδια κατανομή ριζών με την αναφερόμενη από τους συγγραφείς στα άνω 30 cm του εδάφους της πιλοτικής μονάδας (1^ο έως 3^ο εδαφικό στρώμα), ενώ η υπόλοιπη μάζα των ριζών θεωρήθηκε ότι αναπτύσσεται στη στιβάδα βάθους 30-40 cm (4^ο εδαφικό στρώμα).

Αντίστοιχα, οι θεωρήσεις για την κατανομή της μάζας των ριζών στα φυτά *M. communis* βασίστηκαν στα αποτελέσματα της εργασίας των Silva et al. (2003), οι οποίοι ανέπτυξαν μοντέλο για τη σχετική αθροιστική κατανομή της βιομάζας και του μήκους των ριζών ως συνάρτηση του βάθους του εδάφους για διάφορα μεσογειακά φυτικά είδη, μεταξύ των οποίων και το είδος *M. communis*. Για τα φυτά της πιλοτικής μονάδας, εφαρμόστηκε το προτεινόμενο μοντέλο για συνολικό βάθος εδάφους 40 cm. Όσον αφορά στη συνολική μάζα των ριζών -λόγω έλλειψης σχετικών δεδομένων στη βιβλιογραφία- θεωρήθηκε η ίδια τιμή με αυτή των δέντρων της ροδιάς και η παράμετρος αυτή εξετάστηκε στο πλαίσιο της ανάλυσης ευαισθησίας του μοντέλου.

Κατά το δεύτερο πειραματικό έτος, η συνολική μάζα των ριζών m_{tissue} θεωρήθηκε διπλάσια αυτής του πρώτου έτους και για τις δύο μονάδες, ωστόσο η κατανομή των ριζών στο εδαφικό στρώμα b θεωρήθηκε αμετάβλητη.

5.3.3. Ροή του αποβλήτου στη μονάδα

Η βαρυτική ροή του αποβλήτου διαμέσου του εδαφικού στρώματος της μονάδας θεωρήθηκε ως μονοδιάστατη. Επιπλέον, λόγω της διακοπτόμενης τροφοδοσίας του αποβλήτου, θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα τόσο σε ακόρεστες όσο και σε κορεσμένες συνθήκες και ακολουθεί ένα συνδυασμό του νόμου των Darcy-Buckingham για ακόρεστη ροή και της προσέγγισης τύπου «tipping bucket» για κορεσμένη ροή (Emerman, 1995; Brown et al., 2018).

Πιο συγκεκριμένα, η πυκνότητα κάθετης ροής q (m/d) σε ένα ομοιόμορφα διαβρεχόμενο έδαφος περιγράφεται από την εξίσωση:

$$q(\theta_v) = K(\theta_v) \quad (7)$$

όπου K (m/d): η υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους ως συνάρτηση του ογκομετρικού υδατικού περιεχομένου του θ_v (m³/m³) (Teh, 2006). Η υδραυλική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του υδατικού περιεχομένου του εδάφους θ_v και λαμβάνει μέγιστη τιμή σε κορεσμένο έδαφος. Οι Kendy et al. (2003) πρότειναν την εξής εκθετική σχέση μεταξύ του $K(\theta_v)$ και του υδατικού περιεχομένου του εδάφους θ_v :

$$K(\theta_v) = K_{sat} \exp\left(-\alpha \frac{\theta_{v,sat} - \theta_v}{\theta_{v,sat} - \theta_{v,r}}\right) \quad (8)$$

Όπου

K_{sat} (m/d): η κορεσμένη υδραυλική αγωγιμότητα,

α (αδιάστατο): εμπειρικός συντελεστής,

$\theta_{v,sat}$ και $\theta_{v,r}$ (m^3/m^3): το κορεσμένο και υπολειπόμενο ογκομετρικό υδατικό περιεχόμενο του εδάφους αντιστοίχως.

Οι τυπικές τιμές που θεωρήθηκαν στο μοντέλο για τις παραμέτρους α , K_{sat} και $\theta_{v,sat}$ και $\theta_{v,r}$ δίνονται στον πίνακα 19.

Το έδαφος έχει μέγιστη υδατοϊκανότητα, η οποία προσδιορίζεται από το ολικό του πορώδες και επομένως το υδατικό του περιεχόμενο δε μπορεί να ξεπερνά ένα συγκεκριμένο όριο. Σε μεταβατικές συνθήκες, η διήθηση του ύδατος διαμέσου του εδάφους μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση υγρού όγκου σε κάποια στιβάδα, μέχρι σημείου ώστε το πλεονάζον υγρό να πρέπει να διοχετευτεί στις κατώτερες στιβάδες. Κατά αυτό το σχήμα ροής -γνωστό ως σχήμα “tipping bucket”-όλο το πλεονάζον υγρό (ή κλάσμα του) διοχετεύεται στην επόμενη στιβάδα σε ένα δεδομένο χρονικό βήμα.

Σημειώνεται επιπλέον ότι κατά τη διήθηση του αποβλήτου, θεωρήθηκε εξάτμιση ύδατος από την ανώτερη εδαφική στιβάδα και πρόσληψη από τα φυτά. Βάσει των ανωτέρω, το ισοζύγιο για τον όγκο της υγρής φάσης V_k στο k -οστό εδαφικό διαμέρισμα της μονάδας, δίνεται από την εξίσωση (9):

$$\frac{dV_k}{dt} = \begin{cases} Q_{pump} - Q_k - q_{ET,k} - q_{EV} - Q_{e,k}, & k = 1 \\ Q_{k-1} - Q_k - q_{ET,k} - Q_{e,k}, & k = 2,3,4 \end{cases} \quad (9)$$

Όπου

Q_{pump} : ο ρυθμός άντλησης του αποβλήτου από το τμήμα συλλογής,

$Q_k = A K(\theta_{v,k})$: ο ογκομετρικός ρυθμός παροχής εξόδου υγρού όγκου από την k -οστή εδαφική στιβάδα, λόγω ανακατανομής του στην εγκάρσια διατομή της A (m^2),

$q_{ET,k}$: ο ρυθμός εξατμισοδιαπνοής των φυτών στην k -οστή στιβάδα,

q_{EV} : ο ρυθμός εξάτμισης νερού από την ανώτερη στιβάδα εδάφους,

$Q_{e,k}$: ο ογκομετρικός ρυθμός διοχέτευσης του πλεονάζοντος υγρού όγκου από την k -οστή στιβάδα στην αμέσως κατώτερη στιβάδα.

5.3.4. Απώλεια όγκου αποβλήτου

Ο ρυθμός απώλειας υγρού όγκου αποβλήτου από τη μονάδα θεωρείται στο μοντέλο βάσει της πειραματικά προσδιοριζόμενης ημερήσιας μεταβολής του όγκου του αποβλήτου στο τμήμα συλλογής της μονάδας. Η απώλεια αυτή αφορά σε εξάτμιση και πρόσληψη νερού από τα φυτά.

5.3.4.1. Εξάτμιση υδατικού περιεχομένου του αποβλήτου

Για τον προσδιορισμό του όγκου νερού που εξατμίζεται από τη μονάδα σε ημερήσια βάση θεωρήθηκε ο τύπος του Thornthwaite (εξ.(10)), ο οποίος υπολογίζει την ημερήσια δυνητική εξάτμιση όγκου νερού βάσει θερμοκρασιακών δεδομένων. Ο τύπος αυτός λόγω της απλότητας του, έχει χρησιμοποιηθεί σε πλείστες εφαρμογές μηχανικής και γεωργίας (Fredlund et al., 2012). Λόγω της μεγάλης χρονικής διάρκειας και του υψηλού ρυθμού τροφοδοσίας του αποβλήτου στη μονάδα, ο πραγματικός ρυθμός εξάτμισης του νερού θεωρήθηκε ότι ισούται με το δυνητικό:

$$q_{EV} = PE_d = 0.5333 \left(\frac{L}{12}\right) \left(\frac{N}{30}\right) \left(\frac{10T_a}{I}\right)^{a_t} \quad (10)$$

Όπου

PE_d (mm/d): ο ημερήσιος ρυθμός δυνητικής εξάτμισης,

L (h): η φωτοπερίοδος,

N : το πλήθος ημερών του μήνα,

T_a (°C): η μέση μηνιαία θερμοκρασία αέρα,

$$I = \sum_{month=1}^{12} \left(\frac{T_a}{5}\right)^{1.514},$$

$$a_t = (6.75 \times 10^{-7})I^3 - (7.71 \times 10^{-5})I^2 + (1.79 \times 10^{-2})I + 0.49.$$

Τα μετεωρολογικά δεδομένα που αφορούν στην περίοδο επεξεργασίας του αποβλήτου ελήφθησαν από τον μετεωρολογικό σταθμό του Πολυτεχνείου Κρήτης, ο οποίος βρίσκεται εγκατεστημένος πλησίον των πιλοτικών μονάδων. Επιπλέον σημειώνεται, ότι η εξάτμιση του νερού θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφανειακή στιβάδα εδάφους κάθε μονάδας (0-10 cm).

5.3.4.2. Πρόσληψη υγρού όγκου αποβλήτου από τα φυτά

Πολλές εμπειρικές μαθηματικές σχέσεις έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να περιγράψουν την πρόσληψη νερού από τα φυτά βάσει του υδατικού δυναμικού του εδάφους, οι οποίες θεωρούνται κατάλληλες για εφαρμογή σε μοντέλα προσομοίωσης (Green et al., 2006). Στο παρόν μοντέλο εφαρμόστηκε το συνδυαστικό μοντέλο Feddes–Jarvis (Peters, 2016), κατά το οποίο υπολογίζεται αρχικά ο δυνητικός ρυθμός πρόσληψης νερού S_p (1/s) από τα φυτά, προσδιοριζόμενος από το δυνητικό ρυθμό εξατμισοδιαπνοής τους T_p (cm/s) και την κανονικοποιημένη κατανομή της πυκνότητας του ριζικού τους συστήματος $b(z)$ (1/cm):

$$S_p(z, t) = b(z)T_p(t) \quad (11)$$

Ο δυνητικός ρυθμός πρόσληψης νερού S_p , μετατρέπεται ακολούθως στον πραγματικό ρυθμό πρόσληψης S (1/s), πολλαπλασιαζόμενος με έναν αδιάστατο παράγοντα μείωσης $a_r(z, t)$ που αφορά σε στρες των φυτών λόγω έλλειψης οξυγόνου και διαθέσιμου νερού ($0 \leq a_r \leq 1$):

$$S(z, t) = a_r(z, t)S_p(z, t) \quad (12)$$

Το στρες λόγω έλλειψης οξυγόνου και διαθέσιμου νερού περιγράφεται συχνά από την τμηματικά γραμμική συνάρτηση μείωσης των Feddes et al. (1978), η οποία παραμετροποιείται από τέσσερις κρίσιμες τιμές δυναμικού κατακράτησης εδάφους (μύζησης) $\psi_4 < \psi_3 < \psi_2 < \psi_1$:

$$a_r(\psi) = \begin{cases} 0, & \psi \geq \psi_1 \\ \frac{\psi_1 - \psi}{\psi_1 - \psi_2}, & \psi_1 > \psi \geq \psi_2 \\ 1, & \psi_2 > \psi \geq \psi_3 \\ \frac{\psi - \psi_4}{\psi_3 - \psi_4}, & \psi_3 > \psi \geq \psi_4 \\ 0, & \psi_4 \geq \psi \end{cases} \quad (13)$$

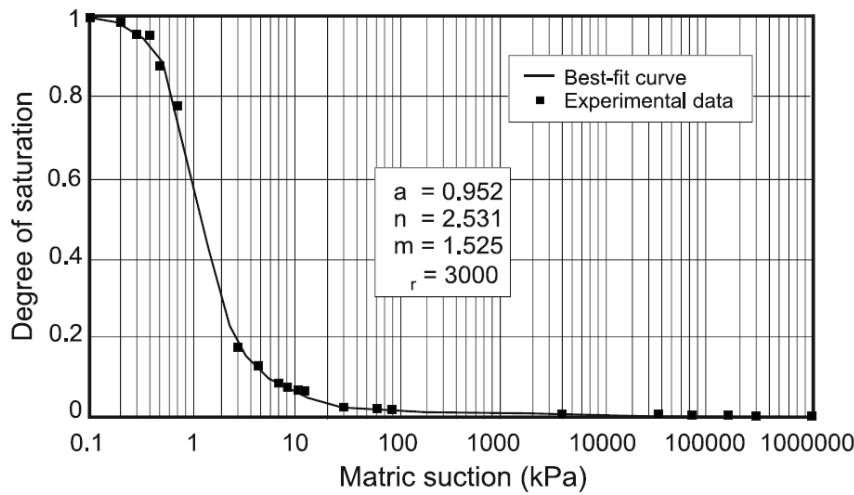
Η μύζηση είναι μέτρο της ισχύος συγκράτησης του νερού στο έδαφος. Αντιπροσωπεύει τη δύναμη που πρέπει να ασκηθεί ανά μονάδα επιφάνειας για να απομακρυνθεί το νερό από τους εδαφικούς πόρους. Οι τιμές ψ_2 και ψ_3 αντιστοιχούν στα όρια, μεταξύ των οποίων η πρόσληψη νερού γίνεται μέγιστη, ενώ οι ψ_1 και ψ_4 αντιστοιχούν στα όρια της έλλειψης οξυγόνου λόγω κορεσμού του εδάφους και ελάχιστου υδατικού περιεχομένου του εδάφους (κοντά στο σημείο μόνιμης μάρανσης) αντίστοιχα. Οι Feddes et al. (1978) αναφέρουν ότι η τιμή ψ_3 εξαρτάται από το ρυθμό εξατμισοδιαπνοής των φυτών και αυξάνεται με την αύξηση του. Οι τιμές των παραμέτρων ψ_1 , ψ_2 και

ψ_4 θεωρήθηκαν στο μοντέλο ίσες με τις θεωρούμενες κατά τους Šimůnek and Hórmans (2009) και Peters (2016), δηλαδή 0, -25 και -8 000 cm αντιστοίχως. Η παράμετρος ψ_3 θεωρήθηκε ίση με -400 cm ως η μέση τιμή του εύρους των τιμών της ψ_3 που εφαρμόζονται στην βιβλιογραφία για φυτικά είδη και ρυθμούς εξατμισοδιαπνοής όμοιους με αυτούς των πειραματικών δεδομένων της παρούσας μελέτης (Šimůnek and Hórmans, 2009; Yang et al., 2009; Heinen, 2014; Albasha et al., 2015; Peters, 2016). Η μύζηση του εδάφους ψ υπολογίστηκε βάσει του υδατικού του περιεχομένου από τη χαρακτηριστική καμπύλη για αμμώδη εδάφη (Διάγραμμα 34) η οποία δίνεται από τους Fredlund and Xing (1994) κατά το ακόλουθο μοντέλο:

$$\theta(\psi, \alpha, n, m) = C(\psi) \frac{\theta_s}{\{\ln[e + (\psi/\alpha)^n]\}^m} \quad (14a)$$

$$C(\psi) = \frac{-\ln(1 + \psi/\psi_r)}{\ln[1 + (1\,000\,000/\psi_r)]} + 1 \quad (14b)$$

όπου ψ_r : η μύζηση που αντιστοιχεί στο υπολειπόμενο υδατικό περιεχόμενο θ_r , και $\alpha=0.952$, $n=2.531$, $m=1.525$, $\psi_r=3\,000$ kPa.



Διάγραμμα 34. Χαρακτηριστική καμπύλη για αμμώδη εδάφη (Fredlund and Xing, 1994).

Στο μοντέλο, ο συνολικός ρυθμός εξατμισοδιαπνοής των φυτών σε χρόνο t , $V_{tot,transp}(t)$ (L/h) υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ του πειραματικά προσδιοριζόμενου ρυθμού απώλειας όγκου αποβλήτου και του ρυθμού εξάτμισης που υπολογίζεται από τον τύπο του Thornthwaite σε χρόνο t (εξ. (10)). Ο ρυθμός $V_{tot,transp}(t)$ κατανέμεται στα 4 εδαφικά διαμερίσματα της μονάδας βάσει της κατανομής των ριζών των φυτών b_k και του υδατικού περιεχομένου (παράγοντας στρες) σε κάθε εδαφική στιβάδα (εξ. (15)):

$$q_{ET,k}(t) = S(k, t) = \left(b_k a_r(k, t) / \sum_j (b_j a_r(j, t)) \right) V_{tot,transp}(t) \quad (15)$$

Όπου

$S(k, t)$ (L/h): ο ρυθμός πρόσληψης όγκου νερού από τις ρίζες των φυτών στην k -οστή στιβάδα σε χρόνο t ,

b_k : το ποσοστό της βιομάζας των ριζών στην k -οστή στιβάδα,

$a_r(k, t)$: ο παράγοντας στρες για την k -οστή στιβάδα σε χρόνο t .

Εφόσον το υδατικό περιεχόμενο της k -οστής στιβάδας δεν επαρκεί για την πρόσληψη νερού από τα φυτά κατά τον υπολογισμό βάσει της εξίσωσης (15), θεωρείται ότι η πρόσληψη νερού καλύπτεται από το υδατικό περιεχόμενο γειτονικής στιβάδας εδάφους. Η θεώρηση αυτή βασίζεται στην αναφορά των Šimůnek & Horrmans, (2009), κατά την οποία στα μακροσκοπικά μοντέλα ροής στην ακόρεστη ζώνη, παρά την κλασική προσέγγιση της κατανεμημένης απώλειας νερού βάσει του ριζικού σχηματισμού των φυτών, πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν και η αντισταθμισμένη πρόσληψη νερού.

Όπως στα περισσότερα μοντέλα εδάφους-φυτού-ατμόσφαιρας (Green et al., 2006), στο παρόν μοντέλο δε θεωρήθηκε πρόσληψη νερού από τα φυτά κατά τις νυχτερινές ώρες. Σε κανονικές συνθήκες, όπως αναφέρει ο Ouyang (2008), η εξατμισοδιαπνοή ουσιαστικά παύει τη νύχτα εφόσον τα στόματα των φύλλων κλείνουν και το υδατικό δυναμικό στις ρίζες, τους μίσχους και τα φύλλα εξισώνεται.

5.3.5. Μεταφορά και κατανομή διαλυτών συστατικών του αποβλήτου εντός του εδαφικού στρώματος της μονάδας

5.3.5.1. Προσρόφηση συστατικών του αποβλήτου στο εδαφικό στρώμα

Εκτός από συμμεταφορά των διαλυτών συστατικών του αποβλήτου εντός του εδαφικού στρώματος της μονάδας, λαμβάνει χώρα παράλληλα σε κάθε εδαφικό διαμέρισμα, προσρόφηση συστατικών από το εδαφικό διάλυμα στο έδαφος ή αντίστροφα (εκρόφηση στο εδαφικό διάλυμα) αναλόγως της βαθμίδας συγκέντρωσης των συστατικών. Κατά τη διεργασία αυτή, θεωρήθηκε ότι το εδαφικό διάλυμα βρίσκεται κάθε χρονική στιγμή σε θερμοδυναμική ισορροπία με το έδαφος μέσω της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης που δίνεται από τη σχέση:

$$S_i = k_{sd} \cdot C_i \quad (16)$$

Όπου

S_i (mg/kg-εδάφους): η συγκέντρωση του προσροφημένου συστατικού i στο εδαφικό στρώμα,

C_i (mg/L): η συγκέντρωση ισορροπίας του συστατικού i στην υδατική φάση,

k_{sd} : ο συντελεστής κατανομής του συστατικού i .

Παρότι η γραμμική ισόθερμη προσρόφησης θεωρεί ότι η συγγένεια του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας παραμένει σταθερή και ο αριθμός των θέσεων ρόφησης είναι άπειρος, χρησιμοποιείται συχνά ως μια εύκολη προσέγγιση για μικρό εύρος συγκεντρώσεων.

Καθότι η κατανομή ενός χημικού συστατικού μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του συστατικού αλλά και του εδάφους, οι συντελεστές κατανομής k_{sd} για την οργανική ύλη (σε όρους COD), τις ολικές φαινόλες, το ολικό άζωτο και τον ολικό φώσφορο του αποβλήτου εκτιμήθηκαν από ανεξάρτητο πείραμα πεδίου (§4.1.4.)₂ χρησιμοποιώντας το ίδιο έδαφος με αυτό των πιλοτικών μονάδων, χωρίς παρουσία βλάστησης και εφαρμόζοντας OMW με ίδιο εύρος συγκέντρωσης COD με αυτό του αποβλήτου που εφαρμόστηκε στους πειραματικούς κύκλους.

Η μικροβιακή βιομάζα θεωρήθηκε στο μοντέλο ότι λαμβάνει όλα τα απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξη και συντήρηση της από το εδαφικό διάλυμα. Επομένως, καθώς το απόβλητο εξυγιαίνεται στη μονάδα, τα προσροφημένα συστατικά στο έδαφος εισέρχονται σταδιακά στο εδαφικό διάλυμα, αναλόγως της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

5.3.5.2. Προσεγγιστική εκτίμηση της διάχυσης των διαλυτών συστατικών του αποβλήτου στο εδαφικό διάλυμα

Η μικροβιακή βιομάζα κατανέμεται γενικά στους εδαφικούς πόρους σχηματίζοντας βιοφίλμ. Όπως στα περισσότερα μακροσκοπικά μοντέλα βιοαποδόμησης (Corapcioglu, 1996), θεωρήθηκε και στο παρόν μοντέλο η προσέγγιση της ανεμπόδιστης διάχυσης των υποστρωμάτων στην περιοχή του

βιοφίλμ. Θεωρείται δηλαδή, ότι η συγκέντρωση των διαλυτών ουσιών εντός του βιοφίλμ και στη στάσιμη στιβάδα διάχυσης (μεταξύ της επιφάνειας του βιοφίλμ και του κύριου όγκου του εδαφικού διαλύματος) είναι ίσες με την αντίστοιχη συγκέντρωση στον κύριο όγκο του εδαφικού διαλύματος. Επομένως, η επίδραση των φαινομένων μικροκλίμακας στο βιοφίλμ συμπεριλαμβάνεται στην εκτιμώμενη συνολική κινητική βιοαποδόμησης. Επιπλέον, θεωρείται σταθερή αναλογία επιφάνειας-όγκου για το βιοφίλμ και επομένως η συγκέντρωση της μικροβιακής βιομάζας στο μοντέλο εκφράζεται σε όρους μάζας εδάφους.

Παρόλα αυτά, η διάχυση των διαλυτών ουσιών στο εδαφικό στρώμα αναφέρεται ότι εξαρτάται σημαντικά από το υδατικό περιεχόμενο του εδάφους, το οποίο είναι η πιο σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το συντελεστή διάχυσης D_e σε μη κορεσμένα εδάφη (Hu and Wang, 2003). Οι μικρές τιμές του D_e αντικατοπτρίζουν τις επιπτώσεις της μειωμένης εγκάρσιας διατομής επιφάνειας για διάχυση και ένα αυξημένο δαιδαλώδες ή ένα αυξημένο ιξώδες του νερού κοντά στη στερεά επιφάνεια (Hu and Wang, 2003). Πολλά δε εμπειρικά και ημειμπειρικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της σχέσης του ενεργού συντελεστή διάχυσης με το υδατικό περιεχόμενο του εδάφους (Moldrup et al., 2000; 2004). Στο παρόν μοντέλο, προς αποφυγή της υπολογιστικής πολυπλοκότητας, ακολουθείται μια απλουστευμένη προσέγγιση, κατά την οποία λαμβάνεται υπ' όψιν η επίδραση του υδατικού περιεχομένου του εδάφους στη διάχυση -και κατ' επέκταση τη διαθεσιμότητα των υποστρωμάτων προς τη μικροβιακή βιομάζα- ενώ ταυτόχρονα διατηρείται ο μακροσκοπικός χαρακτήρας του μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα, θεωρείται ότι η συγκέντρωση κάθε διαλυτού συστατικού στη διεπιφάνεια μεταξύ βιοφίλμ και κύριου όγκου του εδαφικού διαλύματος C_{int} είναι ανάλογη του αντίστοιχου συντελεστή διάχυσης της ουσίας D_e :

$$C_{int}/C_{bulk} = D_e/D_o \quad (17)$$

Όπου

C_{bulk} : η συγκέντρωση του διαλυτού συστατικού στον κύριο όγκο του εδαφικού διαλύματος,

D_o (m²/s): ο συντελεστής διάχυσης του διαλυτού συστατικού στο νερό.

Στο μοντέλο θεωρήθηκε η εμπειρική σχέση των Millington και Quirk (MQ) (Lugli and Mahler, 2016), όπου ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης D_e (m²/s) ενός συστατικού σε ένα εδαφικό σύστημα μπορεί να εκτιμηθεί από τον D_o , το πορώδες του εδάφους και το υδατικό περιεχόμενο του εδάφους μέσω της εξίσωσης (18):

$$D_e = D_o \left(\theta_v^{7/3} / \theta_{v,sat}^2 \right) \quad (18)$$

Όπου

$\theta_{v,sat}$ (m³/m³): το ολικό πορώδες του εδάφους,

θ_v (m³/m³): το υδατικό περιεχόμενο του εδάφους.

Αυτή η έκφραση έχει χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της διάχυσης των αερίων στα εδάφη αλλά επίσης μπορεί να εφαρμοστεί και στη διάχυση στην υγρή φάση διαφόρων κορεσμένων πορωδών μέσων (Skaggs et al., 2006). Στο σημείο μόνιμης μάρανσης θεωρήθηκε ότι ισχύει $C_{int}=0$ mg/L.

5.3.6. Μεταφορά οξυγόνου στο απόβλητο

Η συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου στα OMW είναι γενικά χαμηλή, εφόσον η αλατότητα του αποβλήτου περιορίζει τη διάλυση του οξυγόνου. Επιπλέον, το απόβλητο που βρίσκεται εντός της πιλοτικής μονάδας δεν οξυγονώνεται κατά την παραμονή του στο τμήμα συλλογής. Βάσει των παραπάνω, συμπεραίνεται ότι το διαλελυμένο οξυγόνο που περιέχεται στο απόβλητο προς επεξεργασία δεν επαρκεί ώστε να υποστηρίξει τη μικροβιακή ανάπτυξη καθ' όλη τη διάρκεια κάθε πειραματικού κύκλου.

Επομένως, είναι εύλογο να υποτεθεί ότι το απόβλητο οξυγονώνεται πιθανόν κατά την επαφή του με τον ατμοσφαιρικό αέρα καθόσον σταλλάσσεται στην επιφάνεια της πιλοτικής μονάδας, ή καθόσον διηθείται διαμέσου του εδαφικού στρώματος της μονάδας οπότε έρχεται σε επαφή με τον αέρα στους πόρους του εδάφους. Σημειώνεται, ότι λόγω του σχετικά μικρού βάθους της εδαφικής στιβάδας των μονάδων (45 cm) και της αμμόδους φύσης του εδάφους, θεωρείται ότι υπάρχει καλός αερισμός του κατά την περίοδο αποστράγγισης της μονάδας, μετά την παύση λειτουργίας της αντλίας (Achak et al., 2009). Η μεταφορά οξυγόνου στο απόβλητο από τον αέρα στους πόρους του εδάφους θεωρείται μόνο στην περίπτωση μη κορεσμένων συνθηκών ροής. Τα φυτά δε θεωρείται ότι συνεισφέρουν άμεσα στη μεταφορά οξυγόνου στο απόβλητο, εφόσον τα μελετούμενα είδη δεν αναφέρεται ότι χρησιμοποιούν αερέγχυμα για τη μεταφορά οξυγόνου στη ριζόσφαιρα. Παρόλα αυτά, οι ρίζες των φυτών γενικά βελτιώνουν τη διάχυση του οξυγόνου σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα, παρέχοντας κανάλια μεταφοράς του αέρα, το οποίο συμβαίνει καθώς οι ρίζες ξηραίνονται ή αποσυντίθενται ή μειώνοντας την πυκνότητα του εδάφους.

Η μέγιστη συγκέντρωση οξυγόνου στα OMW συναρτήσεως της αλατότητας τους, υπολογίστηκε στο μοντέλο βάσει των εξισώσεων των Garcia and Gordon (1992). Οι εξισώσεις αυτές, παρότι ισχύουν για τον υπολογισμό της διαλυτότητας του οξυγόνου σε θαλασσινό νερό, χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο για την περίπτωση των OMW, ως το πιο σχετικό διαθέσιμο μοντέλο υπολογισμού της συγκέντρωσης οξυγόνου σε υγρό υψηλής αλατότητας στη βιβλιογραφία. Κατά τις εξισώσεις αυτές, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε mg/L δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln DO = A_0 + A_1 T_s + A_2 T_s^2 + A_3 T_s^3 + A_4 T_s^4 + A_5 T_s^5 + S(B_0 + B_1 T_s + B_2 T_s^2 + B_3 T_s^3) + C_0 S^2 \quad (19)$$

Όπου

S : η αλατότητα του θαλασσινού νερού σε ppt (‰),

T_s : η διορθωμένη θερμοκρασία:

$$T_s = \ln \left(\frac{298.15 - t}{273.15 + t} \right) \quad (20)$$

όπου t (°C): η θερμοκρασία του θαλασσινού νερού. Ως αλατότητα και θερμοκρασία του θαλασσινού νερού θεωρήθηκαν αντίστοιχα η αλατότητα του αποβλήτου και η θερμοκρασία του αέρα (λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων θερμοκρασίας του αποβλήτου). Οι παράμετροι A,B,C δίνονται από τους Benson and Krause (1984). Επιπλέον, λόγω μη επαρκούς χρόνου επαφής του αποβλήτου με τον αέρα στην επιφάνεια της μονάδας για την πλήρη οξυγόνωση του μέσω διάχυσης, θεωρήθηκε ότι η πραγματική συγκέντρωση DO του αποβλήτου ισούται μόνο με 50% της μέγιστης τιμής της που υπολογίζεται βάσει των εξισώσεων (19) και (20).

5.3.7. Μεταβλητές κατάστασης

Τα ανεπεξέργαστα OMW κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος, παρέχουν ένα μεγάλο κλάσμα ευκόλως ανοργανοποιούμενης οργανικής ύλης (de la Fuente et al., 2008). Κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης των OMW, μπορούν να παρατηρηθούν δύο διακριτές κινητικές φάσεις. Κατά την πρώτη φάση κυριαρχεί η ταχεία αποδόμηση των ευκόλως αποδομούμενων οργανικών, ενώ κατά τη δεύτερη φάση αποσυντίθενται τα αργά αποδομούμενα οργανικά. Η αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα (priming effect) κατά την πρώτη φάση λαμβάνει χώρα στον κύριο εδαφικό όγκο, όπου ο βακτηριακός πληθυσμός αφομοιώνει ταχέως την ευκόλως αποδομούμενη οργανική ύλη, αποκτώντας πλεονέκτημα έναντι του μυκητιακού πληθυσμού λόγω της ταχύτερης ανάπτυξης του (Kotsou et al., 2004).

Βάσει των παραπάνω θεωρήθηκε ότι η ολική οργανική ύλη των OMW, η οποία αντιπροσωπεύεται στο μοντέλο από την παράμετρο COD, διαχωρίζεται θεωρητικά σε δύο διακριτές δεξαμενές οργανικών συστατικών, αναλόγως του βαθμού βιοαποδομησιμότητας τους, ήτοι μια δεξαμενή με ευκόλως αποδομούμενα οργανικά (Readily Biodegradable Organic Matter – RBOM), όπως οι πρωτεΐνες και τα σάκχαρα (Stamatelatou et al., 2012) και μια με αργά αποδομούμενα

οργανικά (Slowly Biodegradable Organic Matter- SBOM) όπως οργανικά οξέα, πολυαλκοόλες, λίπη, πολυφαινόλες κ.α. τα οποία περιέχονται σε μικρότερο βαθμό στα OMW (Barbera et al., 2013). Η συγκέντρωση οργανικών συστατικών στις δεξαμενές RBOM και SBOM θεωρείται ότι αντιστοιχεί στις πειραματικά προσδιοριζόμενες παραμέτρους BOD₅ και COD\BOD₅. Δε θεωρείται μη αποδομήσιμο οργανικό κλάσμα των OMW, καθώς τα τελευταία προκύπτουν από εδώδιμη ύλη (Torrecilla, 2010). Σημειώνεται ότι το κλάσμα SBOM θεωρήθηκε ότι περιλαμβάνει εκτός από τα διαλυτά δύστροπα οργανικά συστατικά και τα οργανικά συστατικά σε σωματιδιακή μορφή. Κάθε μια από τις παραπάνω δεξαμενές οργανικών συστατικών διαχωρίζεται περαιτέρω σε δύο υποδεξαμενές αναλόγως της παρουσίας φαινολικού ή μη χαρακτήρα στα συστατικά της.

Οι πολυφαινόλες, μια κλάση οργανικών συστατικών των OMW, έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο πλαίσιο της διαχείρισης των OMW λόγω του φυτοτοξικού τους χαρακτήρα. Οι φαινόλες των OMW έχουν μοριακά βάρη που βρίσκονται εντός μεγάλου εύρους (Tsagaraki et al., 2007), από απλές μονομερείς φαινόλες όπως η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη έως υψηλού βαθμού πολυμερισμού φαινόλες όπως οι ταννίνες και οι ανθοκυανίνες (El- Abbassi et al., 2017). Οι υψηλού MB πολυφαινόλες παράγονται από μερική οξείδωση και πολυμερισμό των φαινολών και είναι γενικά δύσκολα αποδομούμενες (McNamara et al., 2008). Το αντίστοιχο COD τους θεωρείται στο μοντέλο ως το φαινολικό κλάσμα των SBOM, ενώ το αντίστοιχο COD των χαμηλού MB φαινολών θεωρείται ως το φαινολικό κλάσμα του RBOM. Στο μοντέλο γίνεται επίσης θεωρητικός διαχωρισμός του φαινολικού περιεχομένου των OMW σε δύο διακριτές δεξαμενές, ήτοι των υψηλού και χαμηλού MB φαινολών και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις (σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος) θεωρούνται ως μεταβλητές κατάστασης (C_{HPH} και C_{LPH}). Το άθροισμα των συγκεντρώσεων αυτών προσδιορίζεται πειραματικά και αντιστοιχεί στη δεξαμενή ολικών φαινολών.

Συνεπώς, η ολική οργανική ύλη των OMW κατανέμεται θεωρητικά στις εξής δεξαμενές: (α) μη φαινολικό SBOM (β) φαινολικό SBOM, (γ) μη φαινολικό RBOM και (δ) φαινολικό RBOM. Οι δεξαμενές (α) και (γ) αντιστοιχούν στις μεταβλητές κατάστασης $C_{S,NPH}$ και $C_{R,NPH}$ ενώ οι (β) και (δ) προσδιορίζονται ως η ισοδύναμη συγκέντρωση COD των υψηλού και χαμηλού MB πολυφαινολών.

Τα OMW περιέχουν άζωτο κυρίως σε οργανική μορφή (αμινοξέα, πεπτίδια κ.α.), το οποίο σύντομα μετά την προσθήκη τους στο έδαφος, ανοργανοποιείται και είναι διαθέσιμο για πρόσληψη και από τα φυτά (Regni, et al., 2017). Στο μοντέλο, το ολικό άζωτο των OMW κατανέμεται θεωρητικά σε δύο δεξαμενές, ήτοι μια δεξαμενή οργανικού αζώτου και μια ανοργάνου, με αντίστοιχες συγκεντρώσεις C_{org-N} και C_{in-N} , οι οποίες θεωρούνται ως μεταβλητές κατάστασης. Ο φώσφορος των OMW βρίσκεται κυρίως σε μορφή ανοργάνων φωσφορικών αλάτων (Piotrowska et al., 2011; Mechri et al., 2011; Regni et al., 2017). Στο μοντέλο, θεωρείται προς απλοποίηση ότι ο φώσφορος του αποβλήτου βρίσκεται μόνο σε ανόργανη μορφή και επομένως θεωρείται μόνο μια δεξαμενή ανοργάνου φωσφόρου, της οποίας η συγκέντρωση παρακολουθείται ως μεταβλητή κατάστασης (C_P).

Ως μεταβλητές κατάστασης θεωρούνται επιπλέον, η προσροφημένη μάζα του μη φαινολικού SBOM ($S_{ads,S,NPH}$), των υψηλού MB πολυφαινολών ($S_{ads,HPH}$) και του οργανικού αζώτου ($S_{ads,org-N}$) στα ριζικά τοιχώματα των φυτών.

Οι συγκεντρώσεις δύο γενικών πληθυσμών μικροοργανισμών εδάφους, ήτοι βακτηρίων (X_B) και μυκήτων (X_F) θεωρήθηκαν ως μεταβλητές κατάστασης τόσο στον κύριο εδαφικό όγκο, όσο και στη ριζόσφαιρα κάθε εδαφικού διαμερίσματος. Δε θεωρήθηκαν ωστόσο εξειδικευμένοι μικροβιακοί πληθυσμοί οι οποίοι εμπλέκονται σε συγκεκριμένες διεργασίες όπως η νιτροποίηση, η αμμωνιοποίηση ή η αποδόμηση των φαινολών.

Επιπλέον, η συγκέντρωση DO των OMW (C_O), ο όγκος του εδαφικού διαλύματος στο διαβρεχόμενο τμήμα του εδάφους κάθε εδαφικού διαμερίσματος (V_k) και ο όγκος του αποβλήτου στο τμήμα συλλογής της μονάδας θεωρήθηκαν ως μεταβλητές κατάστασης.

Οι μεταβλητές κατάστασης του μοντέλου, καθώς και τα αντίστοιχα τμήματα του συστήματος στα οποία θεωρούνται δίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 16.

Το ισοζύγιο μάζας για τα διαλυτά συστατικά του αποβλήτου (M.K. 1-8) έχει τη γενική μορφή:

$$\frac{d(C_{i,k}V_k)}{dt} + \frac{dS_{i,k}}{dt}M_k = Q_{k-1}C_{i,k-1} - Q_kC_{i,k} + R_{i,k,total} \quad (21)$$

Όπου

$C_{i,k}$ (mg/L): η συγκέντρωση του i -οστού συστατικού στο εδαφικό διάλυμα του k -οστού εδαφικού διαμερίσματος,

V_k (L): ο όγκος του εδαφικού διαλύματος στο k -οστό διαμέρισμα,

$S_{i,k}$ (mg/kg-εδάφους): η συγκέντρωση του i -οστού συστατικού που βρίσκεται προσροφημένο στο έδαφος του k -οστού διαμερίσματος,

M_k (kg): η διαβρεχόμενη εδαφική μάζα του k -οστού διαμερίσματος,

$R_{i,k,total} = \sum_j (\pm) R_{i,k,j}$ (mg/h): το άθροισμα των ρυθμών παραγωγής και κατανάλωσης για το i -οστό συστατικό στο k -οστό διαμέρισμα μέσω των διεργασιών j .

Οι ρυθμοί $R_{i,k,j}$ δίνονται στις ενότητες §5.3.8 και §5.3.9 και η συμμετοχή τους στο ισοζύγιο μάζας κάθε μεταβλητής κατάστασης δίνεται στον πίνακα 17. Προς απλοποίηση του συμβολισμού, η ένδειξη k (για το εδαφικό διαμέρισμα) παραλείπεται στις εξισώσεις των ρυθμών των διεργασιών στις επόμενες ενότητες. Η συγκέντρωση του προσροφημένου i -οστού συστατικού στο k -οστό εδαφικό διαμέρισμα $S_{i,k}$, θεωρείται ότι ακολουθεί τη γραμμική ισόθερμη προσρόφησης σε κάθε χρονική στιγμή:

$$S_{i,k} = K_{sd,i}C_{i,k} \quad (22)$$

όπου $K_{sd,i}$ (L/kg) : ο συντελεστής κατανομής του i -οστού συστατικού.

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (21) και (22) προκύπτει:

$$\frac{dC_{i,k}}{dt} = \frac{(Q_{k-1}C_{i,k-1} - Q_kC_{i,k} + R_{i,k,total})}{V_k + K_{sd,i}M_k} \quad (23)$$

Ειδικά για το διαλελυμένο οξυγόνο, θεωρείται κλειστό ισοζύγιο μάζας μόνο στην περίπτωση κορεσμένου εδάφους, οπότε το οξυγόνο δεν αναπληρώνεται λόγω έλλειψης αέρα στους εδαφικούς πόρους. Το οξυγόνο θεωρείται ότι καταναλώνεται κατά την ανάπτυξη και διατήρηση της μικροβιακής βιομάζας και μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών:

$$\frac{dC_{O,k}}{dt}V_k = Q_{k-1}C_{O,k-1} - Q_kC_{O,k} + \sum_j (\pm) R_{O,k,j} \quad (24)$$

όπου j : η κατανάλωση από (α) τη μικροβιακή ανάπτυξη, (β) τη μικροβιακή συντήρηση, και (γ) την εξατμισοδιαπνοή των φυτών.

Για τα προσροφημένα οργανικά συστατικά στα ριζικά τοιχώματα των φυτών και για τη μικροβιακή βιομάζα δε θεωρείται μεταφορά από το ένα εδαφικό διαμέρισμα στο άλλο. Επομένως οι μεταβλητές κατάστασης X_b και X_f (g/kg-εδάφους) ακολουθούν την κινητική ανάπτυξης που δίνεται από την εξίσωση (25) - (30) και αντιστοίχως, η συγκέντρωση των προσροφημένων οργανικών συστατικών στα ριζικά τοιχώματα των φυτών $S_{ads,i}$ όπου i : μη φαινολικό SBOM, υψηλού MB φαινόλες, και org-N, ακολουθεί την κινητική που περιγράφεται στην εξίσωση (50) (§5.3.9.2).

Πίνακας 16. Μεταβλητές κατάστασης του μοντέλου.

Μεταβλητή	Μονάδα	Περιγραφή	Τμήματα
C_O	mg-O ₂ /L	Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου	Εδαφικό διάλυμα της διαβρεχόμενης περιοχής του εδάφους (4 εδαφικά διαμερίσματα) και αποθηκευμένο OMW (τμήμα συλλογής)
$C_{R,NPh}$	mg/L	Συγκέντρωση ευκόλως αποδομούμενης μη φαινολικής οργανικής ύλης (BOD ₅)	
$C_{S,NPh}$	mg/L	Συγκέντρωση αργά αποδομούμενης μη φαινολικής οργανικής ύλης (COD)	
C_{HPh}	mg/L	Συγκέντρωση υψηλού MB φαινολών (ισοδ. γαλλικού οξέος)	
C_{LPh}	mg/L	Συγκέντρωση χαμηλού MB φαινολών (ισοδ. γαλλικού οξέος)	
C_{org-N}	mg-N/L	Συγκέντρωση αζώτου σε οργανική μορφή	
C_{in-N}	mg-N/L	Συγκέντρωση αζώτου σε ανόργανη μορφή	
C_P	mg-P/L	Συγκέντρωση φωσφόρου	
$S_{ads,S,NPh}$	mg-COD/kg-ριζικού τοιχώματος	Συγκέντρωση των προσροφημένων στις ρίζες των φυτών μη φαινολικής αργά αποδομούμενης οργανικής ύλης	Ριζικά τοιχώματα φυτών (4 εδαφικά διαμερίσματα)
$S_{ads,HPh}$	mg-γαλ. οξέος/kg-ριζικού τοιχώματος	Συγκέντρωση των προσροφημένων στις ρίζες των φυτών υψηλού MB φαινολών	
$S_{ads,org-N}$	mg-N/kg-ριζικού τοιχώματος	Συγκέντρωση του προσροφημένου στις ρίζες των φυτών οργανικού αζώτου	
$X_{b,b}$	g-βιομάζας/kg-εδάφους	Συγκέντρωση βακτηριακής βιομάζας κυρίου εδαφικού όγκου	Διαβρεχόμενο τμήμα κύριου εδαφικού όγκου (4 εδαφικά διαμερίσματα)
$X_{f,b}$	g-βιομάζας/kg-εδάφους	Συγκέντρωση μυκητιακής βιομάζας κυρίου εδαφικού όγκου	
$X_{b,r}$	g-βιομάζας/kg-εδάφους	Συγκέντρωση βακτηριακής βιομάζας εδάφους ριζόσφαιρας	
$X_{f,r}$	g-βιομάζας/kg-εδάφους	Συγκέντρωση μυκητιακής βιομάζας εδάφους ριζόσφαιρας	
V_k	L	Όγκος υγρής φάσης εδάφους για το k -οστό εδαφικό τμήμα ή όγκος τμήματος συλλογής αποβλήτου	Εδαφικό διάλυμα της διαβρεχόμενης περιοχής του εδάφους (4 εδαφικά διαμερίσματα) ή αποθηκευμένο OMW (τμήμα συλλογής του αποβλήτου)

Πίνακας 17. Κινητική των διεργασιών στο ισοζύγιο μάζας κάθε μεταβλητής κατάστασης.

Μεταβλητή κατάστασης	Πρόσληψη μέσω εξατμισοδιαπνοής	Προσρόφηση στα ριζικά τοιχώματα *	Ενζυμική αποδόμηση	Αμμονιοποίηση	Μικροβιακή ανάπτυξη	Θανάτωση μικροοργανισμών	Συντήρηση μικροοργανισμών	Κατακρήμνιση φωσφόρου
$C_{S,NPh}$		$-/+R_{S,NPh,ads}$	$-R_{S,NPh,dec}$			$+R_{S,NPh,decay}$		
$C_{R,NPh}$	$-R_{R,NPh,uptake}$		$+R_{S,NPh,dec}$		$-R_{R,NPh,growth}$		$-R_{R,NPh,mainten}$	
C_{HPh}		$-/+R_{HPh,ads}$	$-R_{HPh,dec}$					
C_{LPh}	$-R_{LPh,uptake}$		$+R_{HPh,dec}$		$-R_{LPh,growth}$		$-R_{LPh,mainten}$	
C_{org-N}	$-R_{org-N,uptake}$	$-/+R_{org-N,ads}$		$-R_{org-N,ammon}$		$+R_{org-N,decay}$		
C_{in-N}	$-R_{in-N,uptake}$			$+R_{org-N,ammon}$	$-R_{in-N,growth}$			
C_P	$-R_{P,uptake}$				$-R_{P,growth}$			$-R_{P,prec}$
C_O	$-R_{O,uptake}$				$-R_{O,growth}$		$-R_{O,mainten}$	
$X_{b,b} \& X_{b,r}$					$+\mu_b X_b$	$-d_b X_b$		
$X_{f,b} \& X_{f,r}$					$+\mu_f X_f$	$-d_f X_f$		
$S_{ads,S,NPh}$		$-/+R_{S,NPh,ads}/m_{tissue}$						
$S_{ads,HPh}$		$-/+R_{HPh,ads}/m_{tissue}$						
$S_{ads,org-N}$		$-/+R_{org-N,ads}/m_{tissue}$						

* το πρόσημο + ή – επιλέγεται σύμφωνα με το δυναμικό προσρόφησης

5.3.8. Βιοχημικές Διεργασίες για την απομάκρυνση οργανικών και θρεπτικών συστατικών του αποβλήτου

5.3.8.1. Ανάπτυξη της μικροβιακής βιομάζας εδάφους

Κατά την εφαρμογή OMW στο έδαφος, τα οργανικά συστατικά υψηλού ενεργειακού περιεχομένου του αποβλήτου προκαλούν μια ταχεία και μικρού χρονικού ορίζοντα αύξηση στον αριθμό των κοπιωτροφικών βακτηρίων του εδάφους, τα οποία αποτελούν τους πρώτους αποικιστές της νεοεισερχόμενης οργανικής ύλης (Kotsou et al., 2014). Αυτό το φαινόμενο (priming effect) αναφέρεται ότι έχει διάρκεια μόνο μερικών εβδομάδων μετά την εφαρμογή του αποβλήτου στο έδαφος (Blagodatskaya and Kuzyakov, 2008). Τα βακτήρια αφομοιώνουν ταχέως την ευκόλως αποδομούμενη οργανική ύλη, πλεονεκτώντας έναντι των μυκήτων λόγω του ταχύτερου ρυθμού ανάπτυξης τους. Τα δε φαινολικά συστατικά των OMW, παρότι αναφέρονται συνήθως ως ο κύριος αντιμικροβιακός παράγοντας τους (Belaqiz et al., 2017), περιλαμβάνουν επίσης απλά μόρια χαμηλού MB όπως φαινολικά οξέα (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη), τα οποία αποτελούν το μεγαλύτερο κλάσμα των φαινολικών συστατικών των OMW (Dermeche et al., 2013) και έχουν αναφερθεί ότι χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς ως πηγή άνθρακα (Asses et al., 2009; Aresta et al., 2010; Karakaya et al., 2012; Aquilanti et al., 2014; Daassi et al., 2014). Επιπλέον, ορισμένα είδη μυκήτων έχει αναφερθεί ότι έχουν σημαντικό ρόλο στη βιοαποδόμηση δύστροπων οργανικών μορίων υψηλού MB των OMW (Garcia Garcia et al., 2000; Garrido Hoyos et al., 2002; Salgado et al., 2016).

Τα ετεροτροφικά βακτήρια και οι μύκητες έχουν θεωρηθεί στο μοντέλο ως αναπτυσσόμενα τόσο επί του μη φαινολικού, όσο και επί του φαινολικού κλάσματος της ευκόλως αποδομούμενης οργανικής ύλης (RBOM), ακολουθώντας προσθετική κινητική. Για την ανάπτυξη επί του μη φαινολικού υποστρώματος του RBOM (σάκχαρα, αμινοξέα κλπ.) έχει θεωρηθεί κινητική Monod, ενώ για την ανάπτυξη επί του φαινολικού υποστρώματος έχει θεωρηθεί κινητική Haldane, η οποία γενικά περιγράφει την ανάπτυξη επί παρεμποδιστικού υποστρώματος. Γενικά, εκτός ελαχίστων προσεγγίσεων πολωνυμικού τύπου με μοντέλα πρώτης, ψευδοπρώτης (Lafi et al., 2009; Gunay Cetin et al., 2013) και δεύτερης τάξης (Garrido Hoyos et al., 2002), ή μοντέλα Contois και λογιστικά (Beltran et al., 2008), στην πλειοψηφία των κινητικών μελετών για την αποδόμηση του οργανικού κλάσματος των OMW εφαρμόζεται κινητική τύπου Monod (Borja et al., 1997; Garcia Garcia et al., 2000; Ahmadi et al., 2006). Ειδικά ωστόσο για την κινητική απομάκρυνσης των φαινολών, λόγω της αποδεδειγμένης παρεμποδιστικής τους δράσης στη μικροβιακή ανάπτυξη, εφαρμόζεται γενικά η κινητική Haldane (Firozjaee et al., 2011; Bakhshi et al., 2011).

Στο μοντέλο έχει επίσης θεωρηθεί περιορισμός της μικροβιακής ανάπτυξης από τα θρεπτικά συστατικά (άζωτο και φώσφορος). Ο βακτηριακός πληθυσμός έχει θεωρηθεί ως προαιρετικά αερόβιος και οι μύκητες ως υποχρεωτικά αερόβιοι μικροοργανισμοί, όπως ισχύει για τα περισσότερα είδη μυκήτων εδάφους. Σε αερόβιες συνθήκες έχει θεωρηθεί περιορισμός της μικροβιακής ανάπτυξης από το οξυγόνο με κινητική Monod, ενώ σε ανοξικές συνθήκες ο αντίστοιχος περιορισμός ακολουθεί ανάστροφη κινητική Monod.

Σε ανοξικές συνθήκες, το νιτρικό άζωτο ($\text{NO}_3\text{-N}$) θεωρείται ως επιπλέον περιοριστικό υπόστρωμα, εφόσον στην ανοξική βακτηριακή ανάπτυξη έχει το ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων και γενικά εκπλένεται από το έδαφος. Η συγκέντρωση $\text{NO}_3\text{-N}$ ωστόσο δεν έχει θεωρηθεί ως μεταβλητή κατάστασης του μοντέλου, αλλά θεωρείται ως σταθερό ποσοστό της συγκέντρωσης του ανοργάνου αζώτου. Σημειώνεται ότι, ο βακτηριακός πληθυσμός θεωρείται ότι αναπτύσσεται τόσο σε αερόβιες όσο και σε ανοξικές συνθήκες, αναλόγως του συγκέντρωσης οξυγόνου του εδάφους. Αυτή η απλούστευση ακολουθείται επίσης στα μοντέλα ενεργού ιλύος ASM1 και ASM2 (Henze et al., 2000). Θεωρείται επιπλέον θανάτωση της μικροβιακής βιομάζας, η οποία οδηγεί σε εμπλουτισμό τόσο της δεξαμενής SBOM όσο και αυτής του οργανικού αζώτου. Ο ρυθμός της βακτηριακής ανάπτυξης δίνεται στις εξισώσεις (25) - (27):

$$\frac{dX_b}{dt} = (\mu_b - d_b)X_b \quad (25)$$

όπου μ_b και d_b (1/h): ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης και θανάτωσης των βακτηρίων αντιστοίχως.

Η βακτηριακή ανάπτυξη ακολουθεί προσθετική κινητική όπως δίνεται στις εξισώσεις (26) - (27):

$$\mu_b = \mu_{max,b} \sum L_{b,i} \quad (26)$$

$$L_b = \begin{cases} f_{NPh} \varphi_{Mnd,b} \varphi_{O,b,aer} \varphi_{in-N,b} \varphi_{P,b} \\ f_{Ph} \varphi_{Hld,b} \varphi_{O,b,aer} \varphi_{in-N,b} \varphi_{P,b} \\ f_{NPh} \varphi_{Mnd,b} \varphi_{O,b,anox} \varphi_{NO_3,anox} \varphi_{in-N,b} \varphi_{P,b} \\ f_{Ph} \varphi_{Hld,b} \varphi_{O,b,anox} \varphi_{NO_3,anox} \varphi_{in-N,b} \varphi_{P,b} \end{cases} \quad (27)$$

Όπου

$\mu_{max,b}$: ο μέγιστος ειδικός ρυθμός βακτηριακής ανάπτυξης,

L_b : οι παράγοντες περιορισμού της βακτηριακής ανάπτυξης στις ακόλουθες συνθήκες ανάπτυξης:

$L_{b,1}$: αερόβια ανάπτυξη επί του μη φαινολικού RBOM,

$L_{b,2}$: αερόβια ανάπτυξη επί του φαινολικού RBOM,

$L_{b,3}$: ανοξική ανάπτυξη επί του μη φαινολικού RBOM,

$L_{b,4}$: ανοξική ανάπτυξη επί του φαινολικού RBOM.

Όλοι οι επιμέρους παράγοντες περιορισμού φ δίνονται στον πίνακα 18. Οι συντελεστές f_{NPh} και f_{Ph} αντιστοιχούν στο μη φαινολικό και φαινολικό κλάσμα της δεξαμενής RBOM και θεωρούνται ως συντελεστές βαρύτητας για τη συμβολή κάθε συντελεστή $L_{b,i}$ στη συνολική κινητική ανάπτυξης, αναλόγως της διαθεσιμότητας του αντίστοιχου υποστρώματος. Σημειώνεται ότι το φαινολικό κλάσμα του RBOM προσδιορίζεται στοιχειομετρικά ως το ισοδύναμο BOD₅ της συγκέντρωσης των χαμηλού MB φαινολών, η οποία εκφράζεται σε ισοδύναμο γαλλικού οξέος.

Οι αντίστοιχες εξισώσεις για την ανάπτυξη των μυκήτων είναι:

$$\frac{dX_f}{dt} = (\mu_f - d_f)X_f \quad (28)$$

όπου μ_f και d_f (1/h) : ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης και θανάτωσης των μυκήτων αντιστοίχως.

$$\mu_f = \mu_{max,f} \sum L_{f,i} \quad (29)$$

$$L_f = \begin{cases} f_{NPh} \varphi_{Mnd,f} \varphi_{O,f,aer} \varphi_{in-N,f} \varphi_{P,f} \\ f_{Ph} \varphi_{Hld,f} \varphi_{O,f,aer} \varphi_{in-N,f} \varphi_{P,f} \end{cases} \quad (30)$$

όπου $\mu_{max,f}$: ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μυκήτων και το L_f αντιστοιχεί στους παράγοντες περιορισμού της μυκητιακής ανάπτυξης ($L_{f,1}$: αερόβια ανάπτυξη επί του μη φαινολικού RBOM, και $L_{f,2}$: αερόβια ανάπτυξη επί του φαινολικού RBOM)

Σημειώνεται ότι παρά το γεγονός ότι τα OMW περιλαμβάνουν πλήθος μικροοργανισμών που τα αποδομούν (Millán et al., 2000), θεωρείται ότι οι διεργασίες αποδόμησης του αποβλήτου στον αποθηκευμένο υγρό όγκο του δεν επηρεάζουν συνολικά τη δυναμική του συστήματος, λόγω της μικρής διάρκειας των πειραμάτων.

Πίνακας 18. Περιοριστικοί παράγοντες για τη μικροβιακή ανάπτυξη.

Τύπος περιορισμού	Έκφραση
Κινητική Monod για το μη φαινολικό υπόστρωμα RBOM	$\varphi_{Mnd,y} = \frac{C_{R,NPh}^*}{K_{S,R,NPh,y} + C_{R,NPh}^*}$
Κινητική Haldane για το φαινολικό υπόστρωμα RBOM	$\varphi_{Hld,y} = \frac{C_{R,Ph}^*}{K_{S,R,Ph,y} + C_{R,Ph}^* + \frac{C_{R,Ph}^{*2}}{K_{Si,R,Ph,y}}}$
Κινητική Monod για το οξυγόνο	$\varphi_{O,y,aer} = \frac{C_O^*}{K_{S,O,y} + C_O^*}$
Αντίστροφη κινητική Monod για την παρεμπόδιση οξυγόνου στη βακτηριακή ανάπτυξη υπό ανοξικές συνθήκες	$\varphi_{O,b,anox} = \frac{K_{S,O,b}}{K_{S,O,b} + C_O^*}$
Κινητική Monod για το υπόστρωμα NO_3^-N στη βακτηριακή ανάπτυξη υπό ανοξικές συνθήκες	$\varphi_{NO_3,anox} = \frac{\eta_{NO_3} \cdot C_{in-N}^*}{K_{S,NO_3,b} + \eta_{NO_3} \cdot C_{in-N}^*}$
Κινητική Monod για το ανόργανο άζωτο	$\varphi_{in-N,y} = \frac{C_{in-N}^*}{K_{S,in-N,y} + C_{in-N}^*}$
Κινητική Monod για τον φώσφορο	$\varphi_{P,y} = \frac{C_P^*}{K_{S,P,y} + C_P^*}$
Κλάσμα του μη φαινολικού RBOM	$f_{NPh} = \frac{C_{R,NPh}^*}{C_{R,NPh}^* + C_{R,Ph}^*}$
Κλάσμα του φαινολικού RBOM	$f_{Ph} = \frac{C_{R,Ph}^*}{C_{R,NPh}^* + C_{R,Ph}^*}$

Το σύμβολο “*” υποδεικνύει τη συγκέντρωση του διαλυτού συστατικού στη διεπιφάνεια του βιοφίλμ C_{int} (§5.3.5.2). $k_{S,i,y}$ (mg/L): η σταθερά ημι-κορεσμού του συστατικού i στο ρυθμό ανάπτυξης του πληθυσμού y . i : μη φαινολικό RBOM, φαινολικό RBOM, in-N, P, και οξυγόνο και y : βακτήρια ή μύκητες. $K_{S,i,R,Ph,y}$ (mg/L): η σταθερά παρεμπόδισης για το φαινολικό RBOM στο ρυθμό ανάπτυξης του πληθυσμού y , η_{NO_3} (αδιάστατο): το κλάσμα του NO_3^-N στο in-N.

5.3.8.2. Μικροβιακή αποδόμηση και απομάκρυνση οργανικής ύλης

Τα υψηλού MB οργανικά συστατικά της δεξαμενής SBOM θεωρήθηκε ότι αρχικά διασπώνται μέσω εξωκυτταρικής ενζυμικής αποδόμησης από βακτήρια και μύκητες, ώστε να δημιουργηθούν βιοδιαθέσιμα οργανικά μόρια, τα οποία αφομοιώνονται άμεσα από τους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη και συντήρηση τους (Zhao et al., 2022). Ως κλάσμα των οργανικών συστατικών των OMW, οι πολυφαινόλες υψηλού MB υφίστανται επίσης μικροβιακή αποδόμηση, καθότι αναφέρονται ως σταδιακά διασπώμενες σε απλά φαινολικά μόρια μέσω ενζυμικών διεργασιών 1^{ης} τάξης κατόπιν προσθήκης OMW στο έδαφος (Kapellakis et al., 2015). Η αποδόμηση της οργανικής ύλης των OMW ακολουθεί στο παρόν μοντέλο την προσέγγιση μοντελοποίησης των διεργασιών υδρόλυσης στα ASM μοντέλα (Henze et al., 2000), κατά τον κλασικό ορισμό της υδρόλυσης όπου «υψηλού MB ουσίες διασπώνται σε απλούστερα και ευκόλως αφομοιούμενα μόρια, τα οποία προσλαμβάνονται ακολούθως από τη βιομάζα για την ανάπτυξη της» (Henze et al., 2000). Η ενζυμική αποδόμηση των οργανικών συστατικών θεωρήθηκε επομένως ως αντίδραση διεπιφάνειας, η οποία λαμβάνει χώρα σε κοντινή απόσταση μεταξύ των οργανισμών που παρέχουν τα υδρολυτικά ένζυμα και της αργά βιοαποδομοούμενης ύλης. Επιπλέον, η ενζυμική αποδόμηση θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα τόσο σε αερόβιο όσο και σε ανοξικό περιβάλλον και παρότι δε θεωρείται γενικά σχετιζόμενη με τον τύπο του δέκτη ηλεκτρονίων, στο μοντέλο θεωρήθηκε μείωση του ρυθμού της σε ανοξικές συνθήκες, όπως αναφέρεται άλλωστε από τους Henze et al. (2000).

Ο ολικός ρυθμός ενζυμικής αποδόμησης της i -οστής ομάδας οργανικών συστατικών, $R_{i,dec}$ δίνεται ως το άθροισμα των αντιστοίχων ρυθμών αποδόμησης από τα βακτήρια, $R_{i,b,dec}$ και τους μύκητες, $R_{i,f,dec}$ (Εξισώσεις(31)-(33)):

$$R_{i,dec} = R_{i,b,dec} + R_{i,f,dec} \quad (31)$$

$$R_{i,b,dec} = k_{dec,i,b} A_{lim,i,b} X_b (\varphi_{O,b,aer} + n_h \varphi_{O,b,anox} \varphi_{NO_3,anox}) M \quad (32)$$

$$R_{i,f,dec} = k_{dec,i,f} A_{lim,i,f} X_f \varphi_{O,f,aer} M \quad (33)$$

Όπου

i : το μη φαινολικό (S,NPh) ή φαινολικό (HPh) κλάσμα του SBOM,

$k_{dec,i,b}$ και $k_{dec,i,f}$ (mg-υποστρώματος/g-βιομάζας h): οι μέγιστοι ειδικοί ρυθμοί ενζυμικής αποδόμησης των συστατικών i από τα βακτήρια και τους μύκητες αντιστοίχως,

n_h (αδιάστατο): ο παράγοντας μείωσης του ρυθμού ενζυμικής αποδόμησης σε ανοξικές συνθήκες,

$A_{lim,i,b} = \left(\frac{C^*_{i,b}}{X_b} \right) / \left(k_X + \frac{C^*_{i,b}}{X_b} \right)$ και $A_{lim,i,f} = \left(\frac{C^*_{i,f}}{X_f} \right) / \left(k_X + \frac{C^*_{i,f}}{X_f} \right)$: αδιάστατοι περιοριστικοί παράγοντες για την διεργασία ενζυμικής αποδόμησης λόγω κινητικής διεπιφάνειας,

k_X : η σταθερά ημι-κορεσμού των περιοριστικών παραγόντων $A_{lim,i}$ λόγω κινητικής διεπιφάνειας.

Το αποδομημένο μη φαινολικό κλάσμα SBOM θεωρείται ότι συνεισφέρει ισόποσα (σε όρους COD) στο μη φαινολικό κλάσμα της δεξαμενής RBOM. Η ίδια θεώρηση έχει γίνει για τις υψηλού MB πολυφαινόλες, οι οποίες αποδομούμενες συνεισφέρουν στη δεξαμενή χαμηλού MB πολυφαινολών. Παρόλα αυτά, η αντίστροφη διεργασία του πολυμερισμού των απλών φαινολών των OMW σε υψηλού MB πολυφαινόλες έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Mekki et al., 2007), η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει σε υποεκτίμηση της συγκέντρωσης των χαμηλού MB φαινολών, καθότι οι δευτερογενείς μεταβολίτες των χαμηλού MB πολυφαινολών μπορούν να διαθέτουν υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση από τα αρχικά πολύπλοκα φαινολικά μόρια. Παρόλα αυτά, αυτή η υποεκτίμηση θα μπορούσε να αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι υψηλού MB πολυφαινόλες των OMW έχει αναφερθεί ότι έχουν επίσης υψηλή αντιοξειδωτική δράση (Cardinali et al., 2010).

Το μη φαινολικό κλάσμα του RBOM καταναλώνεται μέσω της μικροβιακής ανάπτυξης με ρυθμό που δίνεται από την εξίσωση (34):

$$R_{R,NPh,growth} = \left(\mu_{max,b} \sum_{i=1,3} L_{b,i} \frac{X_b}{Y_{X_b/R,NPh}} + \mu_{max,f} L_{f,1} \frac{X_f}{Y_{X_f/R,NPh}} \right) M \quad (34)$$

όπου $Y_{X_b/R,NPh}$ και $Y_{X_f/R,NPh}$ (g-βιομάζας/mg-BOD₅): οι συντελεστές απόδοσης της μη φαινολικής οργανικής ύλης για την ανάπτυξη της βακτηριακής και μηκητιακής βιομάζας αντίστοιχα.

Αλλά, χαμηλού MB φαινολικά συστατικά έχει αναφερθεί ότι καταναλώνονται υπό αερόβιες συνθήκες ως αφομοιούμενο υπόστρωμα άνθρακα από μια ποικιλία ειδών βακτηρίων και μυκήτων (Asses et al., 2009; Aresta et al., 2010; Karakaya et al., 2012; Aquilanti et al., 2014; Daassi et al., 2014). Παρόλα αυτά, η παρεμπόδιση καθαρών και μικτών καλλιέργειών μικροοργανισμών σε υψηλές συγκεντρώσεις φαινολών έχει αναφερθεί τόσο σε αερόβιο όσο και σε αναερόβιο περιβάλλον (Borja et al., 1997; Chianola et al., 2014). Επομένως, στο μοντέλο θεωρήθηκε επιπλέον κατανάλωση χαμηλού MB πολυφαινολών τόσο από τα βακτήρια όσο και από τους μύκητες κατά τη μικροβιακή ανάπτυξη υπό παρεμπόδιση (εξίσωση (35)):

$$R_{LPh,growth} = \left(\mu_{max,b} \sum_{i=2,4} L_{b,i} \frac{X_b}{Y_{X_b/LPh}} + \mu_{max,f} L_{f,2} \frac{X_f}{Y_{X_f/LPh}} \right) M \quad (35)$$

όπου $Y_{X_b/LPh}$ και $Y_{X_f/LPh}$ (g-βιομάζας/mg-γαλλικού οξέος): οι συντελεστές απόδοσης των χαμηλού MB πολυφαινολών για την ανάπτυξη της βακτηριακής και μυκητιακής βιομάζας αντιστοίχως ($Y_{X_y/LPh} = Y_{X_y/R,NPh} C_{f,PhBOD}$, όπου $C_{f,PhBOD}$ είναι το ισοδύναμο BOD₅ του γαλλικού οξέος).

Το RBOM καταναλώνεται επίσης από τη μικροβιακή βιομάζα για τη συντήρηση της (για λειτουργίες μη σχετιζόμενες με την παραγωγή νέου κυτταρικού υλικού) με ρυθμό:

$$R_{R,NPh,mainten} = (k_{m,b}X_b + k_{m,f}X_f) \frac{C_{R,NPh}^*}{C_{R,NPh}^* + C_{R,Ph}^*} M \quad (36)$$

όπου $k_{m,b}$ και $k_{m,f}$ (mg-υποστρώματος/g-βιομάζας/h): οι ειδικοί ρυθμοί για τη συντήρηση αντιστοίχως των βακτηριακών και των μυκητιακών κυττάρων (Pirt, 1982).

Για τη μικροβιακή συντήρηση θεωρείται επίσης ότι καταναλώνονται απλά φαινολικά μόρια των OMW με ρυθμό:

$$R_{LPh,mainten} = (k_{m,b}X_b + k_{m,f}X_f) \frac{C_{R,Ph}^*}{C_{R,NPh}^* + C_{R,Ph}^*} \frac{1}{C_{f,PhBOD}} M \quad (37)$$

Τέλος, ένα κλάσμα της νεκρής βιομάζας, εκφραζόμενο από την παράμετρο r_d , θεωρείται ότι συνεισφέρει στην οργανική ύλη της δεξαμενής του μη φαινολικού SBOM με ρυθμό:

$$R_{S,NPh,decay} = r_d \left(d_b \frac{X_b}{C_{f,b,SBOM}} + d_f \frac{X_f}{C_{f,f,SBOM}} \right) M \quad (38)$$

όπου $C_{f,b,SBOM}$ και $C_{f,f,SBOM}$: οι συντελεστές μετατροπής της νεκρής μικροβιακής βιομάζας σε μη φαινολικό SBOM βάσει στοιχειομετρικών υπολογισμών επί της χημικής εξίσωσης των βακτηρίων και των μυκήτων.

5.3.8.3. Μικροβιακή μετατροπή και απομάκρυνση αζωτούχων συστατικών

Το ολικό άζωτο (TN) των OMW θεωρήθηκε ότι περιλαμβάνει δύο δεξαμενές αζωτούχων συστατικών, ήτοι μια δεξαμενή ανοργάνου και μια οργανικού αζώτου. Η δεξαμενή ανοργάνου αζώτου θεωρείται ότι εμπλουτίζεται με NH_4^+-N μέσω της αμμωνιοποίησης του οργανικού αζώτου (εξ. (39)). Η διεργασία της αμμωνιοποίησης έχει συμπεριληφθεί στο μοντέλο, καθότι κατά την απόθεση OMW στο έδαφος αναφέρεται συχνά αύξηση του πληθυσμού των αμμωνιοποιητικών βακτηρίων του εδάφους (Karpouzas et al., 2010). Τα αμμωνιοποιητικά βακτήρια δεν έχουν ωστόσο συμπεριληφθεί στο μοντέλο ως ανεξάρτητος μικροβιακός πληθυσμός, όπως επίσης θεωρείται και στο μοντέλο ASM1 (Henze et al., 2000). Αντιθέτως, έχει θεωρηθεί ότι η πιθανή επίδραση του μεγέθους του πληθυσμού και της κινητικής των αμμωνιοποιητών είναι ενσωματωμένη στη συνολική κινητική της διεργασίας της αμμωνιοποίησης. Η αμμωνιοποίηση έχει μοντελοποιηθεί ως αντίδραση διεπιφάνειας, ομοίως όπως η διεργασία της ενζυματικής αποδόμησης των οργανικών συστατικών:

$$R_{org-N,amm} = k_{amm} A_{lim,org-N,b} X_b \varphi_{O,b,aer} M \quad (39)$$

Όπου

k_{amm} (mg-υποστρώματος/g-βιομάζας/h): ο μέγιστος ειδικός ρυθμός αμμωνιοποίησης,

$A_{lim,org-N,b}$ (αδιάστατο): ο παράγοντας περιορισμού διεπιφάνειας που ακολουθεί την ίδια έκφραση με τον αντίστοιχο παράγοντα για την αποδόμηση της SBOM (§5.3.8.2., όπου $C_i^* = C_{org-N}^*$).

Η διεργασία της νιτροποίησης ($NH_4^+-N \rightarrow NO_3^--N$) δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν στο μοντέλο και το NO_3^--N θεωρείται ως σταθερό κλάσμα του ανοργάνου αζώτου σε κάθε χρονική στιγμή. Η θεώρηση

αυτή βασίζεται στα αποτελέσματα μελετών για την άμεση απόθεση OMW στο έδαφος, όπου αφενός τα αυτότροφα νιτροποιητικά βακτήρια αναφέρονται ως πληθυσμοί σε ελαφρά καταστολή, αφετέρου αναφέρεται επίσης διακοπή της διεργασίας της νιτροποίησης και αύξηση του πληθυσμού των απονιτροποιητών του εδάφους (Mekki et al., 2006; Di Serio et al., 2008), ενώ παράλληλα το NO_3^- -N εκπλύνεται εύκολα από το έδαφος.

Το ανοργανοποιημένο άζωτο θεωρείται ότι συνεισφέρει ισόποσα στη δεξαμενή ανοργάνου αζώτου και στη συνέχεια αφομοιώνεται από βακτήρια και μύκητες. Η απομάκρυνση του ανοργάνου αζώτου μέσω της ενσωμάτωσης του στη βακτηριακή και μυκητιακή βιομάζα (ακινητοποίηση) θεωρείται ότι ακολουθεί την εξίσωση (40):

$$R_{in-N,growth} = \left(\mu_b \frac{X_b}{Y_{X_b/N}} + \mu_f \frac{X_f}{Y_{X_f/N}} \right) M \quad (40)$$

όπου $Y_{X_b/N}$ και $Y_{X_f/N}$ (g-βιομάζας/mg-υποστρώματος): οι συντελεστές απόδοσης του αζώτου για την ανάπτυξη της βακτηριακής και μυκητιακής βιομάζας αντίστοιχα.

Τέλος, η δεξαμενή οργανικού αζώτου εμπλουτίζεται από το άζωτο που περιέχεται στο κλάσμα r_d της νεκρής βιομάζας με ρυθμό:

$$R_{org-N,decay} = r_d \left(d_b \frac{X_b}{Y_{X_b/N}} + d_f \frac{X_f}{Y_{X_f/N}} \right) M \quad (41)$$

Η διεργασία της απονιτροποίησης δε θεωρήθηκε στο μοντέλο καθώς η συμβολή της στην απομάκρυνση του αζώτου εκτιμήθηκε ως αμελητέα.

5.3.8.4. Μικροβιακή απομάκρυνση και κατακρήμνιση φωσφόρου

Ο φώσφορος αναφέρεται ότι μπορεί να απομακρυνθεί από τα απόβλητα μέσω κατακρήμνισης, προσρόφησης στο έδαφος, ή μέσω της προσληψης από τη μικροβιακή βιομάζα (Zuthi et al., 2013). Στο μοντέλο, ο φώσφορος των OMW έχει θεωρηθεί ότι αποτελεί μια δεξαμενή ανοργάνων συστατικών, τα οποία αφομοιώνονται μερικώς από τη μικροβιακή βιομάζα για την ανάπτυξη της με ρυθμό:

$$R_{P,growth} = \left(\mu_b \frac{X_b}{Y_{X_b/P}} + \mu_f \frac{X_f}{Y_{X_f/P}} \right) M \quad (42)$$

όπου $Y_{X_b/P}$ και $Y_{X_f/P}$ (g-βιομάζας/mg-υποστρώματος): οι συντελεστές απόδοσης του φωσφόρου για την ανάπτυξη της βακτηριακής και μυκητιακής βιομάζας αντίστοιχα.

Επιπλέον, η χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου θεωρήθηκε ως μια μη αναστρέψιμη διεργασία με κινητική 1^{ης} τάξης (εξ. (43)) (Weihrauch and Opp, 2018):

$$R_{P,prec} = k_{prec} C_P V_i \quad (43)$$

όπου k_{prec} (1/h): ο ειδικός ρυθμός κατακρήμνισης του P. Η κατακρήμνιση θεωρήθηκε ανεξάρτητη από τη ρόφηση και εκρόφηση του φωσφόρου στο έδαφος, καθώς οι τελευταίες διεργασίες μοντελοποιούνται ξεχωριστά μέσω της γραμμικής προσρόφησης. Η ανοργανοποίηση του οργανικού φωσφόρου λόγω αποδόμησης της νεκρής μικροβιακής βιομάζας δε θεωρείται σημαντική στη μικρού χρονικού ορίζοντα πειραματική περίοδο (Bünemann, 2015) και έχει παραληφθεί.

5.3.8.5. Μικροβιακή κατανάλωση οξυγόνου

Το διαλελυμένο οξυγόνο θεωρείται ότι καταναλώνεται μέσω της μικροβιακής ανάπτυξης (εξ. (44)) και της συντήρησης (εξ. (45)) :

$$R_{O,growth} = \left(\mu_{max,b} \sum_{i=1,2} L_{b,i} \frac{X_b}{Y_{X_b/O}} + \mu_f \frac{X_f}{Y_{X_f/O}} \right) M \quad (44)$$

όπου $Y_{X_b/O}$ και $Y_{X_f/O}$ (g-βιομάζας/mg-υποστρώματος): οι συντελεστές απόδοσης του οξυγόνου για την ανάπτυξη της βακτηριακής και μηκητιακής βιομάζας αντίστοιχα.

$$R_{O,mainten} = (k_{m,b} \phi_{O,b,aer} X_b + k_{m,f} X_f) M \quad (45)$$

5.3.9. Διεργασίες φυτοαποκατάστασης για την απομάκρυνση των οργανικών και θρεπτικών συστατικών του αποβλήτου

5.3.9.1. Φυτοαποδόμηση

Τα φυτά προσλαμβάνουν παθητικά μέσω της εξατμισοδιαπνοής τους απλά οργανικά μόρια, όπως απλά σάκχαρα και αμινοξέα από το εδαφικό διάλυμα (Reichenauer and Germida, 2008). Η απόδοση της διεργασίας αυτής επηρεάζεται γενικά από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των οργανικών μορίων, όπως η μοριακή μάζα και η υδροφοβικότητα τους, όπως επίσης και από τα βιολογικά χαρακτηριστικά των φυτών και το περιβαλλοντικό μέσο. Ειδικότερα, η μοριακή μάζα των οργανικών ουσιών έχει αναφερθεί ως σημαντικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την διεργασία της πρόσληψης ουσιών από τα φυτά. Αναφέρεται δε ότι συστατικά με μοριακή μάζα κάτω από 1000 μπορούν εύκολα να προσληφθούν από τις ρίζες των φυτών (Zhang et al., 2017). Επομένως, τα σάκχαρα και οι πρωτεΐνες των OMW, τα οποία έχουν κυρίως χαμηλό MB και οι άφθονες χαμηλού MB πολυφαινόλες των OMW, όπως είναι η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη (El-Abbassi et al., 2017) θεωρήθηκαν στο μοντέλο ότι προσλαμβάνονται από τα φυτά (Cardinali et al., 2010).

Έχει αναφερθεί επίσης ότι τα φυτά προσλαμβάνουν φώσφορο στην ορθοφωσφορική μορφή (Schachtman et al., 1998) και άζωτο τόσο σε ανόργανη, όσο και σε οργανική μορφή (Reid and Hayes, 2003). Τα ανόργανα θρεπτικά συστατικά αναφέρεται ότι προσλαμβάνονται ενεργώς από τα φυτά λόγω βαθμίδων δυναμικού που αναπτύσσουν και τα οδηγούν στις ρίζες τους (Manzoni et al., 2011).

Ο ρυθμός πρόσληψης τόσο των οργανικών, όσο και των ανοργάνων συστατικών του αποβλήτου από τα φυτά θεωρήθηκε στο μοντέλο ανάλογος του μέσου ρυθμού εξατμισοδιαπνοής των φυτών q_{ET} και της συγκέντρωσης των συστατικών στο εδαφικό διάλυμα C_i (Manzoni et al., 2011), κατά την εξίσωση (46):

$$R_{i,uptake} = TSCF_i q_{ET} C_i \quad (46)$$

Όπου

i : το μη φαινολικό RBOM, LPh, in-N, org-N, και P,

$TSCF$: ο συντελεστής συγκέντρωσης του ρεύματος διαπνοής (Transpiration Stream Concentration Factor–TSCF).

Ο $TSCF$ προτάθηκε από τους Briggs et al. (1982) ως ένα έμμεσο μέτρο της αποδοτικότητας πρόσληψης συστατικών από τα φυτά και η έκφραση του δίνεται από την εξίσωση:

$$TSCF = \frac{\text{Συγκ. συστατικού στο ρεύμα εξατμισοδιαπνοής (mg/L)}}{\text{Συγκ. συστατικού στο εξωτερικό διάλυμα σε επαφή με τα ριζικά τοιχώματα (mg/L)}} \quad (47)$$

Ο συντελεστής *TSCF* λαμβάνει ως μέγιστη τιμή τη μονάδα για την περίπτωση παθητικής πρόσληψης. Συντελεστές *TSCF* μεγαλύτεροι της μονάδας υποδεικνύουν ότι τα αντίστοιχα συστατικά κινούνται αντίθετα στη βαθμίδα συγκέντρωσης τους (Kamath et al., 2004). Το οξυγόνο θεωρήθηκε ότι προσλαμβάνεται παθητικά από τα φυτά. Στο παρόν μοντέλο, η πρόσληψη από τα φυτά αποτελεί ουσιαστικά ένα μηχανισμό απομάκρυνσης για τα συστατικά του αποβλήτου. Ωστόσο, η τελική τους τύχη στο εσωτερικό των φυτών δεν εξετάζεται, καθώς βρίσκεται εκτός του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης.

5.3.9.2. Συγκέντρωση διαλυτών συστατικών στην ριζικά τοιχώματα των φυτών

Τα υψηλού MB οργανικά συστατικά με υψηλή υδροφοβικότητα θεωρούνται ότι προσροφώνται στις ρίζες των φυτών (Zhang et al., 2017). Η ικανότητα μιας ουσίας να προσροφάται στις ρίζες των φυτών περιγράφεται από τον συντελεστή Root Concentration Factor (*RCF*) (Briggs et al., 1982):

$$RCF = \frac{\text{Συγκ. προσροφημένου συστατικού στη ρίζα} \left(\frac{mg}{kg-\text{ριζικού τοιχώματος}} \right)}{\text{Συγκ. συστατικού στο εδαφικό διάλυμα σε επαφή με τα ριζικά τοιχώματα} (mg/L)} \quad (48)$$

Κατά τα παραπάνω, ο ρυθμός προσρόφησης των οργανικών συστατικών στις ρίζες των φυτών θεωρήθηκε ότι ακολουθεί την εξίσωση (49):

$$R_{i,ads} = k_{ads}(RCF_i C_i - S_{ads,i})m_{tissue} \quad (49)$$

Όπου

k_{ads} (1/h): ο ειδικός ρυθμός προσρόφησης στις ρίζες των φυτών,

RCF_i (mg-υποστρώματος/kg-ριζικού τοιχώματος)/(mg/L): ο συντελεστής *RCF* για το συστατικό *i*: μη φαινολικό SBOM, υψηλού MB φαινόλες και org-N.

Ο ρυθμός μεταβολής της προσροφημένης μάζας των οργανικών συστατικών στις ρίζες των φυτών δίνεται από την εξίσωση (50):

$$\frac{dS_{ads,i}}{dt} = R_{i,ads}/m_{tissue} \quad (50)$$

Η οργανική ύλη που βρίσκεται προσροφημένη στα ριζικά τοιχώματα των φυτών δε θεωρείται ότι υφίσταται αποδόμηση. Τα προσροφημένα συστατικά στα ριζικά τοιχώματα επαναδιαλύονται στο εδαφικό διάλυμα με ρυθμό ανάλογο του δυναμικού ρόφησης.

5.3.9.3. Ριζοαποδόμηση

Ο όρος «ριζοαποδόμηση» αναφέρεται στη διάσπαση ρυπαντών στην περιοχή της ριζόσφαιρας των φυτών. Η ριζόσφαιρα είναι ένα μικροπεριβάλλον, το οποίο τυπικά εκτείνεται 1–2 mm γύρω από τις ρίζες (Hussain et al., 2018) και στο οποίο μπορούν να βρεθούν ένας αυξημένος αριθμός και ποικιλία ειδών μικροοργανισμών (βακτήρια και μύκητες). Η αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα στη ριζόσφαιρα προκαλείται από τις ρίζες στο έδαφος μέσω της επίδρασης φυσικών (ανταλλαγή αερίων, υγρασία εδάφους) και χημικών (εκκρίσεις ριζών) παραγόντων (Reichenauer and Germida, 2008). Η συγκέντρωση μικροβιακού πληθυσμού στη ριζόσφαιρα των φυτών είναι γενικά 10 έως 1000 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μικροβιακή συγκέντρωση στον κύριο όγκο εδάφους (US EPA, 2000).

Παρότι στο πλαίσιο της πειραματικής μελέτης της παρούσας διατριβής δεν προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μικροβιακού πληθυσμού της ριζόσφαιρας των φυτών στις πιλοτικές μονάδες, η διεργασία της ριζοαποδόμησης συμπεριελήφθη ωστόσο στο μοντέλο. Συγκεκριμένα, για τη μοντελοποίηση της ανάπτυξης της μικροβιακής βιομάζας στη ριζόσφαιρα των φυτών θεωρήθηκαν

επιπλέον μεταβλητές κατάστασης για το βακτηριακό και μυκητιακό πληθυσμό σε κάθε ένα από τα 4 εδαφικά διαμερίσματα. Η αρχική συγκέντρωση βακτηρίων και μυκήτων της ριζόσφαιρας στις πιλοτικές μονάδες θεωρήθηκε 100 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των αντιστοίχων πληθυσμών στον κύριο όγκο εδάφους. Καθότι η υπόθεση αυτή ενέχει αβεβαιότητα, εξετάστηκε περαιτέρω στην ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου. Σημειώνεται επίσης ότι η βακτηριακή και μυκητιακή βιομάζα της ριζόσφαιρας των φυτών θεωρούνται ότι ακολουθούν την ίδια κινητική ανάπτυξης και συμμετέχουν στις ίδιες διεργασίες με τους αντίστοιχους μικροοργανισμούς του κυρίου εδαφικού όγκου. Η ολική μάζα του εδάφους της ριζόσφαιρας στην πειραματική περίοδο του 1^{ου} έτους θεωρήθηκε ως 10% της διαβρεχόμενης μάζας εδάφους (20% για το δεύτερο έτος) σύμφωνα με υπολογισμό του όγκου εδάφους που περιβάλλει τις ρίζες των φυτών και βασίζεται στη διαθέσιμη πληροφορία για την κατανομή του μήκους των ριζών (Marathe et al., 2017) και του αντίστοιχου μήκους δραστηριότητας της ριζόσφαιρας (Finzi et al., 2015). Η ολική μάζα του εδάφους της ριζόσφαιρας έχει κατανεμηθεί στις τέσσερις εδαφικές στιβάδες κατά το προφίλ της κατανομής των ριζών κάθε φυτικού είδους. Δε θεωρήθηκαν διακεκριμένα εδαφικά διαμερίσματα για τη ριζόσφαιρα των φυτών προς απλούστευση του μοντέλου. Λόγω της ταχείας διήθησης του αποβλήτου μέσω του εδάφους, θεωρείται ότι η συγκέντρωση των διαλυτών συστατικών του αποβλήτου στο εδαφικό διάλυμα του κυρίου εδαφικού όγκου και της ριζόσφαιρας είναι ίδιες.

5.4. Σταθερές και παράμετροι του μοντέλου

Οι παράμετροι του μοντέλου, οι οποίες αποτιμώνται κατά τη βαθμονόμηση σχετίζονται με τις εξής διεργασίες: (α) πρόσληψη από τα φυτά, (β) προσρόφηση στα ριζικά τοιχώματα, (γ) μικροβιακή ανάπτυξη, (δ) ενζυμική αποδόμηση οργανικών συστατικών και (ε) κατακρήμνιση φωσφόρου.

Οι παράμετροι αυτές είναι αντίστοιχα:

- (α) οι συντελεστές $TSCF_i$ (i : μη φαινολικό RBOM, χαμηλού MB πολυφαινόλες, in-N, org-N, P),
- (β) οι συντελεστές RCF_i (i : μη φαινολικό SBOM, υψηλού MB πολυφαινόλες, org-N) και ο ειδικός ρυθμός προσρόφησης k_{ads} ,
- (γ) οι μέγιστοι ειδικοί ρυθμοί μικροβιακής ανάπτυξης $\mu_{max,y}$ (y : βακτήρια, μύκητες), οι σταθερές ημι-κορεσμού $K_{S,i,y}$ (i : μη φαινολικό RBOM, φαινολικό RBOM, in-N και P και y : βακτήρια, μύκητες), η σταθερά ημι-κορεσμού $K_{S,NO3,b}$ για το NO₃-N σε ανοξικές συνθήκες ανάπτυξης, και οι σταθερές παρεμπόδισης για το φαινολικό κλάσμα του RBOM $K_{S,R,Ph,y}$ (y : βακτήρια, μύκητες),
- (δ) οι ειδικοί ρυθμοί ενζυμικής αποδόμησης $k_{dec,i,y}$ (i : μη φαινολικό SBOM, υψηλού MB πολυφαινόλες και y : βακτήρια, μύκητες), ο παράγοντας μείωσης του ρυθμού της ενζυμικής αποδόμησης σε ανοξικές συνθήκες n_h και ο ειδικός ρυθμός αμμωνιοποίησης k_{ammon} και
- (ε) ο ειδικός ρυθμός κατακρήμνισης του φωσφόρου k_{prec} . Οι μονάδες των προηγούμενων παραμέτρων δίνονται στον πίνακα 20. Οι σταθερές του μοντέλου δίνονται στον πίνακα 19.

Πίνακας 19. Αρχικές τιμές του μοντέλου

	Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή*	Μονάδα	Προέλευση τιμών
Στοιχειομετρικός συντελεστής απόδοσης μικροβιακής βιομάζας	$Y_{X_y/R,NPh}$		$b: 3.94 \times 10^{-4}, f: 6.44 \times 10^{-4}$		
	$Y_{X_y/N}$	Συντελεστής απόδοσης μικροβιακής βιομάζας	$b: 8.3 \times 10^{-3}, f: 17.9 \times 10^{-3}$	g-βιομάζας/ mg-υποστρώματος	Υπολογισμοί βάσει του χημικού τύπου της βιομάζας κατά τους Vlyssides et al., (2009)
	$Y_{X_y/P}$		$b: 27.8 \times 10^{-3}, f: 62.5 \times 10^{-3}$		
	$Y_{X_y/O}$		$b: 3.6 \times 10^{-3}, f: 2.6 \times 10^{-3}$		
Συντελεστής μετατροπής	$C_{f,b,SBOM}$	Συντελεστής μετατροπής της νεκρής μικροβιακής βιομάζας σε μη φαινολικόSBOM	$113 \times 10^{-3}/160$	g- βιομάζας /mg-COD	
	$C_{f,f,SBOM}$		$367 \times 10^{-3}/672$		
	$C_{f,PhBOD}$	Ισοδύναμο BOD ₅ γαλλικού οξέος	192 /170	mg-BOD ₅ / mg-γαλλικού οξέος	
Κινητικές σταθερές μικροβιακών διεργασιών	k_m	Ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος για τη συντήρηση βιομάζας	$b: 7, f: 7$	mg/g- βιομάζας h	Van De Werf and Verstraete (1987)
	d	Ειδικός ρυθμός θανάτωσης μικροβιακής βιομάζας	$b: 5.7 \times 10^{-3}, f: 5.7 \times 10^{-3}$	1/h	Smith (1979)
	r_d	Κλάσμα νεκρής βιομάζας προστιθέμενο στη δεξαμενή SBOM	0.5	-	Vasiliadou et al. (2015)
	$k_{S,O}$	Σταθερά ημι-κορεσμού οξυγόνου	$b: 2 \times 10^{-3}, f: 7 \times 10^{-3}$	mg/L	Sole- Mauri et al. (2007)
	k_X	Σταθερά ημι- κορεσμού του παράγοντα επιφανειακού περιορισμού	100	(mg-υποστρώματος/L)/ (g-βιομάζας/kg- εδάφους)	Henze et al. (2000)
Χαρακτηριστικά σύστασης αποβλήτου	$\left(\frac{C_{HPh}}{C_{HPh} + C_{LPh}} \right)_0$	Ποσοστό των υψηλού MB πολυφαινολών επί των ολικών πολυφαινολών κατά την έναρξη των πειραματικών κύκλων	0.75	-	D’ Antuono et al. (2014)
	$\left(\frac{C_{org-N}}{C_{org-N} + C_{in-N}} \right)_0$	Αναλογία του org-N/ TN κατά την έναρξη των πειραματικών κύκλων	0.85	-	(Moraetis et al., 2011; Tsiknia et al., 2014; Kapellakis et al., 2015)
	$\frac{C_{NO_3^- - N}}{C_{in-N}} = \eta_{NO_3}$	Αναλογία NO ₃ ⁻ -N/in-N	0.15	-	(Moraetis et al., 2011; Tsiknia et al., 2014; Kapellakis et al., 2015)

* τα σύμβολα b και f αναφέρονται αντιστοίχως στο βακτηριακό και μυκητιακό πληθυσμό

Πίνακας 19. Αρχικές τιμές του μοντέλου

	Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή*	Μονάδα	Προέλευση τιμών
Χαρακτηριστικά εδάφους	$\left(\frac{X_f}{X_b}\right)_0$	Αναλογία μυκητιακής/βακτηριακής βιομάζας στο έδαφος κατά την έναρξη της λειτουργίας των μονάδων	0.3 (σε κύριο όγκο εδάφους και έδαφος ριζόσφαιρας)	-	Kaczmarek (1984)
	$\left(\frac{X_{rhizosphere\ biom}}{X_{bulk\ biom}}\right)_0$	Αναλογία βιομάζας ριζόσφαιρας και κύριου όγκου εδάφους κατά την έναρξη της λειτουργίας των μονάδων (βακτήρια και μύκητες)	100	-	US EPA (2000)
	$\frac{M_{rhizosphere\ soil}}{M_{total\ soil}}$	Ποσοστό της μάζας εδάφους ριζόσφαιρας επί της συνολικής μάζας εδάφους στις μονάδες	1 ^ο έτος: 0.1 2 ^ο έτος: 0.2	-	Υπολογιζόμενο απο Finzi et al. (2015) και Marathe et al. (2017)
Σταθερές σχετιζόμενες με την υδροδυναμική του συστήματος	$K_{sd,i}$	Συντελεστής κατανομής για το συστατικό i	COD: 0.509; TPh: 0.508; TN: 0.443; TP: 6.199	L/kg-εδάφους	Πειραματικά προσδιοριζόμενο
	K_{sat}	Κορεσμένη υδραυλική αγωγιμότητα	15.21	m/d	Teh (2006)
	$\theta_{v,r}$	Υπολειπόμενο ογκομετρικό υδατικό περιεχόμενο εδάφους	0.02	m ³ /m ³	Rawls et al. (1982)
	$\theta_{v,sat}$	Κορεσμένο ογκομετρικό υδατικό περιεχόμενο εδάφους	0.43	m ³ /m ³	Teh (2006)
	α	Εμπειρικός συντελεστής	13	-	Teh (2006)
	d_{soil}	Πυκνότητα εδάφους	1.14	kg/L	Πειραματικά προσδιοριζόμενη
Κατανομή και βιομάζα ριζών των φυτών	m_{tissue}	Ολική μάζα ριζικών τοιχωμάτων των φυτών	<i>P. granatum</i> :0.9927 <i>M. communis</i> : 0.9927	kg/δέντρο	Βάσει υπολογισμών απο Marathe et al. (2017)
	b_k	Ποσοστό της βιομάζας ριζών στην στιβάδα k	<i>P. granatum</i> : $b_1=22.96$; $b_2=24.77$; $b_3=25.50$; $b_4=26.77$ <i>M. communis</i> : $b_1=78.73$; $b_2=9.47$; $b_3=5.59$; $b_4=6.21$	%	Βάσει υπολογισμών από Silva et al. (2003) και Marathe et al. (2017)
	ψ_k	Κρίσιμες τιμές μύζησης εδάφους για τη τμηματικά γραμμική συνάρτηση Feddes	$\psi_1=0$; $\psi_2=-25$; $\psi_3=-400$; $\psi_4=-8000$	cm	$\psi_1\psi_2$ και ψ_4 (Šimůnek and Hopmans, 2009; Peters, 2016), ψ_3 (Šimůnek and Hopmans, 2009; Yang et al., 2009; Heinen, 2014; Albasha et al., 2015; Peters, 2016)

* τα σύμβολα b και f αναφέρονται αντιστοίχως στο βακτηριακό και μυκητιακό πληθυσμό

5.5. Μεθοδολογία προσδιορισμού αγνώστων παραμέτρων του μοντέλου (model calibration)

Η ανάπτυξη του μοντέλου έγινε σε περιβάλλον MATLAB® σε μορφή χώρου κατάστασης. Οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν το σύστημα επιλύθηκαν με τον επιλυτή διαφορικών εξισώσεων ode15s. Η βαθμονόμηση και επικύρωση του μοντέλου βασίστηκε στα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα των συγκεντρώσεων BOD₅, COD, TPh, TN και TP του ανακυκλοφορούμενου αποβλήτου OMW και της συγκέντρωσης του εδάφους για τη βακτηριακή βιομάζα, τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) και ολικό άζωτο (TN). Τα δεδομένα από τους πειραματικούς κύκλους #1 και #4 (επεξεργασία OMW χαμηλής και υψηλής συγκέντρωσης COD αντίστοιχα) χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του μοντέλου, ενώ τα δεδομένα από τους κύκλους #2 και #3 (επεξεργασία OMW μέτριας συγκέντρωσης COD) χρησιμοποιήθηκαν για την επικύρωση του μοντέλου. Η διαδικασία βαθμονόμησης του μοντέλου έγινε ξεχωριστά για τις δύο πιλοτικές μονάδες φυτοαποκατάστασης.

Η βαθμονόμηση του μοντέλου έγινε με εφαρμογή της προσαρμοστικής μεθόδου LJ των Englezos και Kalogerakis (2000), η οποία χρησιμοποιεί τυχαία σημεία αναζήτησης σε ομοιόμορφα κατανομημένο παραμετρικό χώρο και περιορίζει συστηματικά την παραμετρική περιοχή αναζήτησης. Κατά τη μέθοδο αυτή, γίνεται αρχική υπόθεση $k(0)$ για το διάνυσμα αγνώστων παραμέτρων διάστασης p ($p=29$) και η αρχική περιοχή αναζήτησης παραμέτρων τίθεται ίση με $r(0)=kmax-kmin$, όπου $kmax$ και $kmin$ τα διανύσματα μέγιστων και ελαχίστων τιμών των αγνώστων παραμέτρων αντίστοιχα. Ως αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης θεωρήθηκε το άθροισμα των σφαλμάτων NRMSE (Normalized Root Mean Square Errors) των πειραματικά προσδιοριζόμενων φυσικοχημικών παραμέτρων σε σχέση με την αντίστοιχη πρόβλεψη του μοντέλου (εξ.(51)):

$$NRMSE_{tot} = \sum_{j=1}^{Npm} NRMSE_j = \sum_{j=1}^{Npm} \left[\frac{1}{\bar{O}_j} \sqrt{\frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} (O_{ij} - P_{ij})^2} \right] \quad (51)$$

Όπου

Npm : ο συνολικός αριθμός των πειραματικά προσδιοριζόμενων παραμέτρων,

N_j : ο συνολικός αριθμός των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων για την j -οστή παράμετρο,

O_{ij} και P_{ij} : η μετρούμενη και αντίστοιχα η προβλεπόμενη τιμή από το μοντέλο για το i -οστό πειραματικό σημείο της j -οστής παραμέτρου,

\bar{O}_j : η μέση τιμή των μετρούμενων πειραματικά σημείων για την j -οστή παράμετρο.

Για κάθε τυχαίο διάνυσμα παραμέτρων, το σύστημα προσομοιώνεται και αποτιμάται η αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης. Εφόσον η τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης προκύπτει χαμηλότερη από την ελάχιστη τιμή της μέχρι τη δεδομένη στιγμή (S^*), η τρέχουσα ελάχιστη τιμή S και το αντίστοιχο διάνυσμα παραμέτρων k αποθηκεύονται προσωρινά ως η βέλτιστη τρέχουσα λύση και ο αλγόριθμος συνεχίζει προς αναζήτηση καλύτερης λύσης στην επόμενη επανάληψη. Ο μέγιστος αριθμός των τυχαίων αποτιμήσεων της αντικειμενικής συνάρτησης μέσα σε μια επανάληψη τέθηκε 100, ενώ ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων τέθηκε 40, με περιορισμό της περιοχής αναζήτησης στο τέλος κάθε επανάληψης κατά 95%.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΟΜΩ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

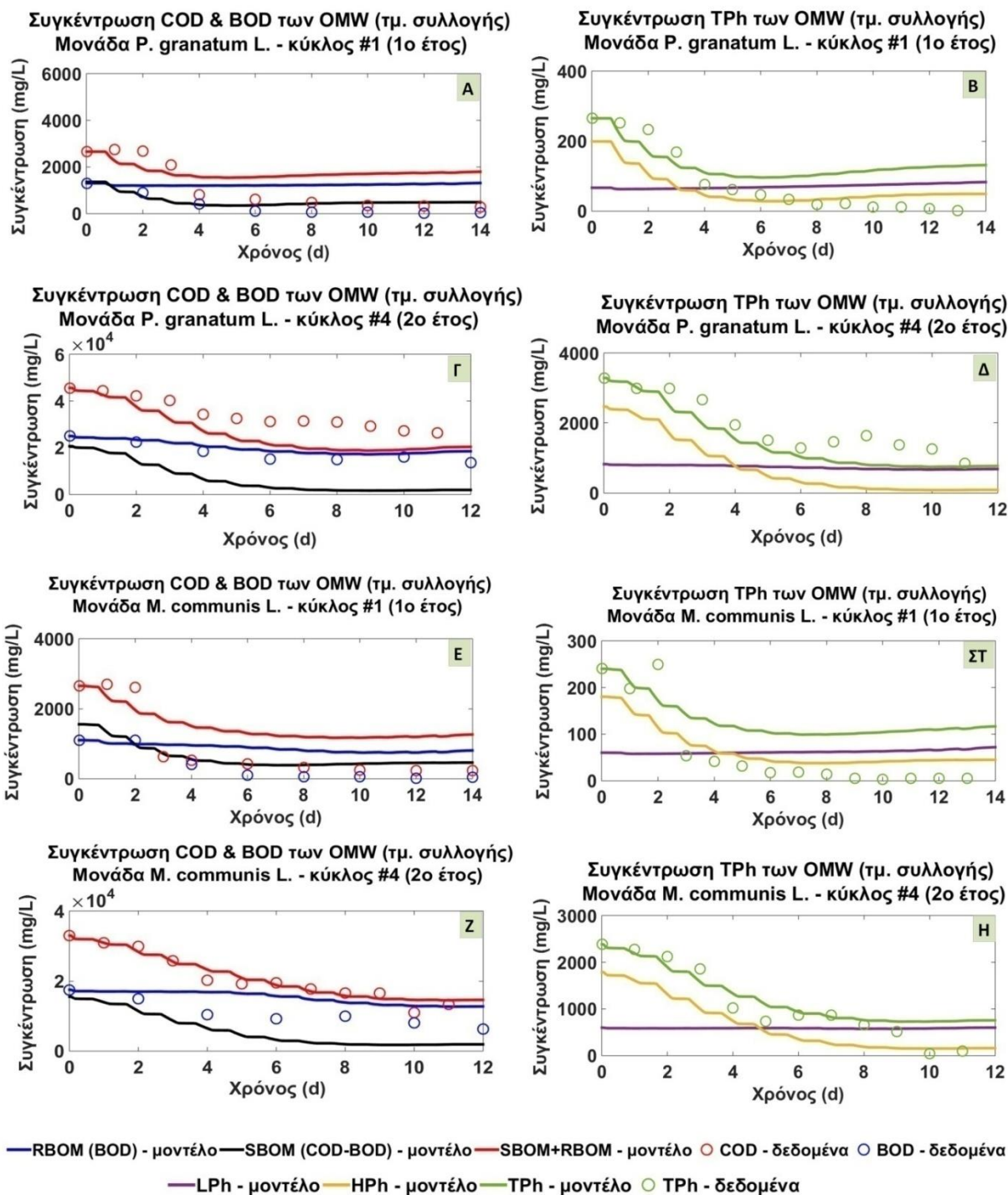
6.1. Βαθμονόμηση του μοντέλου

6.1.1. Προσομοίωση της δυναμικής του συστήματος

Η προσομοίωση της δυναμικής της συγκέντρωσης των οργανικών συστατικών των ΟΜΩ κατά κύκλους επεξεργασίας #1 και #4 δίνεται για τις δύο πιλοτικές μονάδες στο διάγραμμα 35.

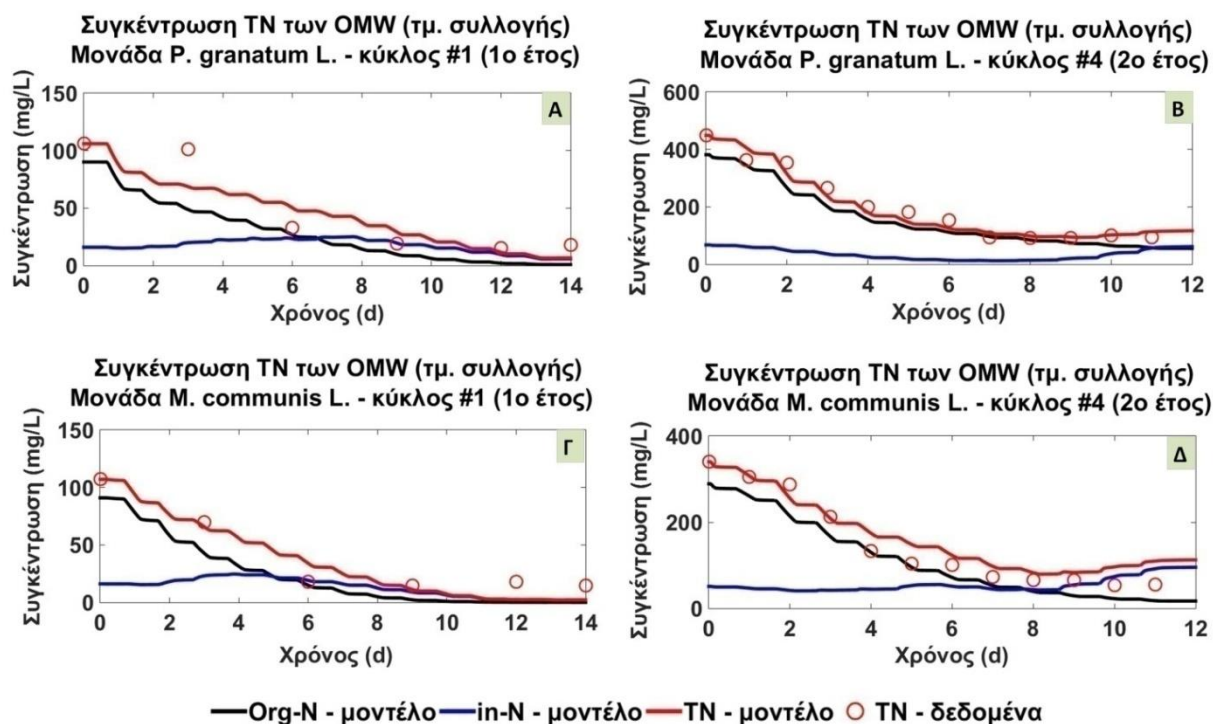
Όπως φαίνεται, κατά τον κύκλο #4 (επεξεργασία ΟΜΩ υψηλού COD), η πρόβλεψη του μοντέλου ακολουθεί ικανοποιητικά το σύνολο των πειραματικών δεδομένων των συγκεντρώσεων COD (Διάγραμμα 35Γ,Ζ) και TPh (Διάγραμμα 35Δ,Η) και στις δύο πιλοτικές μονάδες. Το σφάλμα NRMSE για την εκτίμηση του COD είναι 24% και 8% και για τις TPh 24% και 30% αντίστοιχα για τις πιλοτικές μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*.

Αντίθετα, στον κύκλο #1, παρατηρείται μεγάλη απόκλιση μεταξύ της προβλεπόμενης τιμής των συγκεντρώσεων COD και TPh και των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων (Διάγραμμα 35Α,Β,Ε,ΣΤ), με μέσο NRMSE για τις δύο μονάδες 78% για το COD και 112% για τις TPh. Η απόκλιση αυτή οφείλεται κυρίως στον προβλεπόμενο από το μοντέλο περιορισμό της ανάπτυξης της μικροβιακής βιομάζας λόγω έλλειψης θρεπτικών συστατικών, καθότι η ευκόλως αποδομούμενη οργανική ύλη είναι κατά την πρόβλεψη του μοντέλου διαθέσιμη καθ'όλη τη διάρκεια κύκλου #1. Επιπλέον, κατά τις τελευταίες ημέρες του κύκλου το μοντέλο δίνει αυξημένες τιμές συγκέντρωσης COD λόγω των θεωρήσεων (α) της αναδιάλυσης της συγκεντρωμένης οργανικής ύλης από τα ριζικά τοιχώματα των φυτών προς το εδαφικό διάλυμα, (β) της αναπλήρωσης της δεξαμενής SBOM από την αποσυντιθέμενη νεκρή βιομάζα. Η εν λόγω απόκλιση θα μπορούσε να αποδοθεί ενδεχομένως και στην ενίσχυση των διεργασιών ενζυμικής αποδόμησης των οργανικών συστατικών σε περίπτωση απόθεσης υψηλής αραιώσης ΟΜΩ στο έδαφος (McNamara et al., 2008), η οποία ωστόσο δεν προβλέπεται μηχανιστικά από το μοντέλο. Συνεπώς, το μοντέλο προβλέπει με μικρότερη ακρίβεια τη δυναμική του συστήματος κατά την επεξεργασία αποβλήτου χαμηλού COD.

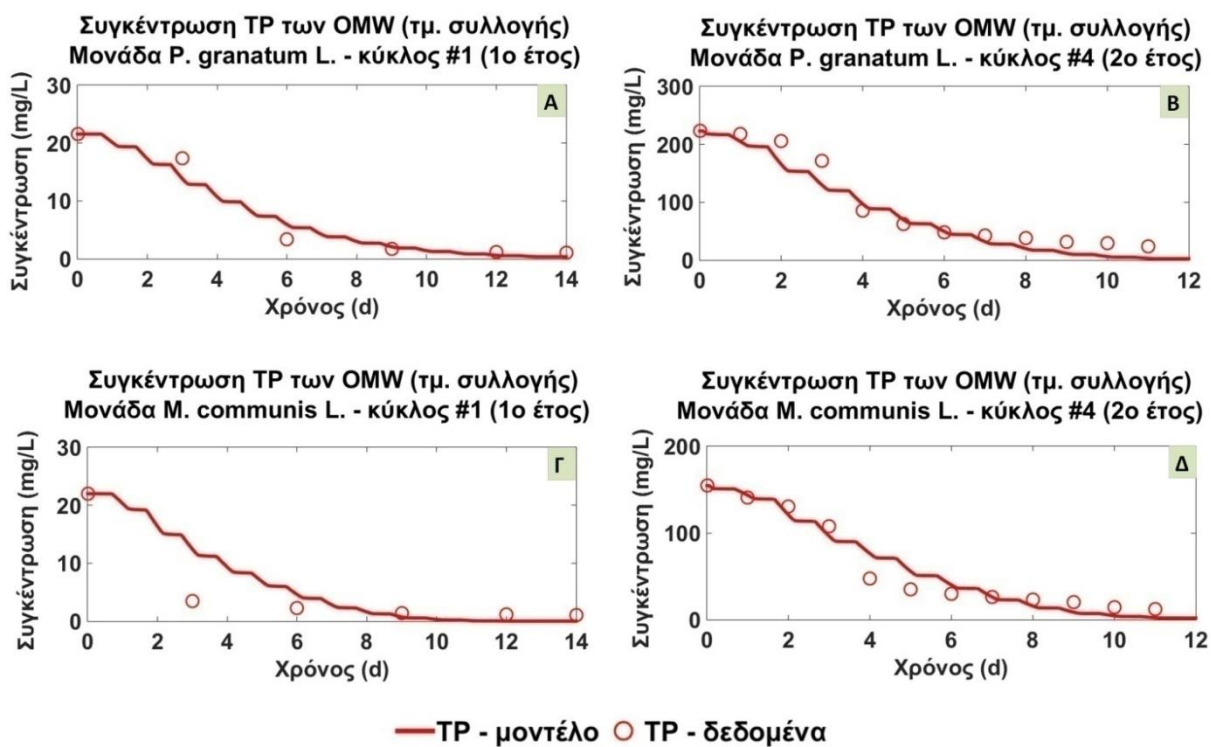


Διάγραμμα 35. Δυναμική της συγκέντρωσης COD, BOD₅ και TPh των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (Α-Δ) *P. granatum* και (Ε-Η) *M. communis* κατά τους πειρ. κύκλους #1 και #4 (1^ο και 2^ο έτος λειτουργίας αντίστοιχα).

Τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στη συγκέντρωση TN και TP των OMW έχουν γενικά πολύ καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες προβλέψεις του μοντέλου (διαγράμματα 36 και 37) κατά τη διάρκεια των δύο κύκλων (#1 και #4) και στις δύο πιλοτικές μονάδες.

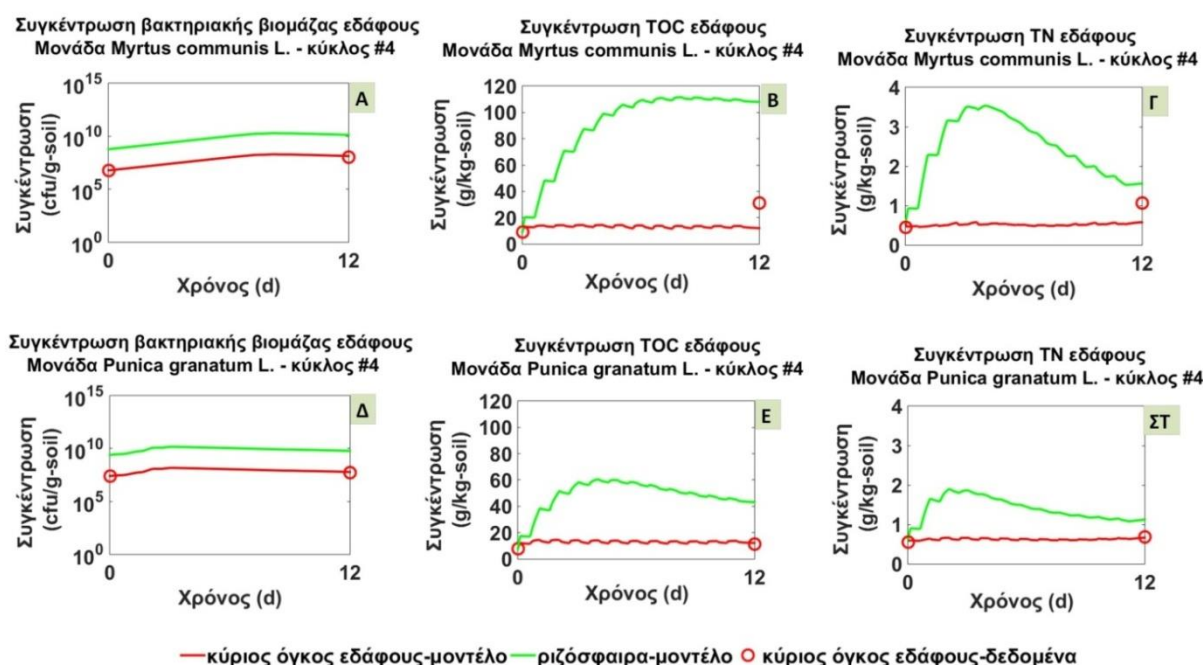


Διάγραμμα 36. Δυναμική της συγκέντρωσης TN των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (Α,Β) *P. granatum* και (Γ,Δ) *M. communis* κατά τους πειρ. κύκλους #1 και #4 (1^ο και 2^ο έτος λειτουργίας αντίστοιχα).



Διάγραμμα 37. Δυναμική της συγκέντρωσης TP των OMW στο τμήμα συλλογής του αποβλήτου της μονάδας με τα φυτά (Α,Β) *P. granatum* και (Γ,Δ) *M. communis* κατά τους πειρ. κύκλους #1 και #4 (1^ο και 2^ο έτος λειτουργίας αντίστοιχα).

Η προσομοίωση της δυναμικής της συγκεντρώσεως της βακτηριακής βιομάζας, του TOC και του TN στο έδαφος των πιλοτικών μονάδων κατά τον πειραματικό κύκλο #4 δίνεται στο διάγραμμα 38. Η συγκέντρωση της βακτηριακής βιομάζας (Διάγραμμα 38Α,Δ) αυξάνεται αρχικά λόγω του *priming effect* που προκαλείται από τον εμπλουτισμό της οργανικής ύλης του εδάφους κατόπιν εφαρμογής των OMW, όπως περιγράφεται από τους Kotsou et al. (2004). Η όμοια δυναμική ανάπτυξης που παρουσιάζουν οι βακτηριακοί πληθυσμοί του κύριου εδαφικού όγκου (κόκκινη γραμμή) και του εδάφους της ριζόσφαιρας (πράσινη γραμμή) οφείλεται στη θεώρηση ίδιας (α) κινητικής ανάπτυξης και (β) διαθεσιμότητας υποστρωμάτων για τους δύο πληθυσμούς.



Διάγραμμα 38. Δυναμική της συγκέντρωσης βακτηριακής βιομάζας, TOC και TN του εδάφους της μονάδας με τα φυτά (Α-Γ) *M. communis* και (Δ-ΣΤ) *P. granatum* κατά τον πειρ. κύκλο #4 (2^ο έτος λειτουργίας).

Παρότι, κατά την πρόβλεψη του μοντέλου, η ευκόλως αποδομούμενη οργανική ύλη του αποβλήτου επαρκώς διαθέσιμη έως το τέλος του κύκλου #4 (Διάγραμμα 38 Β,Ε), η συγκέντρωση βακτηριακής βιομάζας, ειδικά στη μονάδα με τα φυτά *P. granatum*, σύντομα μετά την έναρξη του κύκλου φθίνει (Διάγραμμα 38 Δ). Αυτό οφείλεται στην ταυτόχρονη κατανάλωση υποστρωμάτων από τον πληθυσμό των μυκήτων και στον περιορισμό της μικροβιακής ανάπτυξης από πολλαπλά υποστρώματα. Στο τέλος του κύκλου #4 υπάρχει ταύτιση της πρόβλεψης του μοντέλου και των δεδομένων της συγκέντρωσης της βακτηριακής βιομάζας και για τις δύο πιλοτικές μονάδες. Η πρόβλεψη της δυναμικής της συγκέντρωσης της μυκητιακής βιομάζας δίνεται αντίστοιχα στο Διάγραμμα Β3 του παραρτήματος Β.

Η συγκέντρωση TOC και TN του εδάφους (Διάγραμμα 38Β,Γ,Ε,ΣΤ), όπως αυτή προβλέπεται από το μοντέλο, αποκτά και διατηρεί κατά τον κύκλο #4 αρκετά υψηλές τιμές στο έδαφος της ριζόσφαιρας συγκριτικά με τον κύριο όγκο εδάφους και στις δύο μονάδες. Αυτό οφείλεται στο ότι το μοντέλο συμπεριλαμβάνει την ποσότητα των συγκεντρωμένων οργανικών συστατικών στα ριζικά τοιχώματα των φυτών στον υπολογισμό της συγκέντρωσης TOC και TN του εδάφους της ριζόσφαιρας. Ειδικά για την περίπτωση της μονάδας με τα φυτά *M. communis*, οι εν λόγω συγκεντρώσεις στο έδαφος της ριζόσφαιρας είναι δυσανάλογα υψηλές σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του εδάφους (Διάγραμμα 38Β,Γ). Αυτό οφείλεται κυρίως στη θεωρούμενη κατανομή των ριζών για τα φυτά *M. communis*, όπου το υψηλότερο ποσοστό της βιομάζας των ριζών (79%) θεωρήθηκε ότι αναπτύσσεται στο ανώτερο εδαφικό τμήμα.

Οι πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές της συγκέντρωσης των TOC και TN για τα 4 εδαφικά διαμερίσματα κάθε μονάδας δεν είναι γενικά στατιστικά σημαντικά διαφορετικές μεταξύ τους, όπως έχει αναφερθεί στο Α' μέρος της διατριβής (§4.3.). Επίσης, δεν υπάρχει βεβαιότητα ότι τα δείγματα εδάφους που ελήφθησαν δεν περιελάμβαναν τμήμα του εδάφους της ριζόσφαιρας. Επομένως, η πρόβλεψη του μοντέλου για τη δυναμική της συγκέντρωσης TOC και TN του εδάφους των μονάδων κρίνεται ικανοποιητική, ακόμα και στην περίπτωση της μονάδας με τα φυτά *M. communis*, όπου τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται εντός του εύρους των προβλεπόμενων συγκεντρώσεων για τον κύριο όγκο εδάφους και το έδαφος της ριζόσφαιρας (Διάγραμμα 38B,Γ).

6.1.2. Εκτίμηση των τιμών των παραμέτρων του μοντέλου

Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου που εκτιμήθηκαν μέσω της βαθμονόμησης και για τις δύο πιλοτικές μονάδες δίνονται στις στήλες 1 και 2 του πίνακα 20.

6.1.2.1. Κινητική της μικροβιακής ανάπτυξης

Οι εκτιμώμενες τιμές από τη βαθμονόμηση του μοντέλου για το μέγιστο ειδικό ρυθμό ανάπτυξης του πληθυσμού των βακτηρίων και των μυκήτων ($\mu_{max,b}$ και $\mu_{max,f}$) βρίσκονται εντός του εύρους 0.164-0.236 1/h. Εξαιρέση αποτελεί η παράμετρος $\mu_{max,b}$ για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis*, η οποία αποτιμήθηκε ως 0.027 1/h και εξετάζεται περαιτέρω στην ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου (§6.4). Αντίστοιχοι μέγιστοι ειδικοί ρυθμοί ανάπτυξης μικροοργανισμών, οι οποίοι αναφέρονται σε μελέτες κινητικής αποδόμησης OMW σε βιοαντιδραστήρες, είναι γενικά έως δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότεροι τόσο για βακτήρια (Tziotzios et al., 2008; Fezzani and Ben Cheikh, 2009; Vlyssides et al., 2009; Chiavola et al., 2014) όσο και για μύκητες (Garcia Garcia et al., 2000; Garrido Hoyos et al., 2002; Aggelis et al., 2003; Ahmadi et al., 2005; Vlyssides et al., 2009), ανεξαρτήτως του εφαρμοζόμενου κινητικού μοντέλου. Η απόκλιση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης μπορεί να αποδοθεί στη θεώρηση μοντέλου μικροβιακής ανάπτυξης με πολλαπλό περιορισμό υποστρωμάτων, η οποία συνεπάγεται εκτίμηση αυξημένων μέγιστων ειδικών ρυθμών ανάπτυξης.

Οι σταθερές ημι-κορεσμού για τη μικροβιακή ανάπτυξη επί των μη φαινολικών οργανικών υποστρωμάτων ($K_{S,R,NPh,b}$ και $K_{S,R,NPh,f}$) λαμβάνουν τιμές εντός του εύρους 32.26-101.19 mg/L, το οποίο είναι χαμηλότερο αλλά ωστόσο συγκρίσιμο με το αναφερόμενο αντίστοιχο εύρος τιμών (232-860 mg/L) από τους Chiavola et al. (2014), οι οποίοι ανέπτυξαν κινητικό μοντέλο Monod για την αερόβια αποδόμηση μη επεξεργασμένων OMW από ενεργό ιλύ. Πολύ υψηλότερες τιμές για τις αντίστοιχες σταθερές ημι-κορεσμού (στο εύρος 4 000-18 000 mg/L), έχουν εξίσου αναφερθεί για την κινητική ανάπτυξης κατά Monod των μυκήτων σε μη επεξεργασμένα OMW (Garcia Garcia et al., 2000; Ahmadi et al., 2005).

Οι σταθερές ημι-κορεσμού για τη μικροβιακή ανάπτυξη επί των χαμηλού MB πολυφαινολών ($K_{S,R,Ph,b}$ και $K_{S,R,Ph,f}$) έλαβαν τιμές στο εύρος 56.63-82.01 mg/L και οι σταθερές παρεμπόδισης $K_{Si,R,Ph,b}$ και $K_{Si,R,Ph,f}$ βρίσκονται αντίστοιχα στο εύρος 23.12-129.87 mg/L. Σημειώνεται ότι οι σταθερές παρεμπόδισης που εκτιμώνται από το μοντέλο είναι αξιοσημείωτα χαμηλές, το οποίο είναι ενδεικτικό της παρεμποδιστικής δράσης του φαινολικού οργανικού υποστρώματος. Ανάλογες τιμές των παραπάνω σταθερών έχουν επίσης αναφερθεί από τους Tziotzios et al. (2008), για την απομάκρυνση φαινόλης από βακτήρια του πολτού ελιάς, αναπτυσσόμενα κατά την κινητική Haldane σε κλειστή καλλιέργεια.

Πίνακας 20. Εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων του μοντέλου μέσω βαθμονόμησης.

Διεργασία	Παράμετρος	Μονάδα	Πιλοτική μονάδα	
			<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Πρόσληψη από τα φυτά	$TSCF_{R,NPh}$	-	1.00	1.00
	$TSCF_{LPh}$		0.95	1.00
	$TSCF_{in-N}$		7.02	11.80
	$TSCF_{org-N}$		0.67	0.29
	$TSCF_P$		0.02	2.83
Προσρόφηση στα ριζικά τοιχώματα των φυτών	$RCF_{S,NPh}$	*	207	270
	RCF_{HPh}		374	329
	RCF_{org-N}		49	61
	k_{ads}	1/h	19	57
Μικροβιακή ανάπτυξη***	$\mu_{max,b}$	1/h	0.216	0.027
	$\mu_{max,f}$		0.164	0.236
	$K_{S,R,NPh,b}$	mg/L	32.26	36.12
	$K_{S,R,NPh,f}$		101.19	34.60
	$K_{S,R,Ph,b}$		56.63	78.97
	$K_{S,R,Ph,f}$		82.01	75.31
	$K_{S,i,R,Ph,b}$		23.12	69.32
	$K_{S,i,R,Ph,f}$		129.87	106.28
	$K_{S,in-N,b}$		5.54	0.07
	$K_{S,in-N,f}$		0.01	33.67
	$K_{S,NO_3,b}$		0.49	0.55
	$K_{S,P,b}$		13.35	0.10
	$K_{S,P,f}$		22.61	0.60
Ενζυμική αποδόμηση***	n_h	-	1.90	1.79
	$k_{dec,S,NPh,b}$	**	10.75	18.04
	$k_{dec,S,NPh,f}$		72.73	25.57
	$k_{dec,HPh,b}$		1.02	2.11
	$k_{dec,HPh,f}$		12.56	18.25
	k_{amm}		65.80	203.21
Κατακρήμνιση του φωσφόρου	k_{prec}	1/h	0.377	0.595

*(mg-υποστρώματος/ kg-ριζικού τοιχώματος)/(mg/L),** mg-υποστρώματος/g-βιομάζας/h,*** οι δείκτες *b* και *f* αναφέρονται αντίστοιχα στη βακτηριακή και μυκητιακή βιομάζα

6.1.2.2. Κινητική της ενζυμικής αποδόμησης των οργανικών συστατικών

Οι ειδικοί ρυθμοί $k_{dec,S,NPh}$ για την ενζυμική αποδόμηση της μη φαινολικής SBOM βρέθηκαν εντός του εύρους 10.75-72.73 mg-υποστρώματος/g-βιομάζας/h, τόσο για τον πληθυσμό των βακτηρίων όσο και των μυκήτων και στις δύο πιλοτικές μονάδες. Οι ρυθμοί για την αποδόμηση των υψηλού MB πολυφαινολών, $k_{dec,HPh}$, βρέθηκαν εντός του εύρους 1.02-18.25 mg-υποστρώματος/g-βιομάζας/h. Οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την αποδόμηση οργανικών κατά την κομποστοποίηση OMW (Vasiliadou et al., 2015), αστικών οργανικών αποβλήτων (Zhang et al., 2012) και ειδικών οργανικών ρυπαντών όπως τα PAH, οι επιφανειοδραστικές ουσίες και τα ζιζανιοκτόνα (Geng et al., 2015) είναι μικρότερες περισσότερο από 3 τάξεις μεγέθους από τις εκτιμώμενες τιμές στην παρούσα μελέτη. Ωστόσο, στις μελέτες που

αναφέρθηκαν, η διεργασία της αποδόμησης θεωρείται γενικά ότι ακολουθεί κινητικής 1^{ης} τάξης. Επομένως, οι υψηλές τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων στην παρούσα μελέτη πιθανόν αντισταθμίζουν την επίδραση του περιορισμού επιφάνειας που θεωρήθηκε για την ενζυμική αποδόμηση.

6.1.2.3. Κινητική των διεργασιών φυτοαποκατάστασης

Η εκτιμώμενη τιμή του συντελεστή $TSCF$ για τα μη φαινολικά οργανικά συστατικά, $TSCF_{R,NPh}$, ισούται με τη μονάδα και για τις δύο πιλοτικές μονάδες, το οποίο οφείλεται στον θεωρητικό περιορισμό για τη μέγιστη δυνατή τιμή του παράγοντα $TSCF$ στην περίπτωση παθητικής πρόσληψης ουσιών. Πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές του συντελεστή $TSCF$ μεγαλύτερες της μονάδας έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Dettenmaier et al., 2009), παρότι δε θεωρούνται ως δεδομένα υψηλής στατιστικής σημαντικότητας (Doucette et al., 2018). Οι εκτιμώμενες τιμές του συντελεστή $TSCF$ για τις χαμηλού MB φαινόλες είναι επίσης υψηλές (μεγαλύτερες από 0.95), ενώ για το οργανικό άζωτο (org-N) βρίσκονται στο εύρος 0.29-0.67, υποδεικνύοντας ότι τα αντίστοιχα συστατικά προσλαμβάνονται δυσκολότερα από τα φυτά. Οι τιμές του συντελεστή $TSCF$ αναμένεται φυσιολογικά να διαφέρουν για τα δύο είδη φυτών, εφόσον η αποδοτικότητα πρόσληψης αναφέρεται ότι εξαρτάται από το είδος των φυτών, την ηλικία και την υγεία τους μεταξύ άλλων (Kamath et al., 2004; Doucette et al., 2018). Επιπλέον, η τιμή του συντελεστή $TSCF$ για συγκεκριμένη ομάδα συστατικών και για το ίδιο φυτό αναμένεται να διαφέρει μεταξύ των δυο πειραματικών ετών, παρότι αυτό δεν προβλέπεται από το μοντέλο.

Σημειώνεται ότι τα OMW αποτελούν μείγμα πολλών οργανικών ουσιών και ο συντελεστής $TSCF$ αναφέρεται στην περίπτωση της παρούσας μελέτης σε μια κλάση συστατικών και όχι σε μια μεμονωμένη χημική ουσία. Επομένως, οι τιμές του συντελεστή $TSCF$ που προκύπτουν από τη βαθμονόμηση του μοντέλου δε μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τις αντίστοιχες τιμές συντελεστών $TSCF$ διαφόρων χημικών οργανικών ουσιών όπως αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Dettenmaier et al., 2009). Εκτός αυτού, ακόμα και για συγκεκριμένες χημικές ουσίες, παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στις τιμές του συντελεστή $TSCF$ που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, το οποίο αποδίδεται στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες και λειτουργικές παραμέτρους (Lamshoeft et al., 2018).

Οι εκτιμώμενες τιμές του συντελεστή $TSCF$ για τα κλάσματα in-N και P βρίσκονται στο εύρος 2.83-11.8. Εξαιρέση αποτελεί η πολύ χαμηλή τιμή του $TSCF_P$ (0.02) για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum*, η οποία μελετάται κατά την ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου (§6.4). Η τιμή του συντελεστή $TSCF$ δύναται να είναι μεγαλύτερη της μονάδας για θρεπτικά συστατικά όπως το άζωτο και ο φώσφορος, εφόσον τα τελευταία αναφέρεται ότι προσλαμβάνονται ενεργώς από τα φυτά (Shone and Wood, 1974). Παρόλα αυτά, σχετικές τιμές του συντελεστή $TSCF$ για ανόργανα συστατικά δεν είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία.

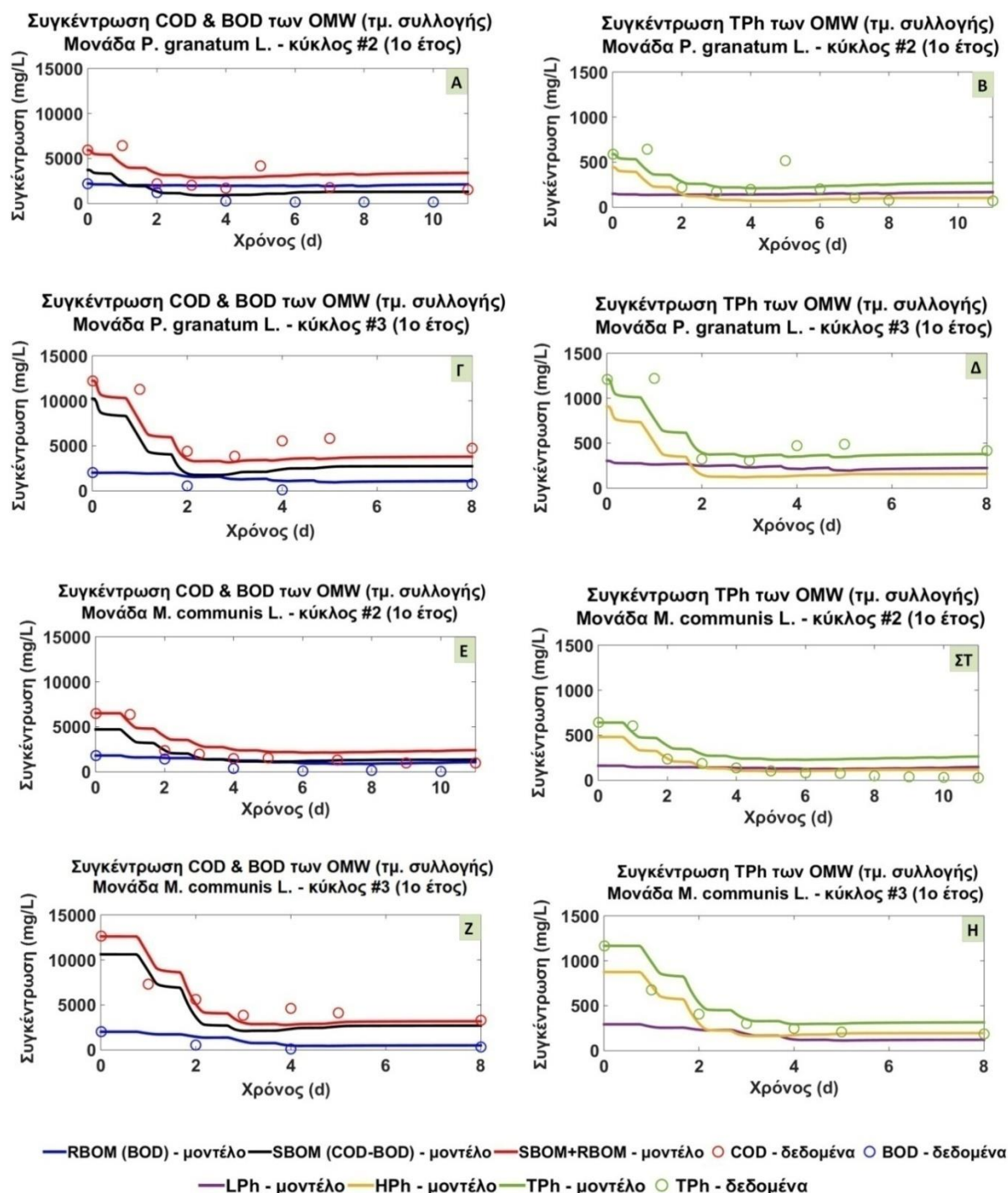
Οι εκτιμώμενες τιμές του συντελεστή RCF για τα δύσκολα αποδομούμενα οργανικά συστατικά (non-phenolic SBOM, TPh και org-N) βρίσκονται εντός του εύρους των αναφερόμενων τιμών της σχετικής βιβλιογραφίας (Li et al., 2019). Οι Namiki et al., (2018) σχολιάζουν τη διαφορετική ικανότητα μεταξύ των φυτικών ειδών για πρόσληψη χημικών από το έδαφος στις ρίζες τους και αναφέρουν τιμές του συντελεστή RCF για οργανικά συστατικά οι οποίες κυμαίνονται εντός μεγάλου εύρους (10^{-1} - 10^6).

6.2. Επικύρωση του μοντέλου

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 39, το μοντέλο προβλέπει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα της συγκέντρωσης COD (Διάγραμμα 39Γ,Ζ) και TPh (Διάγραμμα 39Δ,Η) κατά τον πειραματικό κύκλο #3 και στις δύο πιλοτικές μονάδες με μέσο NRMSE ίσο με 26% και 30% για το COD και TPh αντίστοιχα.

Κατά τον κύκλο #2, υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ της πρόβλεψης του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων τόσο για τη συγκέντρωση COD (Διάγραμμα 39 Α,Ε) όσο και για τη συγκέντρωση TPh (Διάγραμμα 39Β,ΣΤ), το οποίο ισχύει ωστόσο μόνο για τις πρώτες 6 ημέρες του

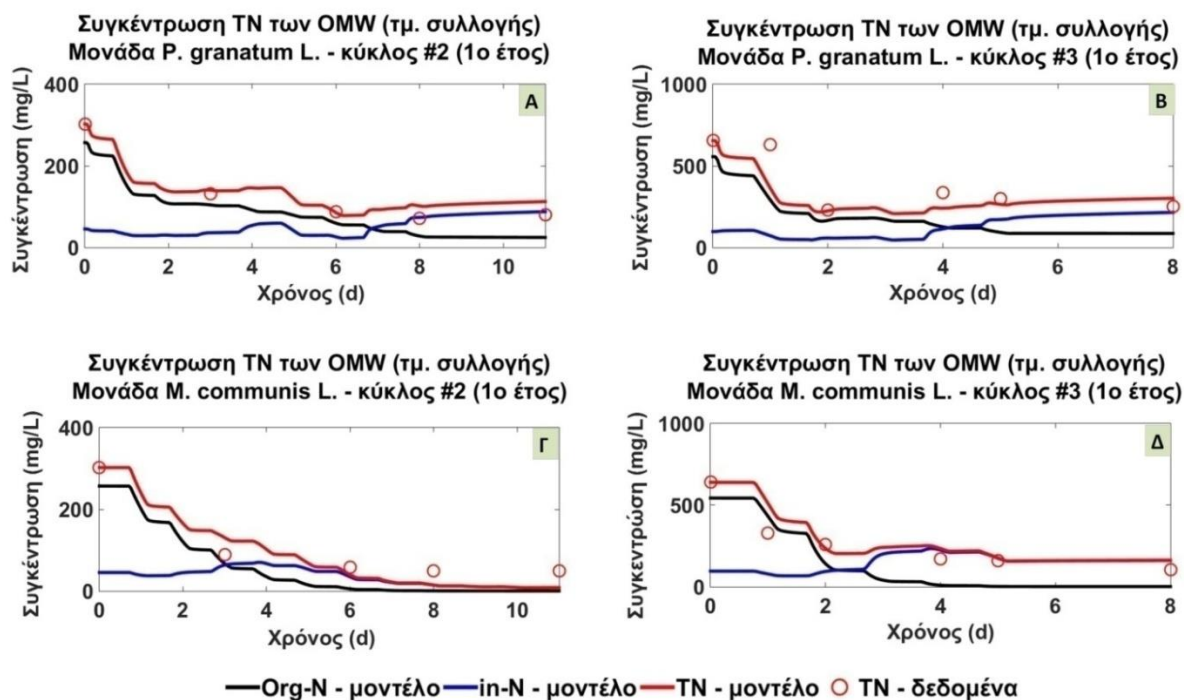
κύκλου. Μετά την 6^η ημέρα υπάρχει μια θετική απόκλιση στην πρόβλεψη του μοντέλου και για τις δύο μονάδες.



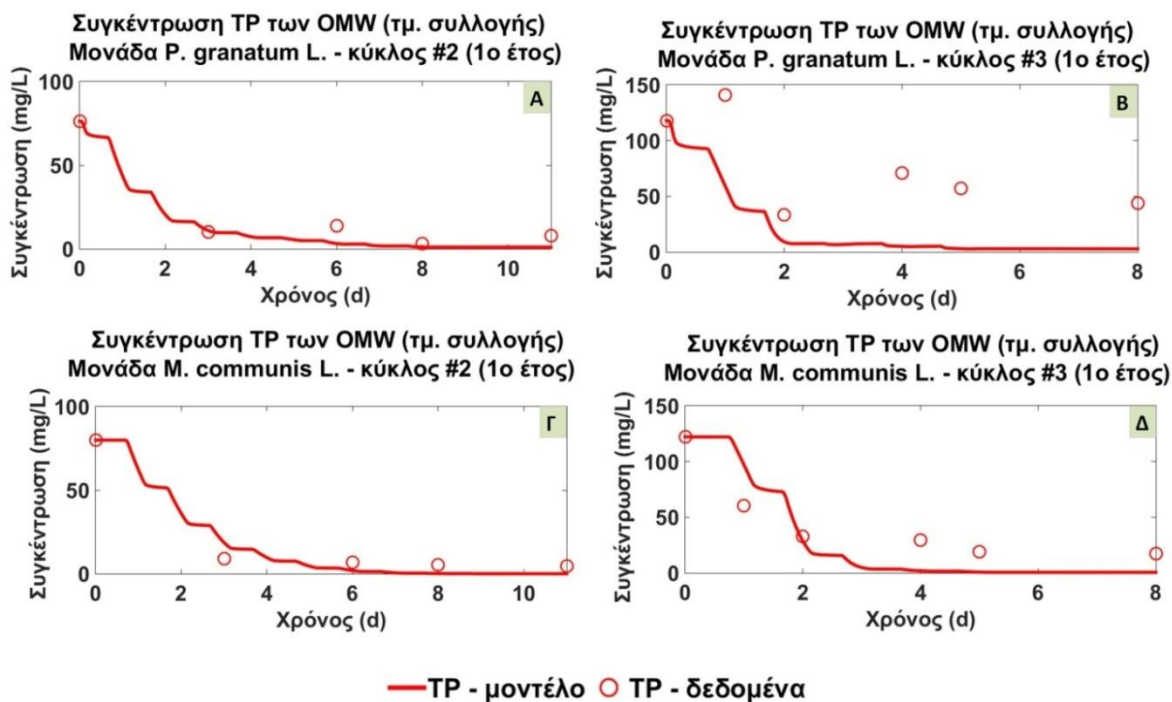
Διάγραμμα 39. Δυναμική της συγκέντρωσης COD, BOD₅ και TPH των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (Α-Δ) *P. granatum* και (Ε-Η) *M. communis* κατά τους πειρ. κύκλους #2 και #3 (1^ο έτος λειτουργίας).

Τα δεδομένα της συγκέντρωσης TN (Διάγραμμα 40) και TP (Διάγραμμα 41) παρόλα αυτά προβλέπονται με ακρίβεια από το μοντέλο σε όλες τις χρονικές στιγμές των κύκλων #2 και #3 και στις δύο πιλοτικές μονάδες. Εξάιρεση αποτελεί η πρόβλεψη της συγκέντρωσης TP κατά τον κύκλο

#3, όπου τα δεδομένα εμφανίζουν υψηλή διακύμανση η οποία δε μπορεί να προσομοιωθεί απο το μοντέλο (Διάγραμμα 41B,Δ).

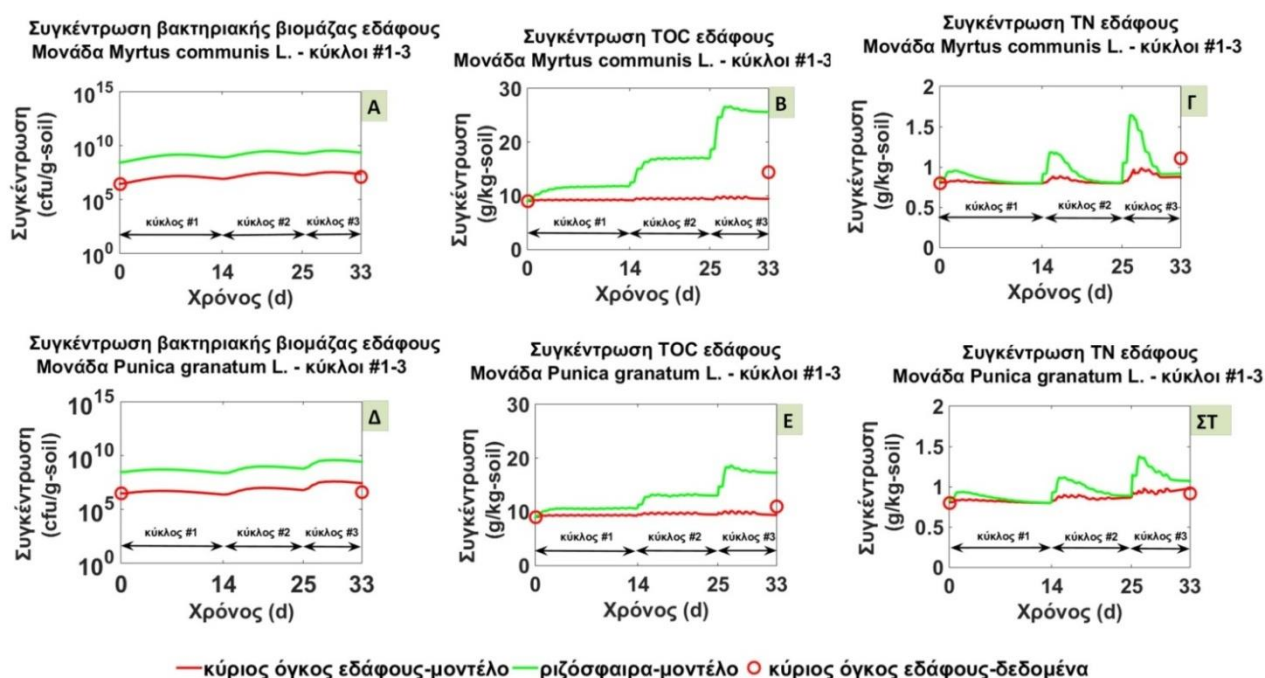


Διάγραμμα 40. Δυναμική της συγκέντρωσης TN των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (A,B) *P. granatum* και (Γ,Δ) *M. communis* κατά τους πειρ. κύκλους #2 και #3 (1ο έτος λειτουργίας).



Διάγραμμα 41. Δυναμική της συγκέντρωσης TP των OMW στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά (A,B) *P. granatum* και (Γ,Δ) *M. communis* κατά τους πειρ. κύκλους #2 και #3 (1ο έτος λειτουργίας).

Η συγκέντρωση βακτηριακής βιομάζας, TOC και TN του εδάφους των πιλοτικών μονάδων για τη συνολική πειραματική περίοδο του 1^{ου} έτους (κύκλοι #1-#3) δίνεται στο διάγραμμα 42. Κατά την έναρξη κάθε πειραματικού κύκλου (χρονικές στιγμές t=0 d, t=15 d και t=27 d), παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης και για τις τρεις παραμέτρους καθώς εφαρμόζεται φρέσκο απόβλητο στο έδαφος της κάθε μονάδας. Ο ρυθμός αύξησης της βακτηριακής συγκέντρωσης είναι ανάλογος του οργανικού φορτίου του αποβλήτου που εφαρμόζεται, όπως αναφέρεται επίσης από τους Magdich et al., (2013) και Mekki et al. (2018). Η πρόβλεψη του μοντέλου κρίνεται ικανοποιητική εφόσον τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται εντός των προβλεπόμενων τιμών συγκέντρωσης στο έδαφος της ριζόσφαιρας και τον κύριο όγκο του εδάφους. Εξάιρεση αποτελεί η πρόβλεψη της συγκέντρωσης TN στο τέλος του πειραματικού έτους για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis*, η οποία ωστόσο έχει σχετικά χαμηλό NRMSE (21%).



Διάγραμμα 42. Δυναμική της συγκέντρωσης βακτηριακής βιομάζας, TOC και TN του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά (Α-Γ) *M. communis* και (Δ-ΣΤ) *P. granatum* κατά τους πειρ. κύκλους #1 - #3 (1^ο έτος λειτουργίας).

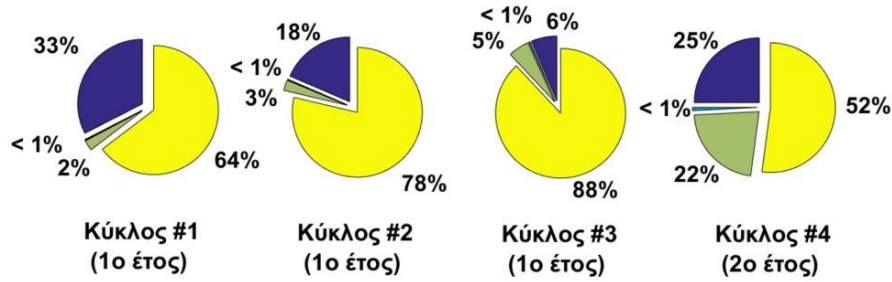
6.3. Συμβολή των διεργασιών φυτοαποκατάστασης στην απομάκρυνση των οργανικών συστατικών των OMW

Η απομάκρυνση των οργανικών συστατικών των OMW από το σύστημα των πιλοτικών μονάδων θεωρήθηκε στο μοντέλο ότι γίνεται μέσω των εξής διεργασιών: (α) πρόσληψη στο εσωτερικό των φυτών μέσω του ρεύματος εξατμισοδιαπνοής, (β) πρόσληψη από τη μικροβιακή βιομάζα της ριζόσφαιρας και του κύριου όγκου εδάφους για την ανάπτυξη και συντήρηση της. Η μάζα των οργανικών συστατικών που παραμένει στο σύστημα κατανέμεται μεταξύ των εξής φάσεων: (α) προσροφημένη στο έδαφος, (β) διαλυμένη στο εδαφικό διάλυμα, (γ) προσροφημένη στα τοιχώματα των ριζών των φυτών και (δ) διαλυμένη στο αποθηκευμένο απόβλητο στο τμήμα συλλογής της μονάδας.

Στο διάγραμμα 43 δίνεται η ποσοστιαία συμμετοχή των θεωρούμενων διεργασιών στην απομάκρυνση των οργανικών συστατικών του αποβλήτου (σε όρους COD και TPh), για κάθε πειραματικό κύκλο στις δύο πιλοτικές μονάδες. Όπως φαίνεται, η κύρια διεργασία απομάκρυνσης των οργανικών και στις δύο μονάδες κατά τον πειραματικό κύκλο #1 είναι η πρόσληψη από τα φυτά μέσω της εξατμισοδιαπνοής τους (απομάκρυνση 26-33% COD και 18-22% TPh). Κατά τους επόμενους κύκλους (#2 και #3), η πρόσληψη μέσω της εξατμισοδιαπνοής συνεισφέρει κατά μειωμένο ποσοστό στην απομάκρυνση των οργανικών, ενώ αντίστοιχα η κατανάλωση από τη μικροβιακή βιομάζα της ριζόσφαιρας (στο πλαίσιο της ριζοαποδόμησης) αυξάνει σταδιακά τη συμβολή της σε 5-8% για το COD και 4-10% για τις TPh (κύκλος #3), λόγω υψηλότερης συγκέντρωσης οργανικού υλικού και θρεπτικών στο επεξεργαζόμενο απόβλητο, η οποία ενισχύει τη μικροβιακή ανάπτυξη. Στον κύκλο #3, η εξατμισοδιαπνοή των φυτών και η μικροβιακή ανάπτυξη στη ριζόσφαιρα συνεισφέρουν κατά ίσο ποσοστό στην απομάκρυνση των οργανικών και συνολικά κατά 11-13% για την απομάκρυνση COD και 12-18% για την απομάκρυνση TPh. Η εξατμισοδιαπνοή των φυτών είναι η κύρια διεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών του αποβλήτου κατά τον κύκλο #4, με ποσοστό 25-29% για το COD και 12-15% για το TPh, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στον υψηλό ρυθμό εξατμισοδιαπνοής των φυτών κατά το 2^ο πειραματικό έτος.

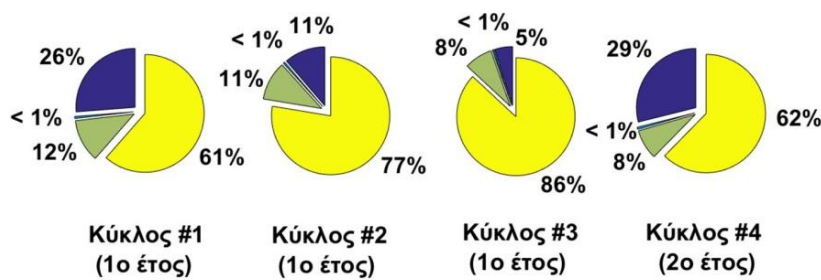
**Ποσοστιαία συμμετοχή διεργασιών απομάκρυνσης COD
Μονάδα Punica granatum L. unit**

A



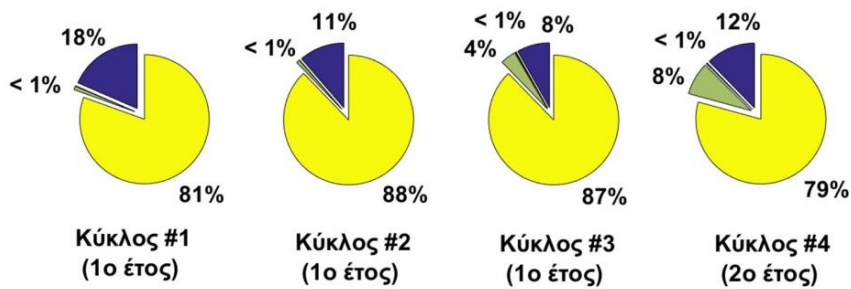
**Ποσοστιαία συμμετοχή διεργασιών απομάκρυνσης COD
Μονάδα Myrtus communis L.**

B



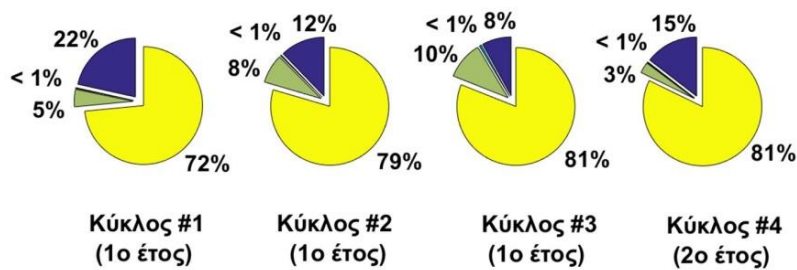
**Ποσοστιαία συμμετοχή διεργασιών απομάκρυνσης TPh
Μονάδα Punica granatum L. unit**

Γ



**Ποσοστιαία συμμετοχή διεργασιών απομάκρυνσης TPh
Μονάδα Myrtus communis L.**

Δ



■ Εξατμισοδιαπνοή φυτών
 ■ Ανάπτυξη μικροοργ. εδάφους
 ■ Ανάπτυξη μικροοργ. ριζόσφαιρας
 ■ Μάζα μη απομακρυνθείσα

Διάγραμμα 43. Ποσοστιαία συμβολή των θεωρούμενων διεργασιών του μοντέλου στην απομάκρυνση (Α,Β) COD και (Γ,Δ) TPh στις δύο πιλοτικές μονάδες για κάθε πειρ. κύκλο.

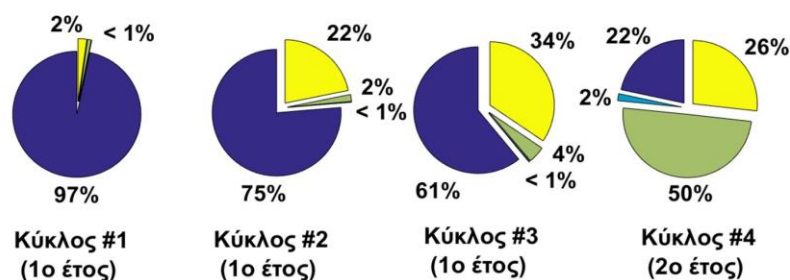
Το TN απομακρύνεται σε όλους τους κύκλους του 1^{ου} έτους κυρίως μέσω της πρόσληψης από τα φυτά και μάλιστα περισσότερο από 79% και 61% (Διάγραμμα 44) για τις μονάδες με τα φυτά *M. communis* και *P. granatum* αντιστοίχως. Υπολογιστικά, αυτή η εκτίμηση συμφωνεί με την ενεργό πρόσληψη του αζώτου από τα φυτά, η οποία υποδεικνύεται από τις εκτιμώμενες τιμές του αντιστοίχου συντελεστή *TSCF*, οι οποίες είναι μεγαλύτερες από τη μονάδα (Πίνακας 20). Παρόλα αυτά, στον κύκλο #4, η κατανάλωση από τη μικροβιακή βιομάζα της ριζόσφαιρας συνεισφέρει επίσης σημαντικά στην απομάκρυνση του TN, ήτοι κατά 50% και 20% στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντιστοίχως. Σημειώνεται ότι η διεργασία της απονιτροποίησης έχει παραληφθεί στο μοντέλο για λόγους απλοποίησης, εφόσον έχει υπολογιστεί ότι συνεισφέρει λιγότερο από 1% στην απομάκρυνση του αζώτου.

Όσον αφορά στην απομάκρυνση του TP, οι δύο πιλοτικές μονάδες διαφέρουν ως προς την κύρια διεργασία απομάκρυνσης, ήτοι στη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* ο φώσφορος κυρίως καθιζάνει σε όλους τους κύκλους (>86% στους κύκλους του 1^{ου} πειραματικού έτους και 61% στον κύκλο #4), ενώ στη μονάδα με τα φυτά *M. communis* προσλαμβάνεται από τα φυτά εξίσου σε μεγάλο ποσοστό (27-40% κατά τους κύκλους του 1^{ου} έτους και 45% στον κύκλο #4). Η εκτίμηση αυτή αποδίδεται υπολογιστικά στη μεγάλη διαφορά μεταξύ των εκτιμώμενων τιμών του συντελεστή *TSCF_p* για στις δύο μονάδες (0.02 και 2.83 για τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντίστοιχα), καθώς οι ειδικοί ρυθμοί κατακρήμνισης του TP, *k_{prec}*, για τις δύο μονάδες δε διαφέρουν σημαντικά.

Γενικά, η συμβολή της ανάπτυξης της μικροβιακής βιομάζας του κυρίου εδαφικού όγκου στην απομάκρυνση των μελετούμενων συστατικών του αποβλήτου είναι ελάχιστη (μικρότερη από 2%) σε κάθε κύκλο και κάθε μονάδα και πιο συγκεκριμένα δεν υπερβαίνει σε ποσοστό το 9% των συνολικά απομακρυνόμενων οργανικών σε οποιαδήποτε περίπτωση. Αυτή η παρατήρηση υποδεικνύει ότι οι διεργασίες φυτοαποκατάστασης (πρόσληψη από τα φυτά και κατανάλωση κατά την ανάπτυξη της μικροβιακής βιομάζας της ριζόσφαιρας) συνεισφέρουν σε κάθε περίπτωση περισσότερο από 91% στην απομάκρυνση των οργανικών του αποβλήτου στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης. Σημειώνεται επιπλέον, ότι δε δύναται να γίνει σύγκριση των ποσοστών απομάκρυνσης μεταξύ πειραματικών κύκλων, καθώς σε κάθε κύκλο γίνεται επεξεργασία αποβλήτου με διαφορετικό οργανικό φορτίο. Επίσης, σημειώνεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης οργανικών (COD και TPh), όπως προκύπτει από το μοντέλο, είναι σε κάθε περίπτωση σημαντικά μικρότερο από το αντίστοιχο θεωρητικά υπολογιζόμενο ποσοστό που δίνεται στην ενότητα §4.4.2.3.1. της παρούσας διατριβής, καθώς το μοντέλο θεωρεί επιπλέον προσρόφηση μέρους των οργανικών στα ριζικά τοιχώματα των φυτών.

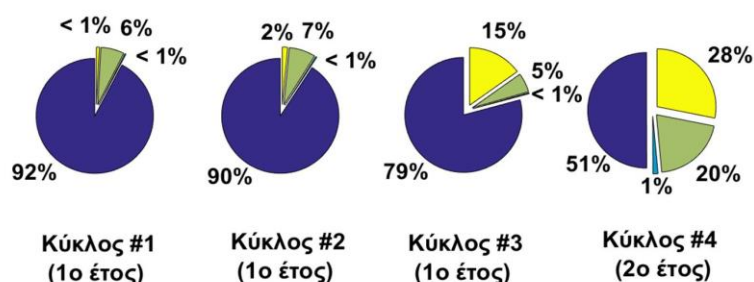
**Ποσοστιαία συμμετοχή διεργασιών απομάκρυνσης TN
Μονάδα Punica granatum L. unit**

A



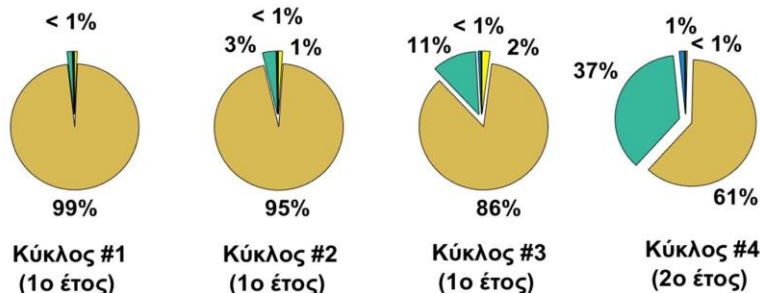
**Ποσοστιαία συμμετοχή διεργασιών απομάκρυνσης TN
Μονάδα Myrtus communis L.**

B



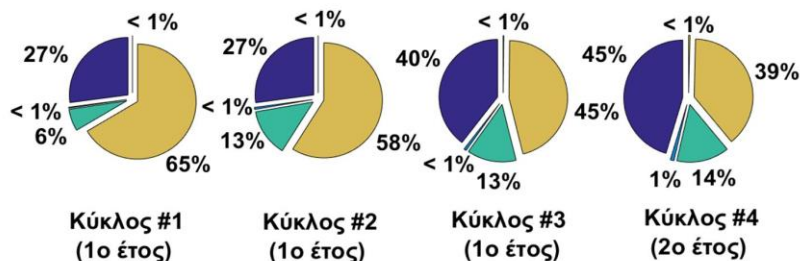
**Ποσοστιαία συμμετοχή διεργασιών απομάκρυνσης TP
Μονάδα Punica granatum L. unit**

Γ



**Ποσοστιαία συμμετοχή διεργασιών απομάκρυνσης TP
στη μονάδα Myrtus communis L. unit**

Δ



■ Εξατμισοδιαπνοή φυτών ■ Ανάπτυξη μικροοργ. εδάφους ■ Ανάπτυξη μικροοργ. ριζόσφαιρας
■ Κατακρήμνιση ■ Μάζα μη απομακρυνθείσα

Διάγραμμα 44. Ποσοστιαία συμβολή των θεωρούμενων διεργασιών του μοντέλου στην απομάκρυνση (A,B) TN και (Γ,Δ) TP στις δύο πιλοτικές μονάδες για κάθε περ. κύκλο.

6.4. Ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου

Η ανάλυση της ευαισθησίας του μοντέλου στις εκτιμώμενες παραμέτρους έγινε βάσει της διαδικασίας που ακολουθείται από τους Zhang et al., (2012). Συγκεκριμένα, κάθε παράμετρος αυξήθηκε ανεξάρτητα κατά 5% από την εκτιμώμενη τιμή της βάσει της βαθμονόμησης του μοντέλου. Ο συντελεστής ευαισθησίας σ κάθε παραμέτρου δίνεται από την εξίσωση (52):

$$\sigma(P) = \frac{1}{N_{cycles}} \sum_{cycle=1}^{N_{cycles}} \frac{1}{N_{sv}} \sum_{SV=1}^{N_{sv}} \frac{1}{N_f} \sum_0^{N_f} \left| \frac{SV(P_0+5\%,t)-SV(P_0,t)}{SV(P_0)} \right| t = 0, 1, 2, \dots, N_f \quad (52)$$

Όπου

N_{cycles} : το πλήθος πειραματικών κύκλων που θεωρήθηκαν για την ανάλυση ευαισθησίας (4),

N_{sv} : το πλήθος μεταβλητών κατάστασης που θεωρήθηκαν στην ανάλυση ευαισθησίας,

$SV(P_0, t)$: η τιμή της μεταβλητής κατάστασης SV τη χρονική στιγμή t οπότε η παράμετρος P έχει την θεωρούμενη τιμή βάσει της βαθμονόμησης του μοντέλου P_0 ,

$SV(P_0 + 5\%, t)$: η τιμή της μεταβλητής κατάστασης SV τη χρονική στιγμή t οπότε η παράμετρος P έχει τιμή ίση με P_0 αυξημένη κατά 5%,

$\overline{SV(P_0)}$: η μέση τιμή της μεταβλητής κατάστασης SV για όλες τις χρονικές στιγμές στις οποίες θεωρείται.

Οι συντελεστές ευαισθησίας όλων των εκτιμώμενων παραμέτρων του μοντέλου δίνονται στον πίνακα 21 και για τις δύο μονάδες.

Οι παράμετροι με συντελεστή ευαισθησίας $\sigma > 0.01$ εξετάστηκαν περαιτέρω για την επίδραση τους στην απόδοση του συστήματος όσον αφορά στην απομάκρυνση COD και TPh κατά τον κύκλο #4 (επεξεργασία αποβλήτου με υψηλό COD). Σε αυτό το πλαίσιο, κάθε παράμετρος μεταβλήθηκε κατά συγκεκριμένο ποσοστό από την αρχική εκτιμώμενη τιμή της και η κανονικοποιημένη ποσοστιαία μεταβολή στην απομάκρυνση του COD και των TPh μέσω κάθε διεργασίας εκτιμήθηκε ξεχωριστά και για τις δύο μονάδες. Επιπλέον, στην ανάλυση αυτή συμπεριελήφθησαν σταθερές του μοντέλου (model inputs) σχετιζόμενες με τα χαρακτηριστικά των φυτών και του αποβλήτου. Όπως φαίνεται στον πίνακα 22, οι παράμετροι που προκαλούν τη μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή στην απομάκρυνση του COD και TPh σχετίζονται με τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών (TN και TP) και τους μέγιστους ειδικούς ρυθμούς ανάπτυξης της μικροβιακής βιομάζας. Μεταξύ αυτών των παραμέτρων, οι k_{prec} και $\mu_{max,f}$ έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στην απομάκρυνση του COD και των TPh για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* αντιστοίχως. Παρόλα αυτά, αύξηση κατά 20% των παραμέτρων αυτών, συνεπάγεται αντίστοιχη αύξηση στην απομάκρυνση του COD και TPh η οποία δεν υπερβαίνει το 8% και 25% αντιστοίχως για τις δύο πιλοτικές μονάδες, το οποίο και στις δύο περιπτώσεις αντιστοιχεί σε λιγότερο από 1.5% επιπρόσθετη απόλυτη απομάκρυνση.

Πίνακας 21. Τιμές του συντελεστή ευαισθησίας σ των εκτιμώμενων παραμέτρων του μοντέλου για τις δύο μονάδες.

Διεργασία	Παράμετρος	Πιλοτική μονάδα	
		<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Πρόσληψη από τα φυτά	$TSCF_{R,NPh}$	0.0067	0.0063
	$TSCF_{LP_h}$	0.0037	0.0019
	$TSCF_{in-N}$	0.0127	0.0139
	$TSCF_{org-N}$	0.0028	0.0008
	$TSCF_p$	0.0002	0.0090
Προσρόφηση στα ριζικά τοιχώματα των φυτών	$RCF_{S,NPh}$	0.0036	0.0030
	RCF_{HPh}	0.0031	0.0027
	RCF_{org-N}	0.0142	0.0085
	k_{ads}	0.0001	0.0001
Μικροβιακή ανάπτυξη	$\mu_{max,b}$	0.0165	0.0392
	$\mu_{max,f}$	0.0445	0.0247
	$K_{S,R,NPh,b}$	0.0038	0.0043
	$K_{S,R,NPh,f}$	0.0044	0.0032
	$K_{S,R,Ph,b}$	0.0005	0.0006
	$K_{S,R,Ph,f}$	0.0004	0.0006
	$K_{S,i,R,Ph,b}$	0.0004	0.0002
	$K_{S,i,R,Ph,f}$	0.0004	0.0001
	$K_{S,in-N,b}$	0.0170	0.0005
	$K_{S,in-N,f}$	0.0004	0.0183
	$K_{S,NO_3,b}$	0.0001	0.0001
	$K_{S,P,b}$	0.0299	0.0076
	$K_{S,P,f}$	0.0327	0.0121
	n_h	0.0000	0.0000
Ενζυμική αποδόμηση	$k_{dec,S,NPh,b}$	0.0016	0.0021
	$k_{dec,S,NPh,f}$	0.0024	0.0032
	$k_{dec,HPh,b}$	0.0011	0.0003
	$k_{dec,HPh,f}$	0.0003	0.0019
	k_{amm}	0.0216	0.0078
Κατακρήμνιση φωσφόρου	k_{prec}	0.0587	0.0377

*(mg-υποστρώματος/kg-ριζικού-τοιχώματος)/(mg/L), **mg-υποστρώματος/g-βιομάζας h

***οι δείκτες b και f αναφέρονται αντίστοιχα στη βακτηριακή και μυκητιακή βιομάζα

Μεταξύ των παραμέτρων που σχετίζονται με τη σύσταση των OMW, ο λόγος της συγκέντρωσης των υψηλού MB πολυφαινολών προς αυτή των ολικών φαινολών $\left(\frac{C_{HPH}}{C_{HPH}+C_{LPH}}\right)_0$ επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση των TPh τόσο μέσω της μικροβιακής ανάπτυξης όσο και μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών. Αυτό είναι αναμενόμενο, λόγω της μεταβολής της διαθεσιμότητας των χαμηλού MB πολυφαινολών για τις προηγούμενες διεργασίες. Συγκεκριμένα, αύξηση κατά 20% στη συγκέντρωση των υψηλού MB πολυφαινολών οδηγεί σε μείωση της απομάκρυνσης των TPh έως 57% μέσω της πρόσληψης των φυτών και 47% μέσω της πρόσληψης από τη μικροβιακή βιομάζα της ριζόσφαιρας.

Εκτός των παραπάνω, σημαντική μεταβολή προκαλείται επίσης στην απομάκρυνση των οργανικών και από τη μεταβολή της παραμέτρου m_{tissue} (η οποία αφορά στη μάζα του ριζικού συστήματος των φυτών), το οποίο είναι υπολογιστικά αναμενόμενο λόγω της μεταβολής που προκαλείται στην συγκέντρωση των οργανικών συστατικών στις ρίζες των φυτών. Συγκεκριμένα, αύξηση κατά 20% της παραμέτρου m_{tissue} οδηγεί σε 9% και 14.5% αντιστοίχως μείωση στην απομάκρυνση COD και TPh, για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis*.

Όσον αφορά δε στις κινητικές παραμέτρους, οι οποίες έχουν εκτιμώμενες τιμές πολύ διαφορετικές για τα δύο φυτά (Πίνακας 20), η ανάλυση ευαισθησίας έδειξε ότι το μοντέλο είναι περισσότερο ευαίσθητο στις μεταβολές των παραμέτρων $\mu_{max,b}$, $TSCF_P$, και $k_{S_{in-N,f}}$ για τη μονάδα με τα φυτά *M. communis* και στις παραμέτρους $k_{S_{P,f}}$ και $K_{S_{in-N,b}}$ για τη μονάδα με τα φυτά *P. granatum*. Συνεπώς, οι εκτιμώμενες τιμές των προηγούμενων παραμέτρων για τις αντίστοιχες πιλοτικές μονάδες θεωρούνται αξιόπιστες.

Γενικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας του μοντέλου, η απόδοση του συστήματος αναμένεται να βελτιωθεί στην περίπτωση προσθήκης επιπλέον θρεπτικών N και P στο έδαφος με αντίστοιχη ενίσχυση της ανάπτυξης του μυκητιακού πληθυσμού. Όσον αφορά την απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση των TPh, αυτή αναμένεται να αυξηθεί στην περίπτωση επεξεργασίας αποβλήτου με χαμηλή περιεκτικότητα υψηλού MB πολυφαινολών.

Πίνακας 22. Κανονικοποιημένη ποσοστιαία μεταβολή της απομάκρυνσης COD και TPh λόγω μεταβολής των ευαίσθητων παραμέτρων και αρχικών τιμών του μοντέλου

Μεταβαλλόμενες παράμετροι		Δ (Παρ.) (%)	Απομάκρυνση COD				Απομάκρυνση TPh			
			Δ (Εξατμισοδιαπνοή φυτών)		Δ (Κατανάλωση από βακτήρια της ριζόσφαιρας)		Δ (Εξατμισοδιαπνοή φυτών)		Δ (Κατανάλωση από βακτήρια της ριζόσφαιρας)	
			<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Εκτιμώμενη παράμετρος	k_{prec}	+20	0.06	0.01	-0.33	-0.28	0.06	0.01	-0.41	-0.32
	$\mu_{max,f}$	+20	-0.03	-0.09	0.12	0.82	-0.06	-0.06	0.30	1.28
	$K_{S,P,f}$	+20	0.03	0.01	-0.14	-0.10	0.06	0.01	-0.30	-0.15
	$K_{S,P,b}$	+20	0.02	0.00	-0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03
	k_{ammon}	+20	-0.11	-	0.28	-	-0.07	-	0.33	-
	$K_{S,in-N,b}$	+20	0.02	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00
	$k_{S,in-N,f}$	+20	0.00	0.06	0.00	-0.61	0.00	0.03	-0.01	-0.91
	$\mu_{max,b}$	+20	-0.04	-0.02	0.06	-0.01	-0.01	0.01	0.01	-0.64
	RCF_{org-N}	+20	0.07	-	-0.17	-	0.04	-	-0.18	-
	$TSCF_{in-N}$	+20	0.02	0.04	-0.04	-0.37	0.01	0.02	-0.04	-0.54
	$TSCF_P$	+20	0.00	0.01	0.00	-0.18	0.00	0.01	0.00	-0.21
Αρχικές τιμές μοντέλου σχετιζόμενες με τα χαρακτ. εδάφους και φυτού	m_{tissue}	+20	-0.03	0.04	-0.17	-0.44	-0.05	0.00	-0.14	-0.73
	$\left(\frac{X_{rhizosphere\ biom}}{X_{bulk\ biom}}\right)$	+100	-0.02	-0.01	0.07	0.12	-0.02	0.00	0.11	0.07
	$\left(X_f/X_b\right)_0$	+20	-0.01	-0.01	0.04	0.12	-0.02	-0.01	0.09	0.18

Πίνακας 22. Κανονικοποιημένη ποσοστιαία μεταβολή της απομάκρυνσης COD και TPh λόγω μεταβολής των ευαίσθητων παραμέτρων και αρχικών τιμών του μοντέλου (συνέχεια)

Μεταβαλλόμενες παράμετροι		Δ (Παρ.) (%)	Απομάκρυνση COD				Απομάκρυνση TPh			
			Δ (Εξατμισοδιαπνοή φυτών)		Δ (Κατανάλωση από βακτήρια της ριζόσφαιρας)		Δ (Εξατμισοδιαπνοή φυτών)		Δ (Κατανάλωση από βακτήρια της ριζόσφαιρας)	
			<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Αρχικές τιμές μοντέλου σχετιζόμενες με τα χαρακτ. του αποβλήτου	DO	+20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02
	$\left(\frac{C_{HPH}}{C_{HPH} + C_{LPH}}\right)_0$	+20	-0.01	-0.01	-0.01	0.03	-2.70	-2.85	-2.26	-2.36
	$\left(\frac{C_{org-N}}{C_{org-N} + C_{in-N}}\right)$	+10	0.12	-0.01	-0.19	0.12	0.02	-0.01	-0.06	0.27
	$\frac{C_{NO_3^- - N}}{C_{in-N}}$	+20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

6.5. Συμπερασματικά σχόλια από την εφαρμογή του μοντέλου

Στο Β' μέρος της παρούσας διατριβής αναπτύχθηκε μακροσκοπικό μηχανιστικό μοντέλο για τον προσδιορισμό της κινητικής των διεργασιών απομάκρυνσης του οργανικού και θρεπτικού φορτίου των OMW, κατά την ανακυκλοφορία των τελευταίων στο έδαφος δύο πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης με χρήση των φυτών *P. granatum* και *M. communis*.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την πολυπλοκότητα του εν λόγω συστήματος, λόγω της μετακίνησης και του μετασχηματισμού των οργανικών συστατικών του αποβλήτου εντός του εδαφικού στρώματος των μονάδων, κρίνεται ότι το μοντέλο προβλέπει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα από τους κύκλους επεξεργασίας OMW με μέση συγκέντρωση 6 200-39 300 mg/L COD (κύκλοι #2-#4), που παρουσιάστηκαν στο Α' μέρος της διατριβής.

Σχετικά με τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου, σημειώνεται ότι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των θεωρούμενων μικροβιακών πληθυσμών και ο ειδικός ρυθμός ενζυμικής αποδόμησης των οργανικών συστατικών των OMW προσδιορίστηκαν έως και δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς που αναφέρονται σε μελέτες αποδόμησης OMW σε βιοαντιδραστήρες και σε μελέτες κομποστοποίησης διαφόρων οργανικών υλικών αντιστοίχως. Οι τιμές του συντελεστή *TSCF* για τα ευκόλως αποδομούμενα οργανικά (φαινολικά ή μη) των OMW εκτιμήθηκαν ως μεγαλύτερες από 0.95, υποδεικνύοντας σχεδόν παθητική πρόσληψη των εν λόγω ουσιών από τα φυτά. Οι συντελεστές *TSCF* του ανοργάνου N και P εκτιμήθηκαν ως μεγαλύτεροι της μονάδας, υποδεικνύοντας αντιστοίχως ενεργό πρόσληψη των συστατικών αυτών από τα φυτά.

Όσον αφορά στη σχετική συμβολή των διεργασιών της πρόσληψης από τα φυτά και της ριζοαποδόμησης στην απομάκρυνση των οργανικών συστατικών των OMW, προέκυψε ότι γενικά το ποσοστό συμμετοχής των δύο αυτών διεργασιών μεταβάλλεται μεταξύ των κύκλων επεξεργασίας, καθότι εξαρτάται αφενός από το ρυθμό εξαμυσοδιαπνοής των φυτών και αφετέρου από τη συγκέντρωση της μικροβιακής βιομάζας στη ριζόσφαιρα. Παρόλα αυτά, η συνολική συμβολή των διεργασιών που σχετίζονται με τα φυτά στην απομάκρυνση των οργανικών συστατικών των OMW, εκτιμήθηκε ως μεγαλύτερη από 91%, ανεξαρτήτως του οργανικού φορτίου του αποβλήτου και στις δύο πιλοτικές μονάδες.

Όπως προέκυψε μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας του μοντέλου, η μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή στην απομάκρυνση των οργανικών των OMW προέκυψε από μεταβολή κινητικών παραμέτρων οι οποίες σχετίζονται με τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών στο σύστημα και του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης του μικροβιακού πληθυσμού (βακτήρια και μύκητες). Ωστόσο, σημειώνεται ότι ακόμα και με αύξηση κατά 20% των παραμέτρων αυτών, η πρόσθετη απόλυτη απομάκρυνση μάζας οργανικών δεν ξεπέρασε το 1.5%. Γενικά, το μοντέλο δεν παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στις παραμέτρους που έχουν θεωρηθεί.

Σημεία καινοτομίας του μοντέλου όσον αφορά στις θεωρήσεις του αποτελούν: (α) ο θεωρητικός διαχωρισμός του μείγματος οργανικών συστατικών των OMW σε δύο διακριτές δεξαμενές (ευκόλως αποδομήσιμων και αργά αποδομούμενων συστατικών), (β) η θεώρηση της συγκέντρωσης των TPh ως ξεχωριστή μεταβλητή κατάστασης, λόγω της ιδιαίτερης σημασίας των φαινολικών συστατικών όσον αφορά στο δύστροπο χαρακτήρα των OMW και (γ) η θεώρηση ανάπτυξης της μικροβιακής βιομάζας ταυτοχρόνως επί του φαινολικού και του μη φαινολικού οργανικού κλάσματος των OMW ακολουθώντας κινητική Haldane και Monod αντιστοίχως.

7. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ BPA ΜΕ ΦΥΤΑ *J. acutus*

Στο πλαίσιο του Β' μέρους της παρούσας διατριβής αναπτύχθηκε μαθηματικό μηχανιστικό μοντέλο για την περιγραφή της φυτοαποκατάστασης BPA, σε πιλοτική μονάδα η οποία προσομοιώνει ρηχό επιμολυσμένο υδροφορέα με παρουσία αλόφυτων *J. acutus*. Το μοντέλο αναπτύχθηκε σε μορφή χώρου κατάστασης σε περιβάλλον MATLAB®. Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του μοντέλου προέρχονται από τη λειτουργία της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά *J. acutus* στο πλαίσιο πειραματικής διαδικασίας που περιγράφεται από τον Christofilopoulos (2017).

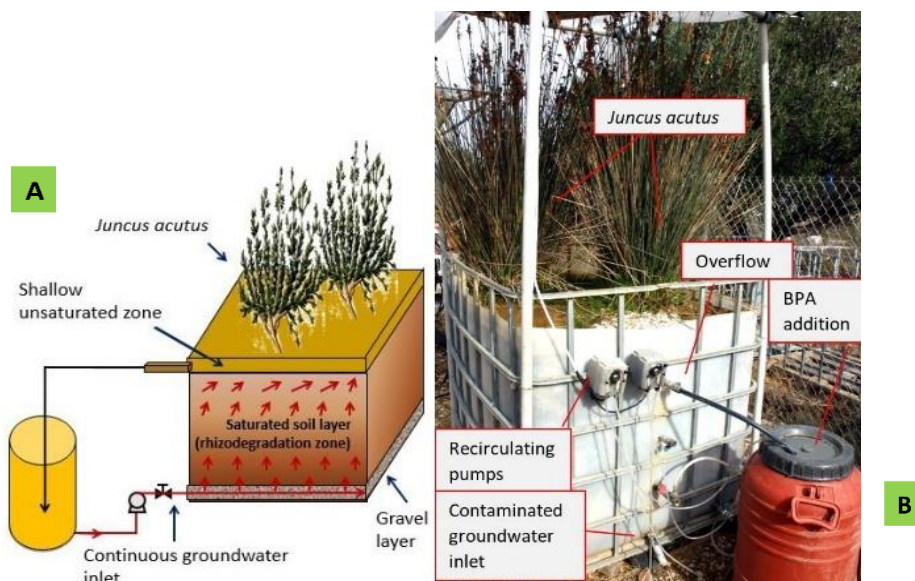
Λόγω της περίπλοκης φύσης των διεργασιών απομάκρυνσης και της μη προβλεψιμότητας των μεταβολών στις περιβαλλοντικές συνθήκες, ο σχεδιασμός των τεχνητών υδροβιότοπων βασιζόταν αρχικά κυρίως σε μοντέλα μοντέλα τύπου 'black-box', τα οποία εφάρμοζαν εμπειρικές συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των ρευμάτων εισόδου και εξόδου (Kumar and Zhao, 2011) και συχνά η εφαρμογή τους αφορούσε μόνο συγκεκριμένα συστήματα (Stephenson and Sheridan, 2021). Τα μοντέλα τύπου 'black-box' είναι σχεδιασμένα βάσει της απλής ανάλυσης συσχέτισης των συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου και επομένως δεν περιγράφουν τις σημαντικές φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα. Εξαρτώνται συνήθως από το χρόνο και είναι περιορισμένης χρησιμότητας όσον αφορά στο σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των τεχνητών υδροβιότοπων (Galanopoulos et al., 2013). Καθώς συνήθως η κινητική της απορρόπησης στα CWs θεωρείται 1^η τάξης, έχουν αναπτυχθεί αρκετά εμπειρικά μοντέλα βάσει του μοντέλου «k-C» με θεώρηση εμβολικής ροής (Stein et al., 2006; Babatunde et al., 2011). Το μοντέλο k-C τροποποιήθηκε από τους Kadlec and Knight (1996) στο μοντέλο k-C*, το οποίο θεωρεί αποδόμηση του ρύπου με μη μηδενική ελάχιστη συγκέντρωση C*, η οποία αντιπροσωπεύει την υπολοιπόμενη συγκέντρωση εξόδου στο τέλος της διεργασίας. Το μοντέλο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια στο σχεδιασμό των CWs (Rousseau et al., 2004; Kadlec, 2009). Σημειώνεται ωστόσο, ότι αυτοί οι τύποι μοντέλων δε θεωρούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ εδάφους, φυτών, νερού και μικροοργανισμών, όπως επίσης και διεργασίες όπως η εξατμισοδιαπνοή και η καθίζηση, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν το σχήμα της ροής στο CW (Weerakoon et al., 2020). Τα τελευταία έτη έχουν αναπτυχθεί ωστόσο, μαθηματικά μοντέλα για την περιγραφή της λειτουργίας των τεχνητών υδροβιότοπων, τα οποία συνδυάζουν λεπτομερή μοντελοποίηση τόσο της υδραυλικής συμπεριφοράς του συστήματος όσο και της κινητικής των διεργασιών που πραγματοποιούνται (Galanopoulos et al., 2013; Wei et al., 2019; Weerakoon et al., 2020; Aguado et al., 2022).

Παρότι τα συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων που έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής για την εξυγίανση BPA (§2.4) αναφέρουν υψηλές αποδόσεις, δεν έχουν αναπτυχθεί για αυτά αντίστοιχα μηχανιστικά μοντέλα, ώστε να εκτιμηθεί ποσοτικά η συνεισφορά των επιμέρους διεργασιών στην απομάκρυνση του ρύπου. Επομένως, στόχος της ανάπτυξης του μοντέλου στην παρούσα ενότητα είναι αφενός ο προσδιορισμός της κινητικής απομάκρυνσης της BPA στο μελετούμενο πιλοτικό σύστημα και αφετέρου η εκτίμηση της σχετικής συνεισφοράς των θεωρούμενων διεργασιών που σχετίζονται με τα φυτά στην συνολική απομάκρυνση της BPA.

7.1. Πειραματική διαδικασία

Η πιλοτική μονάδα στην οποία εκτελέστηκαν οι πειραματικοί κύκλοι φυτοαποκατάστασης BPA, είναι η μονάδα με τα φυτά *J. acutus*, της οποίας οι κατασκευαστικές λεπτομέρειες έχουν ήδη αναφερθεί στην παράγραφο §3.1.2.1. Σημειώνεται, ότι η μονάδα στο πλαίσιο της συγκεκριμένης πειραματικής λειτουργίας, η οποία περιγράφεται από τον Christofilopoulos (2017), περιείχε 2 μεσαίου μεγέθους φυτά σε κορεσμένο έδαφος, και λειτουργούσε ως ρηχός υδροφορέας (Εικόνα 21). Η αποθήκευση του αποβλήτου γινόταν σε εξωτερικό δοχείο συλλογής, από το οποίο τροφοδοτούνταν διαρκώς (24h/d) και με σταθερό ρυθμό, με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, επιμολυσμένο με BPA νερό, στον πυθμένα της μονάδας. Το επιμολυσμένο νερό -προσομοιώνοντας ένα επιμολυσμένο πλούμιο υπεδαφίου ύδατος- οδηγούνταν στη συνέχεια διαμέσου της ριζόσφαιρας των φυτών προς την επιφάνεια της μονάδας, από όπου με υπερχείλιση κατέληγε πίσω στο δοχείο συλλογής μέσω της

βαρύτητας. Το σημείο δειγματοληψίας βρισκόταν λίγα εκατοστά κάτω από την επιφάνεια της μονάδας. Σημειώνεται επίσης ότι καθημερινά γινόταν προσθήκη νερού βρύσης στο δοχείο συλλογής, προκειμένου να αντισταθμιστεί η απώλεια ύδατος από το σύστημα λόγω εξάτμισης και εξατμισοδιαπνοής των φυτών. Σχηματικά, η λειτουργία της μονάδας δίνεται στην εικ. 21.



Εικόνα 21. (Α) Σχηματικό διάγραμμα της πιλοτικής μονάδας φυτοαποκατάστασης BPA με σημείωση της κατεύθυνσης ροής του επιμολυσμένου ύδατος και (Β) φωτογραφία της μονάδας φυτοαποκατάστασης.

Η βαθμονόμηση του μοντέλου βασίστηκε σε δεδομένα δύο πειραματικών κύκλων, των οποίων οι λειτουργικές παράμετροι αναφέρονται στον πίνακα 23. Οι δύο κύκλοι έχουν όμοιες λειτουργικές συνθήκες και εκτελέστηκαν σε δύο διαδοχικά έτη, προκειμένου να εξετασθεί η μεταβολή της συμπεριφοράς της μονάδας σχετικά με την ανάπτυξη των φυτών.

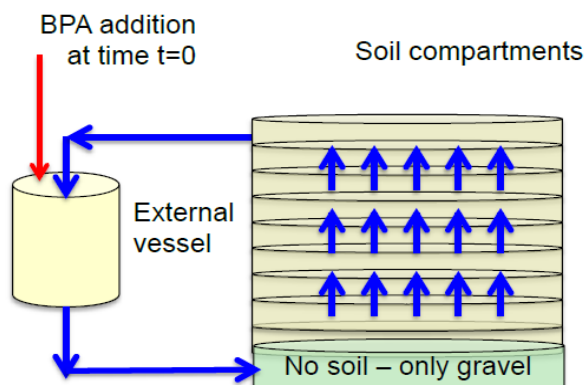
Πίνακας 23. Χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων επεξεργασίας BPA στην πιλοτική μονάδα με τα φυτά *J. acutus*.

Πειρ. κύκλος	Διάρκεια (ημέρες)	Ογκομετρικός ρυθμός παροχής (L/h)	HRT (d)	Αρχική συγκέντρωση BPA (mg/L)
1	35	6	1.77	2.67
2	14*	7.8	1.36	2.67

* τερματισμός του κύκλου λόγω βλάβης της αντλίας

7.2. Θεωρήσεις μαθηματικού μοντέλου

Ο συνολικός όγκος της πιλοτικής μονάδας διαμερισματοποιήθηκε θεωρητικά σε δέκα, ίσου όγκου διαμερίσματα. Το κατώτερο τμήμα της μονάδας, το οποίο είναι πληρωμένο με χαλίκι, θεωρήθηκε ως το πρώτο διαμέρισμα, ενώ τα υπόλοιπα διαμερίσματα (2° - 10°) θεωρήθηκαν εδαφικά (εικ. 22).



Εικόνα 22. Σχηματική παράσταση της θεωρητικής διαμερισματοποίησης της πιλοτικής μονάδας φυτοαποκατάστασης BPA.

Βάσει της ανάπτυξης των φυτών, θεωρήθηκε ότι οι ρίζες τους έχουν διεισδύσει μόνο στα 4 ανώτερα εδαφικά διαμερίσματα (7° - 10°) της μονάδας. Λόγω δε του θυσανοειδούς τύπου του ριζικού συστήματος του φυτού *J. acutus*, η συνολική βιομάζα των ριζών θεωρήθηκε ότι ακολουθεί την εξής κατανομή στα 4 διαμερίσματα: 10%, 15%, 25% και 50% από το 7° έως το 10° εδαφικό διαμέρισμα αντίστοιχα.

Ως μεταβλητές κατάστασης του μοντέλου θεωρήθηκαν οι συγκέντρωσεις της BPA στην υγρή φάση των 10 διαμερισμάτων ($C_{BPA,i}$) και η συγκέντρωση BPA του υγρού στο δοχείο συλλογής ($C_{BPA,in}$). Η συγκέντρωση BPA στο ρεύμα εξόδου του συστήματος -η οποία προσδιορίζεται πειραματικά- αντιστοιχεί στη συγκέντρωση της υγρής φάσης του $10^{\text{ου}}$ διαμερίσματος $C_{BPA,10}$.

Η BPA θεωρήθηκε ότι κατανέμεται στις δύο φάσεις του συστήματος (διαλυμένη στο νερό και προσροφημένη στο έδαφος) κατά τον συντελεστή κατανομής K_{sd} (εξ. (3)), ο οποίος προσδιορίστηκε στο πλαίσιο ανεξάρτητου πειράματος ως $K_{sd}=1.298$ L/kg.

Η κατανομή της συνολικής μικροβιακής βιομάζας της ριζόσφαιρας των φυτών (X_i) στα 4 ανώτερα εδαφικά διαμερίσματα της μονάδας (7° - 10°) θεωρήθηκε ότι ακολουθεί την αντίστοιχη κατανομή του ριζικού συστήματος των φυτών. Η μικροβιακή βιομάζα στα υπόλοιπα διαμερίσματα της μονάδας ($X_{i,bgl}$), στα οποία δεν εκτείνεται το ριζικό σύστημα των φυτών (2° - 6°), θεωρήθηκε μικρότερη κατά 3 τάξεις μεγέθους από την ολική αντίστοιχη μικροβιακή βιομάζα στη ριζόσφαιρα των φυτών. Η συνολική μικροβιακή βιομάζα σε κάθε εδαφικό διαμέρισμα της πιλοτικής μονάδας θεωρήθηκε σταθερή εντός της χρονικής περιόδου κάθε πειραματικού κύκλου, λόγω της σύντομης διάρκειας των κύκλων συγκριτικά με την χρονική περίοδο που απαιτείται για να υπάρξει σημαντική μικροβιακή ανάπτυξη. Επίσης, η ανάπτυξη των φυτών στη διάρκεια κάθε πειραματικού κύκλου είναι αντίστοιχα αμελητέα, ώστε να προκύψει ουσιαστική ανάπτυξη της μικροβιακής βιομάζας της ριζόσφαιρας. Σημειώνεται ωστόσο, ότι κατά τον πειραματικό κύκλο #2, η συνολική μικροβιακή βιομάζα της ριζόσφαιρας (7° - 10° εδ. διαμέρισμα) θεωρήθηκε μεγαλύτερη κατά 20% συγκριτικά με τον κύκλο #1, λόγω ανάπτυξης των φυτών κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ των 2 κύκλων (1 έτος).

Ο ογκομετρικός ρυθμός εισόδου επιμολυσμένου ύδατος στο κατώτερο τμήμα της μονάδας (Q_{in}) θεωρήθηκε σταθερός και ίσος με το ρυθμό παροχής της αντλίας. Καθώς το επιμολυσμένο πλούμιο προωθείται προς το ανώτερο τμήμα της μονάδας, περνώντας από διαμέρισμα σε διαμέρισμα, λόγω

εξατμισοδιαπνοής των φυτών και εξάτμισης, ο ρυθμός παροχής εισόδου για το διαμέρισμα i ($Q_{in,i}$) μειώνεται σταδιακά από $i=1$ έως $i=10$. Ο συνολικός ρυθμός απώλειας νερού από το σύστημα θεωρήθηκε μεταβλητός κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων και εκτιμήθηκε εμμέσως από την ποσότητα νερού που αναπληρώνεται στο δοχείο συλλογής της μονάδας καθημερινά. Κατανεμήθηκε δε στις διεργασίες της εξάτμισης και εξατμισοδιαπνοής των φυτών κατά 20% και 80% αντιστοίχως.

Οι θεωρούμενες διεργασίες απομάκρυνσης της BPA στο μοντέλο είναι: (α) υδρόλυση, (β) αποδόμηση από τη μικροβιακή βιομάζα στη ριζόσφαιρα των φυτών ή τη μικροβιακή βιομάζα του κυρίου εδαφικού όγκου (αναλόγως της παρουσίας ή απουσίας φυτικών ριζών στο εκάστοτε εδαφικό διαμέρισμα) και (γ) πρόσληψη από τα φυτά μέσω της εξατμισοδιαπνοής. Όλες οι προηγούμενες διεργασίες απομάκρυνσης της BPA έχουν θεωρηθεί ως διεργασίες κινητικής πρώτης τάξης λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του ρύπου και θεωρούνται ότι λαμβάνουν χώρα στην υδατική φάση κάθε διαμερίσματος. Το ισοζύγιο μάζας για τη BPA στο i -οστό διαμέρισμα και το δοχείο συλλογής δίνεται από την εξίσωση (53):

$$\frac{dC_{BPA,i}}{dt} = \begin{cases} \frac{Q_{in,i}C_{BPA,in,i} - Q_{out,i}C_{BPA,i} - r_{\frac{ev}{trans},i} - (r_{deg,i} + r_{hydro,i})V_{aq,comp}}{V_{aq,comp} + K_{sd}M_{soil,comp}}, & i = 1 - 10 \\ Q_{in,tank}C_{BPA,10} - Q_{pump}C_{BPA,tank} - r_{hydro,tank}V_{tank}, & , tank \end{cases} \quad (53)$$

Όπου

$C_{BPA,i}$ (mg/L): η συγκέντρωση BPA στην υδατική φάση του i -οστού εδαφικού διαμερίσματος ή στο απόβλητο του δοχείου συλλογής ($i=tank$),

$C_{BPA,in,i}$: η συγκέντρωση BPA στο ρεύμα εισόδου του i -οστού εδαφικού διαμερίσματος της μονάδας ($C_{BPA,in,i} = C_{BPA,i-1}$),

$Q_{in,i}$ και $Q_{out,i}$ (L): οι ογκομετρικοί ρυθμοί παροχής του ρεύματος εισόδου και εξόδου αντίστοιχα στο i -οστό εδαφικό διαμέρισμα ($Q_{out,i} = Q_{in,i+1}$),

$M_{soil,comp}$ (kg): η μάζα εδάφους στο κάθε εδαφικό διαμέρισμα,

$V_{aq,comp}$ (L): ο περιεχόμενος όγκος ύδατος σε κάθε εδαφικό διαμέρισμα (σταθερός),

K_{sd} (L/kg): ο συντελεστής κατανομής της BPA μεταξύ εδάφους και υγρής φάσης.

Ο ογκομετρικός ρυθμός παροχής του ρεύματος εισόδου στο i -οστό διαμέρισμα $Q_{in,i}$ δίνεται από την εξίσωση (54):

$$Q_{in,i} = \begin{cases} Q_{pump}, & i = 1,7 \\ Q_{in,i-1} - q_{\frac{ev}{trans},i-1}, & i = 8 - 10 \\ Q_{in,10} - q_{\frac{ev}{trans},10} - q_{evap}, & tank \end{cases} \quad (54)$$

Όπου

Q_{pump} (L/h): ο ρυθμός παροχής της αντλίας,

$q_{\frac{ev}{trans},i}$ (L/h): ο ρυθμός εξατμισοδιαπνοής των φυτών στο i -οστό διαμέρισμα,

q_{evap} (L/h): ο ρυθμός εξάτμισης από την επιφάνεια της μονάδας (10° εδ. διαμέρισμα).

Ο ρυθμός απομάκρυνσης της BPA από το i -οστό διαμέρισμα μέσω της (α) εξατμισοδιαπνοής των φυτών $r_{\frac{ev}{trans},i}$, (β) αποδόμησης από τη μικροβιακή βιομάζα $r_{deg,i}$ και (γ) υδρόλυσης $r_{hydro,i}$ δίνονται αντίστοιχα από τις εξισώσεις (55)- (57):

$$r_{\frac{ev}{trans},i} = \begin{cases} 0 & i = 1,6 \\ q_{\frac{ev}{trans},i} C_{BPA,i} & i = 7 - 10 \end{cases} \quad (55)$$

$$r_{deg,i} = \begin{cases} 0 & i = 1 \\ k_{deg} X_{gl} C_{BPA,i} & i = 2 - 6 \\ k_{deg} X_{r,i} C_{BPA,i} & i = 7 - 10 \end{cases} \quad (56)$$

$$r_{hydro,i} = k_{hydro} C_{BPA,i}, \quad i = 1 - 10, tank \quad (57)$$

Όπου

$q_{\frac{ev}{trans},i}$ (L/h): ο ρυθμός απώλειας νερού λόγω εξατμισοδιαπνοής των φυτών στο i -οστό εδαφικό διαμέρισμα,

k_{deg} (1/g-βιομάζας/h): η κινητική σταθερά αποδόμησης της μικροβιακής βιομάζας,

$X_{r,i}$ (g-βιομάζας): η μικροβιακή βιομάζα ριζόσφαιρας στο i -οστό εδαφικό διαμέρισμα της μονάδας,

X_{gl} (g-βιομάζας): η μικροβιακή βιομάζα σε κάθε διαμέρισμα χωρίς παρουσία ριζικού συστήματος των φυτών,

k_{hydro} (1/h): ο ειδικός ρυθμός υδρόλυσης.

Ειδικά για το 1^ο διαμέρισμα, δε θεωρείται παρουσία βιομάζας λόγω απουσίας εδάφους και φυτών και επομένως θεωρείται ότι η BPA υφίσταται μόνο υδρόλυση. Επίσης υδρόλυση της BPA θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα και στον υγρό όγκο του δοχείου συλλογής του αποβλήτου.

Το μαθηματικό μοντέλο αναπτύχθηκε σε περιβάλλον MATLAB®, η επίλυση του συστήματος των εξισώσεων έγινε με τον επιλυτή ode15s και η βαθμονόμηση έγινε βάσει της μεθόδου LJ (Englezos και Kalogerakis, 2000), η οποία περιγράφεται στην ενότητα §5.5.

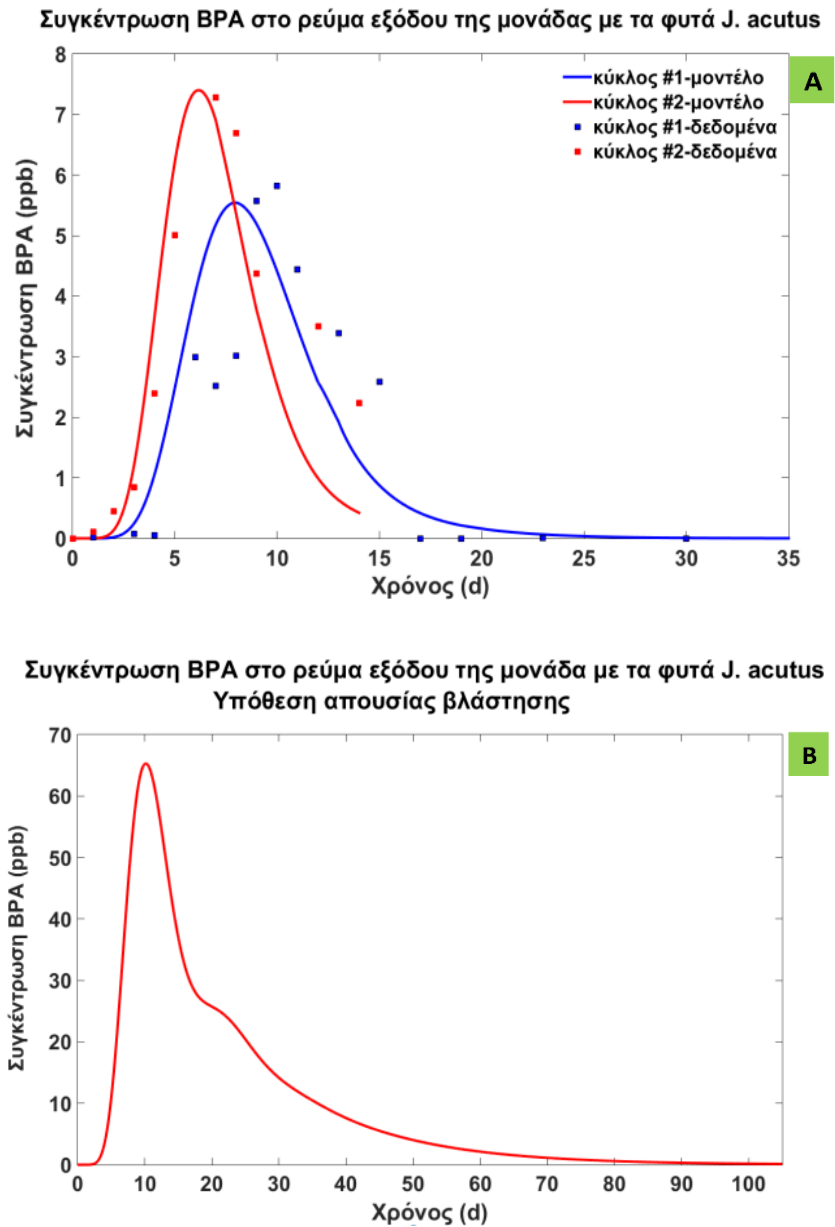
7.3. Αποτελέσματα προσομοίωσης μοντέλου

Στο διάγραμμα 45A δίνεται η προσομοίωση του μοντέλου για τη μεταβολή της συγκέντρωσης BPA στο ρεύμα εξόδου της πιλοτικής μονάδας κατά τους πειραματικούς κύκλους #1 και #2. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το μοντέλο προβλέπει επαρκώς καλά τα πειραματικά δεδομένα και για τους δύο κύκλους.

Η συγκέντρωση της BPA στην έξοδο της μονάδας φθάνει τη μέγιστη τιμή 5.55 ppb περίπου την 9^η ημέρα για τον κύκλο #1 και 7.4 ppb την 7^η ημέρα για τον κύκλο #2 αντίστοιχα, ήτοι στον κύκλο #2 η συγκέντρωση BPA εμφανίζει νωρίτερα μέγιστο και με υψηλότερη τιμή συγκριτικά με τον κύκλο #1. Αυτή η συμπεριφορά προβλέπεται από το μοντέλο λόγω του μεγαλύτερου ογκομετρικού ρυθμού παροχής του αποβλήτου στο κύκλο #2 (7.8 L/h).

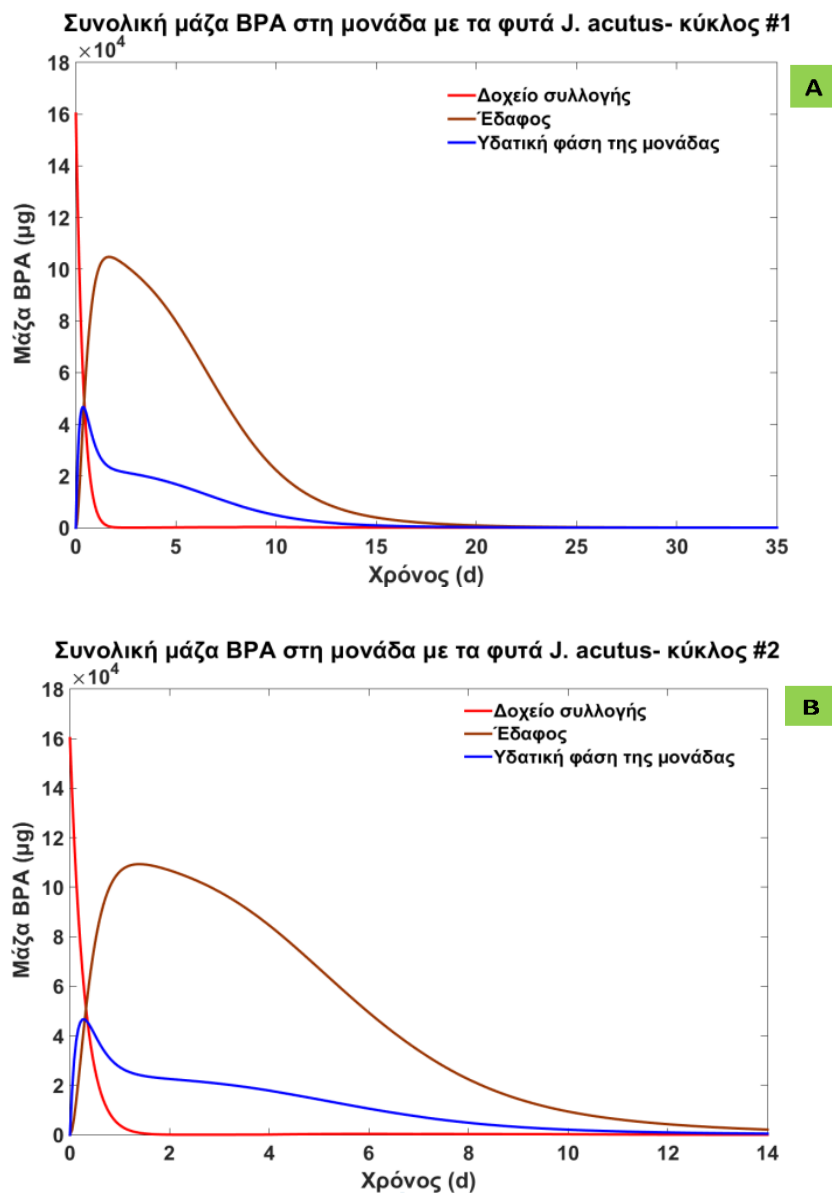
Από την προσομοίωση προκύπτει ότι η συγκέντρωση BPA στην έξοδο της μονάδας γίνεται πρακτικά μηδενική για τον κύκλο #1 μετά από περίπου 23 ημέρες (<0.1 ppb).

Για την εκτίμηση της συμβολής των φυτών στην εξυγίανση της BPA, θεωρήθηκε η υποθετική περίπτωση λειτουργίας της μονάδας χωρίς παρουσία φυτών, με παροχή 6 L/h (όπως στον κύκλο #1) και απώλεια νερού από το σύστημα αποκλειστικά μόνο μέσω εξάτμισης από την επιφάνεια της μονάδας. Στο διάγραμμα 45B δίνεται η προσομοίωση του μοντέλου για αυτή την υποθετική περίπτωση, όπου η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης BPA στην έξοδο της μονάδας στην περίπτωση αυτή είναι 65.3 ppb (την 10^η ημέρα), σχεδόν δεκαπλάσια από την αντίστοιχη τιμή στον κύκλο #1, ενώ ο χρόνος που χρειάζεται προκειμένου η συγκέντρωση εξόδου να γίνει μικρότερη από 0.1 ppb είναι περίπου 100 ημέρες.



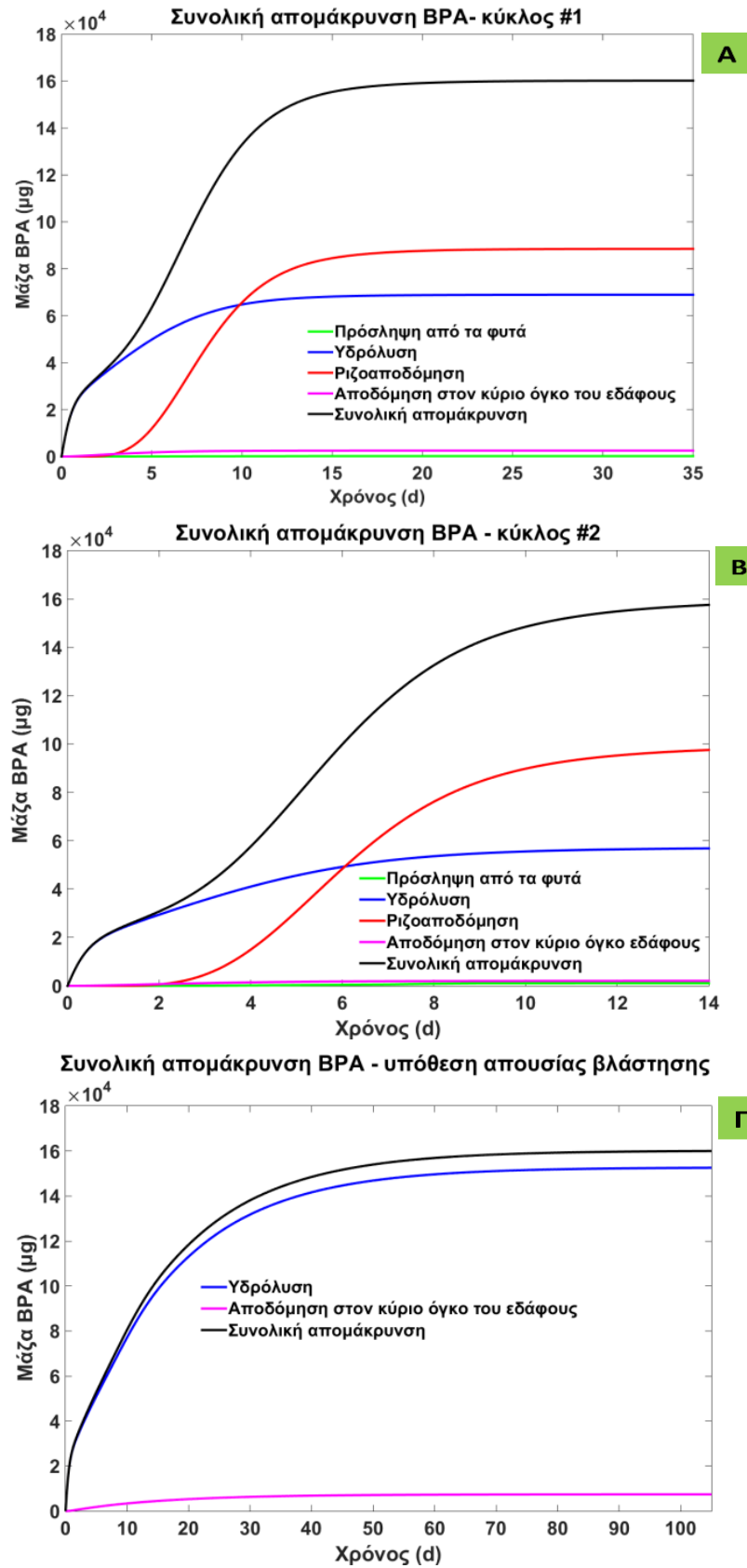
Διάγραμμα 45. Μεταβολή της συγκέντρωσης BPA στο ρεύμα υπερχείλισης της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά *J. acutus* για (A) τους πειρ. κύκλους #1 και #2 και (B) την υποθετική περίπτωση λειτουργίας της μονάδας χωρίς φυτά.

Η πρόβλεψη του μοντέλου για τη μεταβολή της συνολικής μάζας BPA κατά τον 1^ο κύκλο στη στερεά φάση (έδαφος), την υδατική φάση (εδαφικό διάλυμα) και στον υγρό όγκο του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής της πιλοτικής μονάδας δίνεται στα διαγράμματα 46A και 46B για τον κύκλο #1 και #2 αντίστοιχα. Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται η ταχεία απομάκρυνση της συνολικής μάζας BPA από το απόβλητο του δοχείου συλλογής (εντός 3 ημερών και για τους 2 κύκλους) και αντίστοιχα η κατανομή της στις δύο φάσεις του συστήματος (στερεά και υγρή), με αποκατάσταση της ισορροπίας αυτών. Καθ' όσον η BPA αποδομείται στην υδατική φάση, η προσροφημένη στο έδαφος BPA εκροφάται στην υδατική φάση προκειμένου να διατηρηθεί η θερμοδυναμική ισορροπία που υποδεικνύεται από το συντελεστή κατανομής.



Διάγραμμα 46. Μεταβολή της συνολικής μάζας BPA στο έδαφος, την υδατική φάση των διαμερισμάτων και το δοχείο συλλογής της μονάδας με τα φυτά *J. acutus* κατά τον πειρ. κύκλο (Α) #1 και (Β) #2.

Η αθροιστική μάζα BPA που έχει απομακρυνθεί από το σύστημα σε κάθε κύκλο δίνεται στο διάγραμμα 47. Κατά το τέλος των πειραματικών κύκλων εκτιμάται ότι μέσω της υδρόλυσης έχει απομακρυνθεί το 43.0% και 35.6% της BPA, ενώ μέσω της μικροβιακής αποδόμησης στη ριζόσφαιρα έχει απομακρυνθεί το 55.2% και 62.1% αντίστοιχα για τους κύκλους #1 και #2 (Διάγραμμα 47Α,Β). Η υψηλότερη ογκομετρική παροχή του αποβλήτου φαίνεται επομένως ότι ευνοεί την ταχύτερη κατανομή της BPA στη μονάδα και επομένως το ρυθμό της μικροβιακής αποδόμησης. Η μικροβιακή αποδόμηση και η πρόσληψη από τα φυτά μέσω της εξατμισοδιαπνοής συνέβαλαν σε κάθε κύκλο λιγότερο από 2% και 1% αντίστοιχα. Για την υποθετική περίπτωση λειτουργίας της μονάδας χωρίς φυτά (Διάγραμμα 47Γ) παρατηρείται ότι η απομάκρυνση της BPA γίνεται σχεδόν μόνο μέσω της υδρόλυσης, καθώς η μικροβιακή βιομάζα του κύριου εδαφικού όγκου έχει συμμετοχή στην απομάκρυνση της BPA στο τέλος του κύκλου ίση μόλις με 4.7%.



Διάγραμμα 47. Μεταβολή της συνολικής απομακρυνθείσας μάζας BPA από την μονάδα με τα φυτά *J. acutus* κατά τον πειρ. κύκλοι (Α) #1, (Β) #2, και (Γ) την υποθετική περίπτωση λειτουργίας της μονάδας χωρίς φυτά.

Όπως φαίνεται, οι διεργασίες της μικροβιακής αποδόμησης στον κύριο εδαφικό όγκο και της πρόσληψης από τα φυτά μέσω του ρεύματος εξατμισοδιαπνοής πρακτικά δε συμμετέχουν στην απομάκρυνση της BPA από το σύστημα, παρότι η πρόσληψη από τα φυτά αναφέρεται γενικά ως μηχανισμός απομάκρυνσης της BPA στη βιβλιογραφία (Sánchez et al., 2022). Αντιθέτως, η διεργασία της υδρόλυσης φαίνεται ότι καθορίζει αρχικά την απομάκρυνση της BPA στην υγρή φάση του συστήματος (στα εδαφικά διαμερίσματα και στο δοχείο συλλογής), και εν συνέχεια στην απομάκρυνση της BPA συμβάλλει ουσιαστικά η ριζοαποδόμηση. Σχετικά με τη διεργασία της υδρόλυσης, παρότι αυτή αναφέρεται ότι έχει αμελητέα συμβολή στην απομάκρυνση της BPA κατά τη βιολογική επεξεργασία αποβλήτων (RIKZ, 2001; Ferrer-Polonio et al., 2021), οι Arcila-Saenz et al., (2023) προσφάτως ανέφεραν σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης της BPA σε αναερόβιες συνθήκες τα οποία συσχέτισαν με τη ρόφηση και αβιοτικούς μηχανισμούς, όπως η υδρόλυση. Όσον αφορά στη βιοαποδόμηση, αυτή αναφέρεται από κοινού με την ρόφηση σε οργανική ύλη, ως βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης της BPA σε αερόβιες συνθήκες και αναερόβιες συνθήκες (Avila et al., 2010; Verlicchi and Zambello, 2014; Li et al., 2014; Papaevangelou et al., 2016).

Από τη βαθμονόμηση του μοντέλου έγινε προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων k_{deg} και k_{hydro} οι οποίες προέκυψαν ίσες με 2.75 g-βιομάζας/h και 0.0118/h αντίστοιχα. Ο συνολικός μέσος ρυθμός απομάκρυνσης της BPA στην περίπτωση της συγκεκριμένης πιλοτικής μονάδας εκτιμήθηκε παρουσία φυτών ως 6.6890 μg-BPA/kg-εδάφους/d, ενώ απουσία φυτών ως 5.27 μg-BPA/kg-εδάφους/d.

7.4. Συμπερασματικά σχόλια από την εφαρμογή του μοντέλου

Ένα απλό μαθηματικό μοντέλο για την περιγραφή της κινητικής φυτοαποκατάστασης της BPA σε πιλοτική μονάδα που προσομοιώνει ρηχό υδροφορέα με αλόφυτα *J. acutus* αναπτύχθηκε σε MATLAB. Θεωρήθηκε απομάκρυνση της BPA από το σύστημα μέσω των διεργασιών της υδρόλυσης, της μικροβιακής αποδόμησης στη ριζόσφαιρα των φυτών και στον κύριο εδαφικό όγκο και μέσω της πρόσληψης στο εσωτερικό των φυτών (πρόσληψη μέσω του ρεύματος εξατμισοδιαπνοής). Τα αποτελέσματα από την προσομοίωση του μοντέλου έδειξαν ότι οι διεργασίες της μικροβιακής αποδόμησης της BPA στον κύριο εδαφικό όγκο και της πρόσληψης από τα φυτά μέσω του ρεύματος εξατμισοδιαπνοής τους συμμετέχουν στην απομάκρυνση της BPA από το σύστημα σε συνολικό ποσοστό μικρότερο από 3% και στους δύο πειραματικούς κύκλους. Αντιθέτως, οι διεργασίες της υδρόλυσης και της μικροβιακής αποδόμησης στη ριζόσφαιρα των φυτών συνεισφέρουν στην απομάκρυνση της BPA στους δύο κύκλους κατά μέσο όρο 39.3% και 58.7% αντιστοίχως. Η δε προσομοίωση της περίπτωσης λειτουργίας της μονάδας χωρίς παρουσία φυτών (με διατήρηση των ίδιων λειτουργικών παραμέτρων όπως στον κύκλο #1), έδειξε ότι για την ολική απομάκρυνση της BPA από το σύστημα απαιτείται χρόνος λειτουργίας 100 περίπου ημερών, τετραπλάσιος συγκριτικά με τη χρονική διάρκεια εξυγίανσης του αποβλήτου στους πειραματικούς κύκλους.

8. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

8.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά και η απόδοση τεσσάρων πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης OMW με χρήση των φυτών *J. acutus*, *T. parviflora*, *P. granatum* και *M. communis*. Η υψηλότερη συγκέντρωση COD των OMW που επεξεργάστηκαν οι πιλοτικές μονάδες χωρίς εμφάνιση συμπτωμάτων φυτοτοξικότητας στα φυτά, βρισκόταν εντός του εύρους 10 000-20 000 mg/L και τα ποσοστά απομάκρυνσης για τις παραμέτρους COD, TPh, TN και TP ήταν 55-67%, 58-79%, 54-79% και 47-78% αντίστοιχα. Επίσης, οι μέσοι ρυθμοί απομάκρυνσης των προηγούμενων παραμέτρων βρίσκονται εντός του εύρους των αντιστοίχων ρυθμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία που αφορά σε επεξεργασία OMW σε CWs. Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων κρίνεται ότι στο πλαίσιο της μελετούμενης τεχνολογίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν δέντρα, όπως η ροδιά (*P. granatum*) και η μυρτιά (*M. communis*), τα οποία παρέχουν παράλληλα προϊόντα υψηλής οικονομικής αξίας, ενισχύοντας το χαρακτήρα κυκλικής οικονομίας της τεχνολογίας. Η τεχνολογία αυτή μπορεί επομένως να αποτελέσει μια οικονομικά βιώσιμη λύση στο πρόβλημα διαχείρισης των OMW μικρής δυναμικότητας ελαιουργείων, καθώς παρέχει παράλληλα ανταποδοτικό όφελος από την παραγωγή προϊόντων (καρπών, ξυλείας, κ.α.).

Μέσω της μαθηματικής μοντελοποίησης των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis*, προσδιορίστηκε αφενός η κινητική των θεωρούμενων διεργασιών του συστήματος, η οποία αφορά γενικά στην αποδόμηση των OMW στο εδαφικό στρώμα παρουσία βλάστησης, αφετέρου εκτιμήθηκε η επιμέρους συνεισφορά των διεργασιών φυτοαποκατάστασης στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των θρεπτικών των OMW. Συγκεκριμένα, εκτιμήθηκε ότι στα υπό μελέτη συστήματα οι διεργασίες που σχετίζονται με τα φυτά συμβάλλουν από κοινού κατά ποσοστό μεγαλύτερο από 91% στην απομάκρυνση των οργανικών συστατικών των OMW, ανεξαρτήτως του οργανικού φορτίου των αποβλήτων και του φυτικού είδους. Ειδικότερα, βάσει των αποτελεσμάτων του μοντέλου, ο κύριος μηχανισμός για την απομάκρυνση των οργανικών και θρεπτικών συστατικών των OMW ήταν η πρόσληψη τους από τα φυτά μέσω του ρεύματος εξατμισοδιαπνοής και τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν κυμαινόμενα φθάνοντας έως και 33% για το COD, 22% για τις TPh, 97% για το TN και 45% για το TP. Η εκτίμηση αυτή υποδεικνύει ότι τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* που επιλέχθηκαν λειτουργούν ως αντλίες για τα συστατικά του αποβλήτου.

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν ως σημαντικές για το σύστημα, μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας του μοντέλου, σχετίζονται με την κινητική ανάπτυξης των μικροοργανισμών επί των θρεπτικών συστατικών (ολικού αζώτου και ολικού φωσφόρου). Ωστόσο, μεταβολή των παραμέτρων αυτών κατά 20%, συνεισέφερε κατά λιγότερο από 1.5% στην απόλυτη απομάκρυνση των οργανικών και θρεπτικών συστατικών από το σύστημα. Ειδικά για την περίπτωση των TPh, η απομάκρυνση τους φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τη σύσταση τους (περιεκτικότητα σε υψηλού MB πολυφαινόλες).

Μέσω της μοντελοποίησης της πιλοτικής μονάδας με τα φυτά *J. acutus* για την απομάκρυνση BPA από επιμολυσμένο ρηχό υδροφορέα, προέκυψε ότι οι διεργασίες της υδρόλυσης και της μικροβιακής αποδόμησης στη ριζόσφαιρα των φυτών συνεισφέρουν κατά μέσο όρο κατά 39.3% και 58.7% αντίστοιχα στην απομάκρυνση της BPA από τη μονάδα στο συγκεκριμένο πειραματικό πλαίσιο. Ο δε μέσος ρυθμός απομάκρυνσης της BPA στην πιλοτική μονάδα βρέθηκε κατά ~20% υψηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό απομάκρυνσης στην υποθετική περίπτωση λειτουργίας της μονάδας χωρίς την παρουσία των φυτών.

8.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η απόδοση των πιλοτικών μονάδων φυτοαποκατάστασης OMW που εξετάστηκαν, αναμένεται γενικά να εξαρτάται από πλήθος παραγόντων, μεταξύ των οποίων ο όγκος και η συγκέντρωση του αποβλήτου που εισέρχεται στο σύστημα, το είδος και η ηλικία των φυτών, το είδος του εδάφους και το βάθος του εδαφικού στρώματος, η περίοδος λειτουργίας, η χρήση ή μη φιλτραρισμένου αποβλήτου, κ.α. Η συμπεριφορά των μονάδων θα μπορούσε επομένως να εξετασθεί στο πλαίσιο μελλοντικής έρευνας μεταξύ άλλων ως προς τα παρακάτω:

- Μελέτη της επίδρασης του αποβλήτου στους ανθούς των φυτών (επεξεργασία OMW κατά την περίοδο ανθοφορίας των φυτών).
- Μελέτη της παραγωγικότητας των δέντρων και της ποιότητας των καρπών τους.
- Εκτίμηση της μέγιστης δυνατής ποσότητας OMW που μπορεί να εφαρμοστεί στο σύστημα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους επεξεργασίας.
- Εκτίμηση της απόδοσης του συστήματος σε περίπτωση χρήσης προεπεξεργασμένων OMW.
- Μελέτη της επίδρασης στην ανάπτυξη των φυτών, του βάθους του εδαφικού στρώματος (ανάπτυξη ριζικού συστήματος), της προσθήκης εμπορικών λιπασμάτων και της έκπλυσης ή μη του εδαφικού στρώματος μεταξύ διαδοχικών κύκλων επεξεργασίας OMW.
- Εξέταση εναλλακτικών ειδών καρποφόρων δέντρων με υψηλής οικονομικής αξίας προϊόντα.

Όσον αφορά στην ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου, σημειώνεται ότι λόγω του μακροσκοπικού του χαρακτήρα και της βαθμονόμησης του επί περιορισμένου συνόλου πειραματικών δεδομένων, παρουσιάζει περιορισμούς στην προβλεπτική του ικανότητα, οι οποίοι προκύπτουν από τα εξής βασικά σημεία, τα οποία θα μπορούσαν να θεωρηθούν σε μελλοντική έρευνα:

- Η επίδραση του pH του αποβλήτου και της θερμοκρασίας στις μικροβιακές διεργασίες δεν ελήφθη υπ' όψιν.
- Δεν θεωρήθηκαν ξεχωριστά εδαφικά διαμερίσματα για τη ριζόσφαιρα των φυτών και επομένως ενδέχεται να μην εκτιμάται ορθά η διαθεσιμότητα των διαλυτών συστατικών των OMW (στη ριζόσφαιρα) τόσο για κατανάλωση από τους μικροοργανισμούς όσο και για πρόσληψη από τα φυτά μέσω του ρεύματος εξατμισοδιαπνοής.
- Η βαθμονόμηση του μοντέλου δε βασίστηκε σε δεδομένα συγκέντρωσης της μυκητιακής βιομάζας του εδάφους (λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων), το οποίο θα μπορούσε να συνεπάγεται υποεκτίμηση του ρόλου των μυκήτων στην επεξεργασία των OMW.
- Τα οργανικά συστατικά των OMW θεωρήθηκαν ως μη αποδομούμενα κατά το χρονικό διάστημα που βρίσκονται προσροφημένα στα ριζικά τοιχώματα των φυτών, το οποίο ωστόσο δεν είναι ρεαλιστικό εφόσον ενδέχεται να αποδομούνται από τη μικροβιακή βιομάζα της ριζόσφαιρας.
- Οι τιμές των παραμέτρων m_{tissue} και $\left(\frac{C_{HPH}}{C_{HPH}+C_{LPH}}\right)_0$ ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων, ωστόσο όπως προέκυψε από την ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου, είναι σημαντικές για την ορθή εκτίμηση της απομάκρυνσης των οργανικών των OMW.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΛΙΘΟΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abuderman, A.A., Syed, R., Alyousef, A.A., Alqahtani, M.S., Ola, M.S., and Malik, A. (2019). Green synthesized silver nanoparticles of *Myrtus communis* L (AgMC) extract inhibits cancer hallmarks via targeting aldose reductase (AR) and associated signaling network. *Processes* 7 (11), 860. DOI:10.3390/pr7110860.
- Achak, M., Boumya, W., Ouazzani, N., and Mandi, L. (2019). Preliminary evaluation of constructed wetlands for nutrients removal from olive mill wastewater (OMW) after passing through a sand filter. *Ecol. Eng.* 136, 141–151. DOI:10.1016/j.ecoleng.2019.06.007.
- Achak, M., Mandi, L., and Ouazzani, N. (2009). Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter. *J. Environ. Manag.* 90 (8), 2771–2779. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.03.012.
- Acosta-Motos, J.R., Diaz-Vivancos, P., Álvarez, S., Fernández-García, N., Sánchez-Blanco, M.J., and Hernández, J.A. (2015). NaCl-induced physiological and biochemical adaptative mechanisms in the ornamental *Myrtus communis* L. plants. *J. Plant Physiol.* 183, 41–51. DOI:10.1016/j.jplph.2015.05.005.
- AFNOR-Association Française de la Normalisation, 1995. Microbiologie des aliments - Dénombrement des levures et moisissures par comptage des colonies à 25 °C – Méthode de routine (NF V08-059). p.10.
- Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., Tsagou, V., and Papanikolaou, S. (2003). Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. *Water Res.* 37, 3897–3904. DOI:10.1016/S0043-1354(03)00313-0.
- Agostini, E., Talano, M.A, González, P.S, Wevar Oller, A.L, and Medina, M.I. (2011). Phytoremediation of phenolic compounds: recent advances and perspectives. *Handbook of Phytoremediation* 1–50.
- Aguado, R., Parra, O., García, L., Manso, M., Urkijo, L., and Mijangos, F. (2022). Modelling and simulation of subsurface horizontal flow constructed wetlands. *J. Water Process. Eng.* 47, 102676. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102676.
- Aguilar, M.J. (2009). Olive oil mill wastewater for soil nitrogen and carbon conservation. *J. Environ. Manage.* 90, 2845–2848. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.02.015.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mehranian, M., and Mofarrah, E. (2006). Phenolic removal in olive oil mill wastewater using loofah-immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 22, 119–127. DOI:10.1007/s11274-005-9006-3.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., and Mehranian, M. (2005). Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *J. Hazard. Mater.* B123, 187–195. DOI:10.1016/j.jhazmat.2005.03.042.
- Ahmaruzzaman, Md. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 143, 48–67. DOI:10.1016/j.cis.2008.07.002.
- Ahmed, A., Usman, M., Yu, B., Shen, Y., and Cong, H. (2021). Sustainable fabrication of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles using biomolecules of *Punica granatum* seed extract for unconventional solar-light-driven photocatalytic remediation of organic dyes. *J. Mol. Liq.* 339 (1), 116729. DOI:10.1016/j.molliq.2021.116729.
- Aktas, E.S., Imre, S., and Ersoy, L. (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Res.* 35(9), 2336–2340. DOI:10.1016/s0043-1354(00)00490-5.
- Albasha, R., Mailhol, J.C., and Cheviron, B. (2015). Compensatory uptake functions in empirical macroscopic root water uptake models—Experimental and numerical analysis. *Agric. Water Manag.* 155, 22–39. DOI:10.1016/j.agwat.2015.03.010.
- Al-Hmoud, L., Al-Saida, B., and Sandouqa, A. (2020). Olive mill wastewater treatment: a recent review. *Jordanian J. Eng. Chem. Ind.* 3(3), 91–106. DOI:10.48103/jjeci3112020.
- Alipour, G., Dashti, S., and Hosseinzadeh, H. (2014). Review of pharmacological effects of *Myrtus communis* L. and its active constituents. *Phytother. Res.* 28 (8), 1125–1136. DOI:10.1002/ptr.5122.
- Alkorta, I., and Garbisu, C. (2001). Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresour. Technol.* 79, 273–276. DOI:10.1016/s0960-8524(01)00016-5.
- Allaoui, S., Bennani, M.N., Ziyat, H., Qabaqous, O., Tijani, N., Ittobane, N., and Hodaifa, G. (2021). Valorization of crude olive stone in the removing of polyphenols from crude olive mill wastewater: Kinetic, isotherm and mechanism study. *Heliyon* 7(7), e07525. DOI:10.1016/j.heliyon.2021.e07525.
- Alver, A., Bastürk, E., Kılıç, A., and Karatas, M. (2015). Use of advance oxidation process to improve the biodegradability of olive oil mill effluents. *Process Saf. Environ. Protect.* 98, 319–324. DOI:10.1016/j.psep.2015.09.002.

- Amari, T., Ghnaya, T., and Abdelly, C. (2017). Nickel, cadmium and lead phytotoxicity and potential of halophytic plants in heavy metal extraction. *S. Afr. J. Bot.* 111, 99–110. DOI:10.1016/j.sajb.2017.03.011.
- Amponsah, N.Y., Wang, J. and Zhao, L. (2019). Modelling PAH Degradation in Contaminated Soils in Canada using a Modified Process-Based Model (DNDC). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 83(3): 605–613. DOI:10.2136/sssaj2018.11.0435.
- Aquilanti, L., Taccari, M., Bruglieri, D., Osimani, A., Clementi, F., Comitini, F., and Ciani, M. (2014). Integrated biological approaches for olive mill wastewater treatment and agricultural exploitation. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 88, 162–168. DOI:10.1016/j.ibiod.2013.12.010.
- Arcila-Saenz, J., Hincapié-Mejía, G., Londoño-Cañas, Y., and Peñuela, G. (2023). Role of the hydrolytic-acidogenic phase on the removal of bisphenol A and sildenafil during anaerobic treatment. *Environ. Monit. Assess.* 195:1552, DOI:10.1007/s10661-023-12009-8.
- Aresta, M., Acquaviva, M.I., Baruzzi, F., Lo Noce, R.M., Matarante, A., Narracci, M., Stabili, L., and Cavallo, R.A., (2010). Isolation and characterization of polyphenols- degrading bacteria from olive-mill wastewaters polluted soil. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 26, 639–647. DOI:10.1007/s11274-009-0217-x.
- Asses, N., Ayed, L., Bouallagui, H., Sayadi, S., and Hamdi, M. (2009). Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 63(4), 407–413. DOI:10.1016/j.ibiod.2008.11.005.
- Ávila, C., Bayona, J.M., Martín, I., Salas, J.J, and García, J. (2015). Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. *Ecol Eng* 80,108–116. DOI:10.1016/j.ecoleng.2014.07.056.
- Ávila, C., Pedescoll, A., Matamoros, V., Bayona, J.M., and García, J., (2010). Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: an injection experiment. *Chemosphere* 81(9), 1137–1142. DOI:10.1016/j.chemosphere.2010.08.006.
- Ayars, J.E., Phene, C.J., Phene, R.C., Gao, S., Wang, D., Day, K.R., and Makus, D.J., (2017). Determining pomegranate water and nitrogen requirements with drip irrigation. *Agric. Water Manag.* 187, 11–23. DOI:10.1016/j.agwat.2017.03.007.
- Ayoub, S., Al-Absi, K., Al-Shdiefat, S., Al-Majali, D., and Hijazeen, D. (2014). Effect of olive mill wastewater land-spreading on soil properties, olive tree performance and oil quality. *Sci. Hortic.* 175, 160–166. DOI:10.1016/j.scienta.2014.06.013.
- Babatunde, A.O., Zhao, Y.Q., Doyle, R.J., Rackard, S.M., Kumar, J.L.G., and Hu, Y.S. (2011). On the fit of statistical and k-C* models to projecting treatment performance in a constructed wetland system, *J. Environ. Sci. Health A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng* 46 (5), 490–499. DOI:10.1080/10934529.2011.551729.
- Bakhshi, Z., Najafpour, G., Kariminezhad, E., Pishgar, R., Mousavi, N., and Taghizade, T. (2011). Growth kinetic models for phenol biodegradation in a batch culture of *Pseudomonas putida*. *Environ. Technol.* 32, 1835–1841. DOI:10.1080/09593330.2011.562925.
- Barbera, A.C., Maucieri, C., Cavallaro, V., Ioppolo, A., and Spagna, G. (2013). Effects of spreading olive mill wastewater on soil properties and crops, a review. *Agric. Water Manag.* 119, 43–53. DOI:10.1016/j.agwat.2012.12.009.
- Bargougui, L., Guerguebb, Z., Chaieb, M., Braham, M., and Mekki, A. (2019). Agro- physiological and biochemical responses of *Sorghum bicolor* in soil amended by olive mill wastewater. *Agric. Water Manag.* 212, 60–67. DOI:10.1016/j.agwat.2018.08.011.
- Basit, A., Shah, S.T, Ullah, I., Muntha, S.T, and Mohamed, H.I (2021). Microbe-assisted phytoremediation of environmental pollutants and energy recycling in sustainable agriculture. *Arch. Microbiol.* 203. 5859–5885. DOI:10.1007/s00203-021-02576-0.
- Belqaziz, M., El-Abbassi, A., Lakhal, E.K., Agrafioti, E., and Galanakis, C.M. (2016). Agronomic application of olive mill wastewater: effects on maize production and soil properties. *J. Environ. Manag.* 171, 158–165. DOI:10.1016/j.jenvman.2016.02.006.
- Belqaziz, M., Tan, S.P., El-Abbassi, A., Kiai, H., Hafidi, A., O'Donovan, O., and McLoughlin, P. (2017). Assessment of the antioxidant and antibacterial activities of different olive processing wastewaters. *PLoS ONE* 12(9), e0182622. DOI:10.1371/journal.pone.0182622.
- Beltran, J., Gonzalez, T., and Garcia, J. (2008). Kinetics of the biodegradation of green table olive wastewaters by aerobic and anaerobic treatments. *J. Hazard. Mater.* 154, 839–845. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.10.102.
- Benson, B.B., and Krause, D., Jr. (1984). The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.* 29(3), 620–632. DOI:10.4319/lo.1984.29.3.0620.

- Bhinge, S.D., Bhutkar, M.A., Randive, D.S., Wadkar, G.H., Todkar, S.S., Savali, A.S., and Chittapurkar, H.R. (2021). Screening of hair growth promoting activity of *Punica granatum* L. (pomegranate) leaves extracts and its potential to exhibit antidandruff and anti-lice effect. *Heliyon* 7(4), e06903. DOI:10.1016/j.heliyon.2021. e06903.
- Blagodatskaya, E., and Kuzyakov, Y. (2008). Mechanisms of real and apparent priming effects and their dependence on soil microbial biomass and community structure: Critical review. *Biol. Fertil. Soils* 45, 115–131. DOI:10.1007/s00374-008-0334-y.
- Blamey M., and Grey-Wilson C. (1998). Mediterranean Wild Flowers, Harper Collins Publishers, Domino Books production.
- Bodini, S.F., Cicalini, A.R., and Santori, F. (2011). Rhizosphere dynamics during phytoremediation of olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.* 102, 4383–4389. DOI:10.1016/j.biortech.2010.12.091.
- Boersma, L., Lindstrom, F.T., and Childs, S.W. (1991). Model for steady state coupled transport in xylem and phloem. *Agron J* 83(2), 401–408. DOI:10.2134/agronj1991.00021962008300020028x.
- Borja, R., Alba, J. and Banks, C.J. (1997). Impact of the main phenolic compounds of olive mill wastewater (OMW) on the kinetics of acetoclastic methanogenesis. *Process. Biochem.* 32, 121–133. DOI:10.1016/S0032-9592(96)00055-6.
- Boscaiu, M., Ballesteros, G., Naranjo, M.A., Vicente, O., and Boira H. (2011). Responses to salt stress in *Juncus acutus* and *J. maritimus* during seed germination and vegetative plant growth. *Plant Biosyst – Int J Deal Asp Plant Biol* 145(4), 770–777. DOI:10.1080/11263504.2011.628446.
- Bouknana, D., Hammouti, B., Salghi, R., Jodeh, S., Zarrouk, A., Warad, I., Aouniti, A., and Sbaa, M. (2014). Physicochemical characterization of olive oil mill wastewaters in the eastern region of Morocco. *J. Mater. Environ. Sci.* 5(4), 1039–1058.
- Bozorg, M., Farahani, T.S., Neshati, J., Chaghazardi, Z., and Ziarani, G.M. (2014). *Myrtus communis* as green inhibitor of copper corrosion in sulfuric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 4295–4303. DOI:10.1021/ie404056w.
- Bradbury, N.J., Whitmore, A.P., Hart, P.B.S., and Jenkinson, D.S. (1993). Modelling the fate of nitrogen in crop and soil in the years following application of ¹⁵N-labelled fertilizer to winter wheat. *J. Agric. Sci.* 121(3), p. 363–379. DOI:10.1017/S0021859600085567.
- Briggs, G.G., Bromilow, R.H., and Evans, A.A. (1982). Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pestic. Sci.* 13(5), 495–504. DOI:10.1002/ps.2780130506.
- Brilli, L., et al., (2017). Review and analysis of strengths and weaknesses of agro-ecosystem models for simulating C and N fluxes. *Sci. Total Environ.* 598(3–4), 445–470. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.03.208.
- Brotherson, J.D., and Field, D. (1987). Tamarix: Impacts of a successful weed. *Rangelands* 9, 110–112.
- Brown, K.S., (1995). The green clean. *BioScience* 45 (9), 579–582. DOI:10.2307/1312760.
- Brown, H., Carrick, S., Müller, K., Thomas, S., Sharp, J., Rogerio, C., Holzworth, D., and Clothier, B. (2018). Modelling soil-water dynamics in the rootzone of structured and water-repellent soils. *Comput. Geosci.* 113, 33–42. DOI:10.1016/j.cageo.2018.01.014.
- Bünemann, E.K. (2015). Assessment of gross and net mineralization rates of soil organic phosphorus - A review. *Soil Biol. Biochem.* 89, 82–98. DOI:10.1016/j.soilbio.2015.06.026.
- Cabugao, K.G., Timm, C.M., Carrell, A.A., Childs, J., Lu, T.S., Pelletier, D.A., Weston, D.J., and Norby, R.J. (2017). Root and Rhizosphere Bacterial Phosphatase Activity Varies with Tree Species and Soil Phosphorus Availability in Puerto Rico Tropical Forest. *Front. Plant Sci.*, 8, 1–14. DOI:10.3389/fpls.2017.01834.
- Cardinali, A., Cicco, N., Linsalata, V., Minervini, F., Pati, S., Pieralice, M., Tursi, N., and Lattanzio, V. (2010). Biological activity of high molecular weight phenolics from olive mill wastewater. *J. Agric. Food Chem.* 58, 8585–8590. DOI:10.1021/jf101437c.
- Chaari, L., Elloumi, N., Mseddi, S., Gargouri, K., Bourouina, B., Mechichi, T., and Kallel, M. (2014). Effects of olive mill wastewater on soil nutrients availability. *IJIMS* 2 (1), 175–183.
- Chalkia, C., Vavoulidou, E., Koubouris, G., Chatzipavlidis, I., Kalaitzaki, A., and Perdakis, D. (2020). Spreading raw olive mill wastewater is compatible with the growth and the beneficial functions of the earthworm *Octodrilus complanatus*. *Appl. Soil Ecol.* 153, 103625. DOI:10.1016/j.apsoil.2020.103625.
- Chandra, R., Babu, D.K., Jadhav, V.T., and Teixeira da Silva, J.A. (2010). Origin, history and domestication of pomegranate. *Fruit, Veg. Cereal Sci. Biotechnol.* 4, 1–6.
- Chartzoulakis, K., Psarras, G., Moutsopoulou, M., and Stefanoudaki, E. (2010). Application of olive mill wastewater to a Cretan olive orchard: effects on soil properties, plant performance and the environment. *Agric. Ecosyst. Environ.* 138 (3–4), 293–298. DOI:10.1016/j.agee.2010.05.014.

- Chatzistathis, T., and Koutsos, T. (2017). Olive mill wastewater as a source of organic matter, water and nutrients for restoration of degraded soils and for crops managed with sustainable systems. *Agric. Water Manag.* 190, 55–64. DOI:10.1016/j.agwat.2017.05.008.
- Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N.P., Diamadopoulos, E., Katsaounis, A., and Mantzavinos, D. (2009). Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters: Statistical analysis, kinetic modeling and biodegradability. *Water Res.* 43, 3999–4009. DOI:10.1016/j.watres.2009.04.007.
- Chen, Y., Yang, J., Yao, B., Zhi, D., Luo, L., and Zhou, Y. (2022). Endocrine disrupting chemicals in the environment: environmental sources, biological effects, remediation techniques, and perspective. *Environ. Pollut.* 310, 119918. DOI:10.1016/j.envpol.2022.119918.
- Chiavola, A., Farabegoli, G., and Antonetti, F. (2014). Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochem. Eng. J.* 85, 71–78. DOI:10.1016/j.bej.2014.02.004.
- Chouhan, S., Yadav, S. K., Prakash, J., Swati, and Singh, S & S. P. (2014). Effect of Bisphenol A on human health and its degradation by microorganisms: A review. *Ann. Microbiol.* 64, 13–21. DOI:10.1007/s13213-013-0649-2.
- Christofilopoulos, S. (2017). Removal of bisphenol A from wastewater and groundwater with helophytes. Doctoral Dissertation, School of Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece. DOI:10.26233/heallink.tuc.69567.
- Christofilopoulos, S., Syranidou, E., Gkavrou, G., Manousaki, E., and Kalogerakis, N. (2016). The role of halophyte *Juncus acutus* L. in the remediation of mixed contamination in a hydroponic greenhouse experiment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 1665–1674. DOI:10.1002/jctb.4939.
- Ciggin, A.S., Iravanian, A., Dogruel, S., and Orhon, D. (2021). Co-metabolism of olive mill wastewater in sequencing batch reactor under aerobic conditions after Fenton-based oxidation. *J. Water Process. Eng.* 43, 102277. DOI:10.1016/j.jwpe.2021.102277.
- Cleverly, J.R., Smith, S.D., Sala, A., and Devitt, D.A. (1997). Invasive capacity of *Tamarix ramosissima* in a Mojave Desert floodplain: the role of drought. *Oecologia* 111, 12–18. DOI:10.1007/s004420050202.
- Corapcioglu, M.Y. *Advances in Porous Media*, Elsevier Science B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 1996, Volume 3, pp. 52–62.
- Corrales, J., Kristofco, L. A., Steele, W.B., Yates, B.S., Breed, C.S., Williams, E.S, and Brooks, B.W. (2015). Global assessment of bisphenol a in the environment: Review and analysis of its occurrence and bioaccumulation. *Dose-Response* 13(3), 1–29. DOI:10.1177/1559325815598308.
- Council, T. I. T. R. (2009). *Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance and Decision Trees*.
- D’Antuono, I., Kontogianni, V.G., Kotsiou, K., Linsalata, V., Logrieco, A.F, Tasioula-Margari, M., and Cardinali, A. (2014). Polyphenolic characterization of olive mill wastewaters, coming from Italian and Greek olive cultivars, after membrane technology. *Food Res. Int.* 65, 301–310. DOI:10.1016/j.foodres.2014.09.033.
- Daâssi, D., Lozano-Sánchez, J., Borrás-Linares, I., Belbahri, L., Woodward, S., Zouari-Mechichi, H., Mechichi, T., Nasri, M., and Segura-Carretero, A. (2014). Olive oil mill wastewaters: Phenolic content characterization during degradation by *Coriopsis gallica*. *Chemosphere* 113, 62–70. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.04.053.
- Dai, Y., Tao, R., Tai, Y., Tam, N.F., Dan, A., and Yang, Y. (2017). Application of a full-scale newly developed stacked constructed wetland and an assembled bio-filter for reducing phenolic endocrine disrupting chemicals from secondary effluent. *Ecol. Eng.* 99, 496–503. DOI:10.1016/j.ecoleng.2016.11.007.
- Damon, P.M., Bowden, B., Rose, T., and Rengel, Z. (2014). Crop residue contributions to phosphorus pools in agricultural soils: a review. *Soil Biol. Biochem.* 74, 127–137. DOI:10.1016/j.soilbio.2014.03.003.
- Davies, L., Vilhena, A., Novais, J.M., and Martins-Dias, S., (2004). Olive mill wastewater characteristics: modelling and statistical analysis. *Grasas y Aceites* 55 (3), 233–241. DOI:10.3989/gya.2004.v55.i3.171.
- De Jong, E., and Jungmeier, G. (2015). Chapter 1- Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*. Elsevier, 3–33. DOI:10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X.
- De la Fuente, C., Clemente, R., and Bernal, M.P. (2008). Changes in metal speciation and pH in olive processing waste and sulphur-treated contaminated soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 70 (2), 207–215. DOI:10.1016/j.ecoenv.2007.05.021.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., and Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214(6), 442–448. DOI:10.1016/j.ijheh.2011.08.002.
- Del Bubba, M., Checchini, L., Pifferi, C., Zanieri, L., and Lepri, L. (2004). Olive mill wastewater treatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow (SSF-h) constructed wetland. *Ann. Chim.* 94 (12), 875–887. DOI:10.1002/adic.200490110.

- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., and Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process. Biochem.* 48(10), 1532–1552. DOI:10.1016/j.procbio.2013.07.010.
- Dettenmaier, E.M., Doucette, W.J., and Bugbee, B. (2009). Chemical hydrophobicity and uptake by plant roots. *Environ. Sci. Technol.* 43(2), 324–329. DOI:10.1021/es801751x.
- Devia, G.K., Ganasri, B.P. and Dwarakish, G.S. (2015). A Review on Hydrological Models. *Aquat. Procedia* 4, 1001–1007. DOI:10.1016/j.aqpro.2015.02.126.
- Di Bene, C., Pellegrino, E., Debolini, M., Silvestri, N., and Bonari, E. (2013). Short- and long- term effects of olive mill wastewater land spreading on soil chemical and biological properties. *Soil Biol. Biochem.* 56, 21–30. DOI:10.1016/j.soilbio.2012.02.019.
- Di Cori, P., Lucioli, S., Frattarelli, A., Nota, P., Tel-Or, E., Benyamini, E., Gottlieb, H., Caboni, E., and Forni, C. (2013). Characterization of the response of in vitro cultured *Myrtus communis* L. plants to high concentrations of NaCl. *Plant Physiol. Biochem.* 73, 420–426. DOI:10.1016/j.plaphy.2013.10.026.
- Di Serio, M.G., Lanza, B., Mucciarella, M.R., Russi, F., Iannucci, E., Marfisi, P., and Madeo, A. (2008). Effects of olive mill wastewater spreading on the physico-chemical and microbiological characteristics of soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 62 (4), 403–407. DOI:10.1016/j.ibiod.2008.03.006.
- Diel, J.C., Franco, D.S.P., Igansi, A.V., Cadaval, T.R.S., Pereira, H.A., Nunes, I.D.S., Basso, C.W., Alves, M.D.C.M., Morais, J., Pinto, D., and Dotto, G.L. (2021). Green synthesis of carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles: characterization and application in glyphosate adsorption. *Chemosphere* 283, 131193. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.131193.
- Dietz AC, and Schnoor, JL (2001). Phytotoxicity of chlorinated aliphatics to hybrid poplar (*Populus deltoides* x *nigra* DN34). *Environ. Toxicol. Chem.* 20(2):389–393. DOI:10.1002/etc.5620200221.
- Dimitroula, H., Syranidou, E., Manousaki, E., Nikolaidis, N. P., Karatzas, G. P., and Kalogerakis, N. (2015). Mitigation measures for chromium-VI contaminated groundwater - The role of endophytic bacteria in rhizofiltration. *J. Hazard. Mater.* 281, 114–20. DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.08.005.
- Doucette, W.J., Shunthirasingham, C., Dettenmaier, E.M., Zaleski, R., Fantke, P., and Arnot, J.A. (2018). A review of measured bioaccumulation data on terrestrial plants for organic chemicals: Metrics, variability, and the need for standardized measurement protocols. *Environ. Toxicol. Chem.* 37, 21–33. DOI:10.1002/etc.3992.
- Doula, M.K., Moreno-Ortego, J.L., Tinivella, F., Inglezakis, V.J., Sarris, A., and Komnitsas, K. (2017). Olive Mill Waste: Recent Advances for the Sustainable Development of Olive Oil Industry. In book: *Olive Mill Waste*. Academic Press, 29–56. DOI:10.1016/B978-0-12-805314-0.00002-9.
- Duarte, J.C., Pires, S.O., Ribeiro, B., Paixão, S., and Sâágua, M.C. (2011). Chapter 11. New approaches to olive mill wastes bioremediation. In book: *Olive Oil and Health*, pp.289–308, Nova Science Publishers, Inc. Editors: James D. Corrigan.
- Ebrahimi, F., Mahmoudi, J., Torbati, M., Karimi, P., and Valizadeh, H. (2020). Hemostatic activity of aqueous extract of *Myrtus communis* L. leaf in topical formulation: in vivo and in vitro evaluations. *J. Ethnopharmacol.* 249, 112398. DOI:10.1016/j.jep.2019.112398.
- El Hadrami, A., Belaqqiz, M., El Hassni, M., Hanifi, S., Abbad, A., Capasso, R., Gianfreda, L., and El Hadrami, I. (2004). Physico-chemical characterization and effects of olive oil mill wastewaters fertirrigation on the growth of some Mediterranean crops. *J. Agron.* 3(4), 247–254. DOI:10.3923/ja.2004.247.254.
- El Hassani, F.Z., El Karkouri, A., Errachidi, F., Merzouki, M., and Benlemlih, M. (2023). The impact of Olive Mill Wastewater spreading on soil and plant in arid and semi-arid areas. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 20, 100798. DOI:10.1016/j.enmm.2023.100798.
- El-Abbassi, A., Kiai, H., and Hafidi, A. (2012). Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater. *Food Chem.* 132 (1), 406–412. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.11.013.
- El-Abbassi, A., Saadaoui, N., Kiai, H., Raiti, J., and Hafidi, A. (2017). Potential applications of olive mill wastewater as biopesticide for crops protection. *Sci. Total Environ.* 576, 10–21. DOI:10.1016/j.scitotenv.2016.10.032.
- Elayadi, F., Boumya, W., Achak, M., Chhiti, Y., Ezzahrae, F., Alaoui, M., Barka, N., and El Adlouni, C. (2021). Experimental and modeling studies of the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by adsorption on sugarcane bagasse. *Environ. Chall.* 4, 100184. DOI:10.1016/j.envc.2021.100184.
- Eltay, E.G., Gismalla, B.G., Mukhtar, M.M., and Awadelkarim, M.O.A. (2021). *Punica granatum* peel extract as adjunct irrigation to nonsurgical treatment of chronic gingivitis. *Compl. Ther. Clin. Pract.* 43, 101383. DOI:10.1016/j.ctcp.2021.101383.
- Emerman, S.H. (1995). The tipping bucket equations as a model for macropore flow. *J. Hydrol.* 171, 23–47. DOI:10.1016/0022-1694(95)02735-8.

- Englezos, P. and Kalogerakis, N. (2000). *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*, 1st ed., CRC Press: Boca Raton, FL, USA, pp. 79–81. DOI:10.1201/9780203904695.
- Etim E.E. (2012) Phytoremediation and its mechanisms: a review. *Int J Environ Bioenergy* 2(3),120–36.
- Falleh, H., Ben Jemaa, M., Neves, M.A., Isoda, H., Nakajima, M., and Ksouri, R. (2021). Peppermint and Myrtle nanoemulsions: formulation, stability, and antimicrobial activity. *LWT* 152, 112377. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112377.
- Feddes, R.A., Kowalik, P.J., and Zaradny, H., 1978. *Simulation of Field Water Use and Crop Yield*. Simulation Monograph. Pudoc, Wageningen, The Netherlands.
- Federici, F., Fava, F., Kalogerakis, N., and Mantzavinos, D. (2009). Valorisation of agro- industrial by-products, effluents and waste: concept, opportunities and the case of olive mill wastewaters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 895–900. DOI:10.1002/jctb.2165.
- Federici, E., Massaccesi, L., Pezzolla, D., Fidati, L., Montalbani, E., Proietti, P., Nasini, L., Regni, L., Scargetta, S., and Gigliotti, G. (2017). Short-term modifications of soil microbial community structure and soluble organic matter chemical composition following amendment with different solid olive mill waste and their derived composts. *Appl. Soil Ecol.* 119, 234–241. DOI:10.1016/j.apsoil.2017.06.014.
- Ferrer-Polonio, E., Bretas Alvim, C., Fernández-Navarro, J., Mompó-Curell, R., Mendoza-Roca, J.A., Bes-Piá, A., Alonso-Molina, J.L., and Amorós-Muñoz, I. (2021). Influence of bisphenol A occurrence in wastewaters on biomass characteristics and activated sludge process performance. *Sci. Total Environ.* 778, 146355. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.146355.
- Fezzani, B. and Ben Cheikh, R. (2009). Extension of the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) to include phenol compounds biodegradation processes for simulating the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at mesophilic temperature. *J. Hazard. Mater.* 162(2-3), 1563-1570. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.06.127.
- Fiestas Ros de Ursinos, J.A., and Borja-Padilla, R. (1996). Biomethanization. In: Kelley, J., Koestler, R.G., Sylvestre, M., Videla, H. (Eds.), *Olive Oil Processes, and by-products recycling*. *Int.biodeterior. biodegrad.* 38, 145–153.
- Finzi, A.C., Abramoff, R.Z., Spiller, K.S., Brzostek, E.R., Darby, B.A., Kramer, M.A., and Phillips, R.P. (2015). Rhizosphere processes are quantitatively important components of terrestrial carbon and nutrient cycles. *Glob. Chang. Biol.* 21(5), 2082–2094. DOI:10.1111/gcb.12816.
- Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Monaco, P., Nardelli, A., Parrella, A., and Temussi, F. (2003). Environmental effects caused by olive mill wastewaters: toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components. *J. Agric. Food Chem.* 51(4), 1005–1009. DOI:10.1021/jf020887d.
- Firozjaee, T.T., Najafpour, G.D., Asgari, A., Bakhshi, Z., Pishgar, R., and Mousavi, N. (2011). Phenol Biodegradation Kinetics in an Anaerobic Batch Reactor. *World Environ. Water Resour. Congr. 2011* 41173, 4313–4321. DOI:10.1061/41173(414)448.
- Flint, S., Markle, T., Thomson, S., and Wallace, E. (2012). Bisphenol A exposure effects and policy; a wildlife perspective. *J. Environ. Manag.* 104, 19–34. DOI:10.1016/j.jenvman.2012.03.021.
- Frascari, D., Bacca, A.E.M., Zama, F., Bertin, L., Fava, F., and Pinelli, D. (2016). Olive mill wastewater valorisation through phenolic compounds adsorption in a continuous flow column. *Chem. Eng. J.* 283, 293–303. DOI:10.1016/j.cej.2015.07.048.
- Fredlund, D.G., Rahardjo, H., and Fredlund, M.D. (2012). *Unsaturated Soil Mechanics in Engineering Practice*, 1st ed., JohnWiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, pp. 274–277.
- Fredlund, D.G. and Xing, A. (1994). Equations for the soil-water characteristic curve. *Can. Geotech. J.* 31(4), 521–532. DOI:10.1139/t94-061.
- Fromme, H., Küchler, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J., and Wenzel, A. (2002). Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Res.* 36(6), 1429–1438. DOI:10.1016/S0043-1354(01)00367-0.
- Fu, D., Messele, S.A., Fortuny, A., Stüber, F., Fabregat, A., Font, J., and Bengoa, C. (2015). Efficient elimination of tyrosol in a zero valent iron-EDTA system at mild conditions. *Chem. Eng. J.* 260, 199–208. DOI:10.1016/j.cej.2014.08.110.
- Gadekar, M.R., and Ahammed, M.M. (2019). Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach, *J. Environ. Manag.* 231, 241-248. DOI:10.1016/j.jenvman.2018.10.017.
- Galanopoulos, C., Sazakli, E., Leotsinidis, M., and Lyberatos, G. (2013). A pilot-scale study for modeling a free water surface constructed wetlands wastewater treatment system. *J. Environ. Chem. Eng.* 1(4), 642–651. DOI:10.1016/j.jece.2013.09.006.
- Gao, Y., Zhu, L., and Ling, W. (2005). Application of the partition-limited model for plant uptake of organic chemicals from soil and water. *Sci. Total Environ.* 336, 171–182. DOI:10.1016/j.scitotenv.2004.05.027.

- Garcia, H.E., and Gordon, L.I. (1992). Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1307–1312. DOI:10.4319/LO.1992.37.6.1307.
- García García, I., Jiménez Peña, P.R., Bonilla Venceslada, J.L., Martín Martín, A., Martín Santos, M.A., and Ramos Gómez, E. (2000). Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Process. Biochem.* 35(8), 751–758. DOI:10.1016/S0032-9592(99)00135-1.
- Garrido Hoyos, S.E., Martínez Nieto, L., Camacho Rubio, F., and Ramos Cormenzana (2002). Kinetics of aerobic treatment of olive-mill wastewater (OMW) with *Aspergillus terreus*. *Process. Biochem.* 37, 1169–1176. DOI:10.1016/S0032-9592(01)00332-6.
- Geng, C., Haudin, C.S., Zhang, Y., Lashermes, G., Houot, S., and Garnier, P. (2015). Modeling the release of organic contaminants during compost decomposition in soil. *Chemosphere* 119, 423–431. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.06.090.
- Gerhardt, K.E., MacNeill, G.J., Gerwing, P.D., and Greenberg, B.M. (2017). Phytoremediation of Salt-Impacted Soils and Use of Plant Growth-Promoting Rhizobacteria (PGPR) to Enhance Phytoremediation. In: Ansari, A., Gill, S., Gill, R., R. Lanza, G., Newman, L. (eds) Phytoremediation. Springer, Cham. DOI:10.1007/978-3-319-52381-1_2.
- Giulivo, M., Lopez de Alda, M., Capri, E., and Barceló, D. (2016). Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environ. Res.* 151, 251–264. DOI:10.1016/j.envres.2016.07.011.
- Gkika, D., Gikas, G.D., and Tsihrintzis, V.A. (2014). Construction and operation costs of constructed wetlands treating wastewater. *Water Sci. Technol.* 70(5), 803–810. DOI:10.2166/wst.2014.294.
- Gómez, L., Contreras, A., Bolonio, D., Quintana, J., Oñate-Sánchez, L., Merino, I. (2019). Chapter Ten - Phytoremediation with trees. Editor(s): Francisco M. Cánovas, *Advances in Botanical Research*, Academic Press, 89, 281–321, ISBN 9780128154656. DOI:10.1016/bs.abr.2018.11.010.
- González-Vila, F.J., Verdejo, T., Del Rio, J.C., and Martín, F. (1995). Accumulation of hydrophobic compounds in the soil lipidic and humic fractions as result of a long term land treatment with olive oil mill effluents (alpechin). *Chemosphere* 31(7), 3681–3686. DOI:10.1016/0045-6535(95)00217-V.
- Goodson, A., Summerfield W., and Cooper I. (2002). Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods. *Food Addit Contam* 19(8), 796–802. DOI:10.1080/02652030210146837.
- Goula, A.M., and Lazarides, H.N. (2015). Integrated processes can turn industrial food waste into valuable food by-products and/or ingredients: The cases of olive mill and pomegranate wastes. *J. Food Eng.* 167 (Part A), 45–50. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2015.01.003.
- Grafias, P., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., and Diamadopoulos, E. (2010). Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: an efficient hybrid process. *Water Res.* 44 (9), 2773–2780. DOI:10.1016/j.watres.2010.02.015.
- Green, S.R., Kirkham, M.B., and Clothier, B.E. (2006). Root uptake and transpiration: From measurements and models to sustainable irrigation. *Agric. Water Manag.* 86(1-2), 165–176. DOI:10.1016/j.agwat.2006.06.008.
- Gullo, G., Branca, V., Cannavò, S., Dattola, A., and Zappia, R. (2010). Irrigation effects with different mixtures of olive mill wastewater (OMW) and clean water on the growth and quality of young olive plants cv. ‘Ottobratica’, in a nursery. *Terr. Aquat. Environ. Toxicol.* 4 (Special Issue 1), 84–90.
- Günay, A. and Çetin, M. (2013). Determination of aerobic biodegradation kinetics of olive oil mill wastewater. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 85, 237–242. DOI:10.1016/j.ibiod.2013.07.012.
- Hagemeyer, J., and Waisel, Y. (1988). Excretion of ions (Cd²⁺, Li⁺, Na⁺ and Cl⁻) by *Tamarix aphylla*. *Physiol. Plantarum* 73, 541–546. DOI:10.1111/j.1399-3054.1988.tb05438.x.
- Hanifi, S., and El Hadrami, I. (2008). Olive mill wastewater fractionated soil-application for safe agronomic reuse in date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fertilization. *J. Agron.* 7 (1), 63–69. DOI:10.3923/ja.2008.63.69.
- Harborne, J.B. (1984). In: *Chlorophylls in: Phytochemical Methods*, second ed. Chapman and Hall, London, pp. 214–221.
- Heinen, M. (2014). Compensation in Root Water Uptake Models Combined with Three-Dimensional Root Length Density Distribution. *Vadose Zo. J.* 13(2), 1-9. DOI:10.2136/vzj2013.08.0149.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., and van Loosdrecht, M. (2000). *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d, and ASM3*, 1st ed., IWA Publishing: London, UK.
- Herouvim, E., Akratos, C., Tekerlekopoulou, A., and Vayenas, D. (2011). Treatment of olive mill wastewater in pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Ecol. Eng.* 37 (6), 931–939. DOI:10.1016/j.ecoleng.2011.01.018.

- Holland, D., Hatib, K., and Bar-Ya'akov, I. (2009). Pomegranate: botany, horticulture, breeding. In: In: Janick, J. (Ed.), Horticultural Reviews 35. John Wiley and Sons, New Jersey, pp. 127–191. DOI:10.1002/9780470593776.ch2.
- Hu, Q., and Wang, J.S.Y. (2003). Aqueous-phase diffusion in unsaturated geologic media: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 33(3), 275–297. DOI:10.1080/10643380390814488.
- Hunt, P.A., Susiarjo, M., Rubio, C., and Hassold, T.J. (2009). The Bisphenol A Experience: A Primer for the Analysis of Environmental Effects on Mammalian Reproduction. *Biol. Reprod.* 81 (5), 807–813. DOI:10.1095/biolreprod.109.077008.
- Hussain, I., Aleti, G., Naidu, R., Puschenreiter, M., Mahmood, Q., Rahman, M.M., Wang, F., Shaheen, S., Syed, J.H., and Reichenauer, T.G. (2018). Microbe and plant assisted-remediation of organic xenobiotics and its enhancement by genetically modified organisms and recombinant technology: A review. *Sci. Total Environ.* 628-629, 1582–1599. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.02.037.
- Ipsilantis, I., Karpouzas, D.G., Papadopoulou, K.K., and Ehaliotis, C. (2009). Effects of soil application of olive mill wastewaters on the structure and function of the community of arbuscular mycorrhizal fungi. *Soil Biol. Biochem.* 41(12), 2466–2476. DOI:10.1016/j.soilbio.2009.09.003.
- Iranfar, S., Hekmati, M., Ziyadi, H., Ghasemi, E., and Esmaeili, D. (2021). Synthesis of nanocomposite iron oxide modified with *Punica granatum* peel extract and its application in azo dye degradation. *Inorg. Chem. Commun.* 113, 108925. DOI:10.1016/j.inoche.2021.108925.
- Jan, F.A., Wajidullah Ullah, R., Ullah, N., and Salman Usman, M. (2021). Exploring the environmental and potential therapeutic applications of *Myrtus communis* L. assisted synthesized zinc oxide (ZnO) and iron doped zinc oxide (Fe-ZnO) nanoparticles. *J. Saudi Chem. Soc.* 25 (7), 101278. DOI:10.1016/j.jscs.2021.101278.
- Jenkinson, D.S. and Coleman, K. (2008). The turnover of organic carbon in subsoils. Part 2. Modelling carbon turnover. *European Journal of Soil Science* 59(2): p. 400-413. DOI:10.1111/j.1365-2389.2008.01026.x.
- Kaczmarek, W. (1984). A comparison of bacterial and fungal biomass in several cultivated soils. *Acta Microbiol. Pol.* 33 (3-4), 239–247.
- Kadlec, R.H. (2009). Comparison of free water and horizontal subsurface flow treatment wetlands. *Ecol. Eng.* 35(2), 159–174. DOI:10.1016/j.ecoleng.2008.04.008.
- Kadlec, R.H., and Knight, R.L. (1996). Treatment Wetlands, CRC Press, Boca Raton, USA.
- Kafle, A., Timilsina, A., Gautam, A., Adhikari, K., Bhattarai, A., and Aryal, N. (2022). Phytoremediation: Mechanisms, plant selection and enhancement by natural and synthetic agents. *Environ. Adv.* 8, 100203. DOI:10.1016/j.envadv.2022.100203.
- Kalaycıoğlu, Z., and Erım, F.B. (2017). Total phenolic contents, antioxidant activities, and bioactive ingredients of juices from pomegranate cultivars worldwide. *Food Chem.* 221, 496-507. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.10.084.
- Kalogerakis, N., and Christofilopoulos, S. (2015). Rhizodegradation in constructed wetlands. In: Hochstrat R, Wintgens T, Corvini P, editors. Immobilized Biocatalysts for Bioremediation of Groundwater and Wastewater. London: IWA Publishing, p. 97–105.
- Kamath, R., Rentz, J.A., Schnoor, J.L., and Alvarez, P.J.J. (2004). Phytoremediation of hydrocarbon-contaminated soils: Principles and applications. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 151, 447–478. DOI:10.1016/S0167-2991(04)80157-5.
- Kang, J.H., Katayama, Y., and Kondo, F. (2006). Biodegradation or metabolism of bisphenol A: from microorganisms to mammals. *Toxicology* 217(2-3), 81–90. DOI:10.1016/j.tox.2005.10.001.
- Kapellakis, I.E., Paranychianakis, N.V., Tsagarakis, K.P., and Angelakis, A.N. (2012). Treatment of olive mill wastewater with constructed wetlands. *Switz* 4 (1), 260–271. DOI:10.3390/w4010260.
- Kapellakis, I.E., Tzanakakis, V.A., and Angelakis, A.N. (2015). Land application-based olive mill wastewater management. *Switz* 7 (2), 362–376. DOI:10.3390/w7020362.
- Karakaya, A., Laleli, Y., and Takaç, S. (2012). Development of process conditions for biodegradation of raw olive mill wastewater by *Rhodotorula glutinis*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 75, 75–82. DOI:10.1016/j.ibiod.2012.09.005.
- Karpouzas, D.G., Ntougias, S., Iskidou, E., Rousidou, C., Papadopoulou, K.K., Zervakis, G. I., and Ehaliotis, C. (2010). Olive mill wastewater affects the structure of soil bacterial communities. *Appl. Soil Ecol.* 45 (2), 101–111. DOI:10.1016/j.apsoil.2010.03.002.
- Karpouzas, D.G., Rousidou, C., Papadopoulou, K.K., Bekris, F., Zervakis, G.I., Singh, B.K., and Ehaliotis, C. (2009). Effect of continuous olive mill waste- water applications, in the presence and absence of nitrogen fertilization, on the structure of rhizosphere-soil fungal communities. *FEMS Microbiol Ecol* 70(3), 388–401. DOI:10.1111/j.1574-6941.2009.00779.x.

- Karri, R.R., Tanzifi, M., Tavakkoli, M., Yarak, M.T., Sahu, J.N. (2018). Optimization and modeling of methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent through response surface methodology and differential evolution embedded neural network. *J. Environ. Manage.* 223 (1), 517–529, DOI:10.1016/j.jenvman.2018.06.027.
- Kendy, E., Gerard-Marchant, P., Walter, M.T., Zhang, Y., Liu, C., and Steenhuis, T.S. (2003). A soil-water-balance approach to quantify groundwater recharge from irrigated cropland in the North China Plain. *Hydrol. Process.* 17(10), 2011–2031. DOI:10.1002/hyp.1240.
- Khan, A.A., Alanazi, A.M., Alsaif, N., Wani, T.A., and Bhat, M.A. (2021). Pomegranate peel induced biogenic synthesis of silver nanoparticles and their multifaceted potential against intracellular pathogen and cancer. *Saudi J. Biol. Sci.* 28 (8), 4191–4200. DOI:10.1016/j.sjbs.2021.06.022.
- Khodaie, S.A., Khalilzadeh, S.H., Emadi, F., Kamalinejad, M., Hajati, R.J., and Naseri, M. (2021). Management of a diabetic foot ulcer based on the Persian medicine: A case report. *Adv Integr Med* 8 (3), 236–239. DOI:10.1016/j.aimed.2020.08.008.
- Kordali, S., Usanmaz, A., Cair, A., Komaki, A., and Ercisli, S. (2016). Antifungal and herbicidal effects of fruit essential oils of four *Myrtus communis* genotypes. *Chem. Biodivers.* 13(1), 77–84. DOI:10.1002/cbdv.201500018.
- Korte, F., Kvesitadze, G., Ugrehelidze, D., Gordeziani, M., Khatisashvili, G., Buadze, O., Zaalishvili, G., and Coulston, F. (2000). Organic toxicants and plants. *Ecotoxicol Environ Saf* 47(1), 1–26. DOI:10.1006/eesa.2000.1929.
- Kotsou, M., Mari, I., Lasaridi, K., Chatzipavlidis, I., Balis, C., and Kyriacou, A. (2004). The effect of olive oil mill wastewater (OMW) on soil microbial communities and suppressiveness against *Rhizoctonia solani*. *Appl. Soil Ecol.* 26 (2), 113–121. DOI:10.1016/j.apsoil.2003.12.001.
- Koutsos, T.M., Chatzistathis, T., and Balampekou, E.I. (2018). A new framework proposal, towards a common EU agricultural policy, with the best sustainable practices for the re-use of olive mill wastewater. *Sci. Total Environ.* 622–623, 942–953. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.12.073.
- Krämer, U. (2005). Phytoremediation: novel approaches to cleaning up polluted soils. *Curr. Opin. Biotechnol.* 16(2), 133–141. DOI:10.1016/j.copbio.2005.02.006.
- Kumar, J.L.G., and Zhao, Y.Q. (2011). A review on numerous modeling approaches for effective, economical and ecological treatment wetlands. *J. Environ. Manag.* 92(3), 400–406. DOI:10.1016/j.jenvman.2010.11.012.
- Kuzyakov, Y., and Bol, R. (2006). Sources and mechanisms of priming effect induced in two grassland soils amended with slurry and sugar. *Soil Biol. Biochem.* 38(4), 747–758. DOI:10.1016/j.soilbio.2005.06.025.
- Lafi, W.K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., and Al-Hasan, M. (2009). Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Sep. Purif. Technol.* 70(2), 141–146. DOI:10.1016/j.seppur.2009.09.008.
- Lamshoeft, M., Gao, Z., Ressler, H., Schriever, C., Sur, R., Sweeney, P., Webb, S., Zillgens, B., and Reitz, M.U. (2018). Evaluation of a novel test design to determine uptake of chemicals by plant roots. *Sci. Total Environ.* 613–614, 10–19. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.08.314.
- Lan, W., Zhang, J., Hu, Z., Ji, M., Zhang, X., Zhang, J., Li, F., and Yao, G. (2018). Phosphorus removal enhancement of magnesium modified constructed wetland microcosm and its mechanism study. *Chem. Eng. J.* 335, 209–214. DOI:10.1016/j.cej.2017.10.150.
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., and Ward, R.S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* 163, 287–303. DOI:10.1016/j.envpol.2011.12.034.
- Levy, G., Dag, A., Raviv, M., Zipori, I., Medina, S., Saadi, I., Krasnovski, A., Eizenberg, H., and Laor, Y. (2018). Annual spreading of olive mill wastewater over consecutive years: Effects on cultivated soils' physical properties. *Land Degrad. Dev.* 29 (1), 176–187. DOI:10.1002/ldr.2861.
- Li, C., Farahbakhshazad, N., Jaynes, D.B., Dinnes, D.L., Salas, W., McLaughlin, D. (2006). Modeling nitrate leaching with a biogeochemical model modified based on observations in a row-crop field in Iowa. *Ecol. Modell.*, 196(1), p. 116–130. DOI:10.1016/j.ecolmodel.2006.02.007.
- Li, C.S. (2000). Modeling Trace Gas Emissions from Agricultural Ecosystems. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 58(1), 259–276. DOI:10.1023/A:1009859006242.
- Li, S.-X., Wang, Z.-H., and Stewart, B.A. (2013). Responses of crop plants to ammonium and nitrate N. *Adv. Agron.* 118, 205–397. DOI:10.1016/B978-0-12-405942-9.00005-0.
- Li, Y., Chiou, C.T., Li, H. and Schnoor, J.L. (2019). Improved prediction of the bioconcentration factors of organic contaminants from soils into plant/crop roots by related physicochemical parameters. *Environ. Int.* 126, 46–53. DOI:10.1016/j.envint.2019.02.020.
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W.J., and Tan, S.K. (2014b). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism. *Sci. Total Environ.* 468–469, 908–932. DOI:10.1016/j.scitotenv.2013.09.018.

- Lissaneddine, A., Mandi, L., El Achaby, M., Mousset, E., Rene, E.R., Ouazzani, N., Pons, M.-N., and Aziz, F. (2021). Performance and dynamic modeling of a continuously operated pomace olive packed bed for olive mill wastewater treatment and phenol recovery. *Chemosphere* 280, 130797. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.130797.
- Liu, C., Zhao, X., Yan, J., Yuan, Z., and Gu, M. (2020). Effects of salt stress on growth, photosynthesis, and mineral nutrients of 18 pomegranate (*Punica granatum*) cultivars. *Agron* 10(1), 27. DOI:10.3390/agronomy10010027.
- Lu, M.C., Chen, Y.Y., Chiou, M.R., Chen, M.Y., and Fan, H.J. (2016). Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. *Waste Manag.* 55, 257-264. DOI:10.1016/j.wasman.2016.03.029.
- Lugli, F. and Mahler, C.F. (2016). A soil-plant model applied to phytoremediation of metals. *Int. J. Phytoremediation* 18(4), 295–307. DOI:10.1080/15226514.2015.1094445.
- Macek, T., Macková, M., and Kás, J. (2000). Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnol. Adv.* 18(1), 23–34. DOI:10.1016/s0734-9750(99)00034-8.
- Magdich, S., Abid, W., Boukhris, M., Ben Rouina, B., and Ammar, E. (2016). Effects of long- term olive mill wastewater spreading on the physiological and biochemical responses of adult Chemlali olive trees (*Olea europaea* L.). *Ecol. Eng.* 97, 122–129. DOI:10.1016/j.ecoleng.2016.09.004.
- Magdich, S., Ben Ahmed, C., Jarboui, R., Ben Rouina, B., Boukhris, M., and Ammar, E. (2013). Dose and frequency dependent effects of olive mill wastewater treatment on the chemical and microbial properties of soil. *Chemosphere* 93(9), 1896–1903. DOI:10.1016/j.chemosphere.2013.06.066.
- Magdich, S., Jarboui, R., Ben Rouina, B., Boukhris, M., and Ammar, E. (2012). A yearly spraying of olive mill wastewater on agricultural soil over six successive years: impact of different application rates on olive production, phenolic compounds, phytotoxicity and microbial counts. *Sci. Total Environ.* 430, 209–216. DOI:10.1016/j.scitotenv.2012.05.004.
- Mahmoud, M., Janssen, M., Haboub, N., Nassour, A., and Lennartz, B. (2010). The impact of olive mill wastewater application on flow and transport properties in soils. *Soil and Till Res* 107(1):36–41. DOI:10.1016/j.still.2010.01.002.
- Mahmoud, M., Janssen, M., Peth, S., Horn, R., and Lennartz, B. (2012). Long-term impact of irrigation with olive mill wastewater on aggregate properties in the top soil. *Soil Tillage Res.* 124, 24–31. DOI:10.1016/j.still.2012.04.002.
- Manousaki, E., Kadukova, J., Papadantonakis, N., and Kalogerakis, N. (2008). Phytoextraction and phytoexcretion of Cd by the leaves of *Tamarix smyrnensis* growing on contaminated non-saline and saline soils. *Environ Res.* 106(3):326-332. DOI:10.1016/j.envres.2007.04.004.
- Manousaki, E., and Kalogerakis, N. (2011). Halophytes—an emerging trend in phytoremediation. *Int. J. Phytoremediation* 13, 959–969. DOI:10.1080/15226514.2010.532241.
- Mantzavinos, D., and Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents: part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes--an overview. *Environ. Int.* 31(2), 289–295. DOI:10.1016/j.envint.2004.10.005.
- Manzoni, S., Molini, A., and Porporato, A. (2011). Stochastic modelling of phytoremediation. *Proc. R. Soc.* 467(2135), 3188–3205. DOI:10.1098/rspa.2011.0209.
- Marathe, R.A., Chandra, R., Jadhav, V.T., and Singh, R. (2009). Soil and nutritional aspects in pomegranate (*Punica granatum* L.). *Environment and Ecology* 27, 630-637.
- Marathe, R.A., Chaudhary, D.T., and Shinde, Y.R. (2017). Roots density and activity of pomegranate grown in light textured soil of semi-arid region. *Vegetos* 30(3), 48–50. DOI:10.5958/2229-4473.2017.00154.9.
- Masi, F., Bresciani, R., Munz, G., and Lubello, C. (2015). Evaporation-condensation of olive mill wastewater: evaluation of condensate treatability through SBR and constructed Wetlands. *Ecol. Eng.* 80, 156–161. DOI:10.1016/j.ecoleng.2014.11.008.
- McNamara, C.J., Anastasiou, C.C., O’Flaherty, V., and Mitchell, R. (2008). Bioremediation of olive mill wastewater. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 61(2), 127–134. DOI:10.1016/j.ibiod.2007.11.003.
- Mechri, B., Ben Mariem, F., Baham, M., Ben Elhadj, S., and Hammami, M. (2008). Change in soil properties and the soil microbial community following land spreading of olive mill wastewater affects olive trees key physiological parameters and the abundance of arbuscular mycorrhizal fungi. *Soil Biol. Biochem.* 40(1), 152–161. DOI:10.1016/j.soilbio.2007.07.020.
- Mechri, B., Cheheb, H., Boussadia, O., Attia, F., Ben Mariem, F., Braham, M., and Hammami, M. (2011). Effects of agronomic application of olive mill wastewater in a field of olive trees on carbohydrate profiles, chlorophyll a fluorescence and mineral nutrient content. *Environ. Exp. Bot.* 71(2), 184–191. DOI:10.1016/j.envexpbot.2010.12.004.

- Mechri, B., Echbili, A., Issaoui, M., Braham, M., Ben Elhadj, S., and Hammami, M. (2007). Short-term effects in soil microbial community following agronomic application of olive mill wastewaters in a field of olive trees. *Appl. Soil Ecol.* 36(2–3), 216–223. DOI:10.1016/j.apsoil.2007.03.005.
- Mechri, B., Tekaya, M., Cheheb, H., Hammami, M., and Attia, F. (2015). Agronomic application of olive mill wastewater with rock phosphate influence soil phosphorus availability, arbuscular mycorrhizal fungal colonisation and olive tree performance under long-term field conditions. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 5(5), 1000300. DOI:10.4172/2161-0525.1000300.
- Mekki, A., Arous, F., Aloui, F., and Sayadi, S. (2018). Nitrogen dynamics in soil amended by Olive Mill Waste Waters and poultry manure codigestate. *J. Biotech. Phyto.* 2(1), 1–8.
- Mekki, A., Dhoub, A., and Sayadi, S. (2006). Changes in microbial and soil properties following amendment with treated and untreated olive mill wastewater. *Microbiol. Res.* 161(2), 93–101. DOI:10.1016/j.micres.2005.06.001.
- Mekki, A., Dhoub, A., and Sayadi, S. (2007). Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters. *J. Environ. Manag.* 84(2), 134–140. DOI:10.1016/j.jenvman.2006.05.015.
- Mekki, A., Dhoub, A., and Sayadi, S. (2009). Evolution of several soil properties following amendment with olive mill wastewater. *Prog. Nat. Sci.* 19(11), 1515–1521. DOI:10.1016/j.pnsc.2009.04.014.
- Mekki, A., Dhoub, A., and Sayadi, S. (2013). Review: Effects of olive mill wastewater application on soil properties and plants growth. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.* 2, 1. DOI:10.1186/2251-7715-2-15.
- Meshram, D.T., Gorantiwar, S.D., Teixeira da Silva, J.A., Jadhav, V.T., and Ram, C. (2010). Water Management in Pomegranate. *Fruit, Vegetable and Cereal Science and Biotechnology* 4, 106–112.
- Michael, I., Panagi, A., Ioannou, L.A., Frontistis, Z., and Fatta-Kassinos, D. (2014). Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Res.* 60, 28–40. DOI:10.1016/j.watres.2014.04.032.
- Michailides, M., Tatoulis, T., Sultana, M., Tekerlekopoulou, A., Konstantinou, I., Akratos, C.S., Pavlou, S., and Vayenas, D.M. (2015). Start-up of a free water surface constructed wetland for treating olive mill wastewater. *Hem. Ind.* 69 (5), 577–583. DOI:10.2298/HEMIND140820076M.
- Michałowicz, J. (2014). Bisphenol A-sources, toxicity and biotransformation. *Env. Toxicol Pharmacol.* 37(2), 738–758. DOI:10.1016/j.etap.2014.02.003.
- Millán, B., Lucas, R., Robles, A., García, T., de Cienfuegos, G.A., and Gálvez, A., (2000). A study on the microbiota from olive-mill wastewater (OMW) disposal lagoons, with emphasis on filamentous fungi and their biodegradative potential. *Microbiol. Res.* 155, 143–147. DOI: 10.1016/s0944-5013(00)80027-0
- Mohamady Hussein, M.A., Ulag, S., Abo Dena, A.S., Sahin, A., Grinholc, M., Gunduz, O., El-Sherbiny, I., and Megahed, M. (2021). Chitosan/gold hybrid nanoparticles enriched electrospun PVA nanofibrous mats for the topical delivery of *Punica granatum* L. Extract: synthesis, characterization, biocompatibility and antibacterial properties. *Int. J. Nanomed.* 16, 5133–5151. DOI:10.2147/IJN.S306526.
- Mohammadi, F., Samaei, M.R., Azhdarpoor, A., Teiri, H., Badeenezhad, A., and Rostami, S. (2019). Modelling and optimizing pyrene removal from the soil by phytoremediation using response surface methodology, artificial neural networks, and genetic algorithm. *Chemosphere* 237, 124486. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.124486
- Mohawesh, O., Mahmoud, M., Janssen, M., and Lennartz, B. (2014). Effect of irrigation with olive mill wastewater on soil hydraulic and solute transport properties. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11, 927–934. DOI:10.1007/s13762-013-0285-1.
- Moldrup, P., Olesen, T., Schjønning, P., Yamaguchi, T. and Rolston, D.E. (2000). Predicting the gas diffusion coefficient in undisturbed soil from soil water characteristics. *Soil Sci Soc Am* 64(1), 94–100. DOI:10.2136/sssaj2000.64194x.
- Moldrup, P., Olesen, T., Yoshikawa, S., Komatsu, T., and Rolston, D. (2004). Three-porosity model for predicting the gas diffusion coefficient in undisturbed soil. *Soil Sci Soc Am J* 68(3), 750–759. DOI:10.2136/sssaj2004.7500.
- Moraetis, D., Stamati, F.E., Nikolaidis, N.P., and Kalogerakis, N. (2011). Olive mill wastewater irrigation of maize: impacts on soil and groundwater. *Agric. Water Manag.* 98(7), 1125–1132. DOI:10.1016/j.agwat.2011.02.006.
- Morikawa, H., and Erkin, Ö.C. (2003). Basic processes in phytoremediation and some applications to air pollution control. *Chemosphere* 52(9), 1553–1558. DOI:10.1016/S0045-6535(03)00495-8.
- Namiki, S., Otani, T., Motoki, Y., Seike, N., and Iwafune, T. (2018). Differential uptake and translocation of organic chemicals by several plant species from soil. *J. Pestic. Sci.* 43(2), 96–107. DOI:10.1584/jpestics.D17-088.
- Nasini, L., Gigliotti, G., Balduccini, M.A., Federici, E., Cenci, C., and Proietti, P. (2013). Effect of solid olive-mill waste amendment on soil fertility and olive (*Olea europaea* L.) tree activity. *Agric. Ecosyst. Environ.* 164, 292–297. DOI:10.1016/j.agee.2012.10.006.

- Nassar, N.N., Arar, L.A., Marei, N.N., Ghanim, M.M., Dwekat, M.S., and Sawalha, S.H. (2014). Treatment of olive mill based wastewater by means of magnetic nanoparticles: Decolourization, dephenolization and COD removal. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 1–2, 14–23. DOI:10.1016/j.enmm.2014.09.001.
- Navarro A, Álvarez, S, Castillo M, Bañón, S, and Sánchez-Blanco, M.J. (2009). Changes in tissue-water relations, photosynthetic activity, and growth of *Myrtus communis* plants in response to different conditions of water availability. *J Hort Sci Biotechnol* 84(5),541–547. DOI:10.1080/14620316.2009.11512563.
- Nieto, L.M., Hodaifa, G., Rodríguez, S., Giménez, J.A., and Ochando, J. (2011). Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Chem. Eng. J.* 173(2), 503–510. DOI:10.1016/j.cej.2011.08.022.
- Obied, H.K., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., and Robards, K. (2005). Investigation of Australian olive mill waste for recovery of biophenols. *J. Agri. Food Chem.* 53(26), 9911–9920. DOI:10.1021/jf0518352.
- Okhovatian-Ardakani, A.R., Mehrabanian, M., Dehghani, F., and Akbarzadeh, A., (2010). Salt tolerance evaluation and relative comparison in cuttings of different pomegranate cultivars. *Plant Soil Environ.* 56(4), 176–185. DOI:10.17221/158/2009-PSE.
- Ouyang, Y. (2008). Modeling the mechanisms for uptake and translocation of dioxane in a soil-plant ecosystem with STELLA. *J. Contam. Hydrol.* 95(1-2), 17–29. DOI:10.1016/j.jconhyd.2007.07.010.
- Ouzounidou, G., Zervakis, G.I., and Gaitis, F. (2010). Raw and microbiologically detoxified olive mill waste and their impact on plant growth. *Terr. Aquat. Environ. Toxicol.* 4, 21–38.
- Pal, R.K., Babu, D.K., Singh, N.V., Maity, A., and Gaikwad, N. (2014). Pomegranate research in India-Status and future challenges. *Progressive Hort.* 46 (2), 184–201.
- Papaevangelou, V.A., Gikas, G.D., Tsihrintzis, V.A., Antonopoulou, M., and Konstantinou, I.K. (2016). Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in HSF and VF pilot-scale constructed wetlands. *Chem. Eng. J.* 294, 146–156. DOI:10.1016/j.cej.2016.02.103.
- Paraskeva, P. and Diamadopoulos, E. (2006) Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81(9), 1475–1485. DOI:10.1002/jctb.1553.
- Pardo, T., Bernal, P., and Clemente, R. (2017). The use of olive mill waste to promote phytoremediation. In: *Olive Mill Waste*. Galanakis, C.M. Academic Press, London, pp. 183–204. DOI:10.1016/B978-0-12-805314-0.00009-1.
- Paredes M-J, Moreno, E, Ramos-Cormezana, A, and Martinez, J. (1987). Characteristics of soil after pollution with wastewaters from olive oil extraction plants. *Chemosphere* 16(7):1557–64. DOI:10.1016/0045-6535(87)90096-8.
- Parton, W.J., Hartman, M., Ojima, D., Schimel, D. (1998). DAYCENT and its land surface submodel: description and testing. *Glob Planet Change* 19 (1-4), 35–48. DOI:10.1016/S0921-8181(98)00040-X.
- Peters, A. (2016). Modified conceptual model for compensated root water uptake—A simulation study. *J. Hydrol.* 534, 1–10. DOI:10.1016/j.jhydrol.2015.12.047.
- Petretto, G.L., Maldini, M., Addis, R., Chessa, M., Foddai, M., Rourke, J.P., and Pintore, G. (2016). Variability of chemical composition and antioxidant activity of essential oils between *Myrtus communis* var. *Leucocarpa* DC and var. *Melanocarpa* DC. *Food Chem.* 197, 124–131. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.10.056.
- Pierantozzi, P., Torres, M., Verdenelli, R., Basanta, M., Maestri, D.M., and Meriles, J.M. (2013). Short-term impact of olive mill wastewater (OMWW) applications on the physico-chemical and microbiological soil properties of an olive grove in Argentina. *J. Environ. Sci. Health B* 48(5), 393–401. DOI:10.1080/03601234.2013.742398.
- Piotrowska-Długosz, A., Iamarino, G., Rao, M.A., and Gianfreda, L. (2006). Short-term effects of olive mill waste water (OMW) on chemical and biochemical properties of a semiarid Mediterranean soil. *Soil Biol. Biochem.* 38(3), 600–610. DOI:10.1016/j.soilbio.2005.06.012.
- Piotrowska-Długosz, A., Rao, M.A., Scotti, R., and Gianfreda, L. (2011). Changes in soil chemical and biochemical properties following amendment with crude and dephenolized olive mill waste water (OMW). *Geoderma* 161 (1–2), 8–17. DOI:10.1016/j.geoderma.2010.11.011.
- Pirt, S.J. (1982). Maintenance energy: A general model for energy-limited and energy-sufficient growth. *Arch. Microbiol.* 133, 300–302. DOI:10.1007/BF00521294.
- Prall, S., Bowles, E.J., Bennett, K., Cooke, C.G., Agnew, T., Steel, A., and Hausser, T. (2020). Effects of essential oils on symptoms and course (duration and severity) of viral respiratory infections in humans: A rapid review. *Adv Integr Med* 7 (4), 218–221. DOI:10.1016/j.aimed.2020.07.005.
- Proietti, P., Federici, E., Fidati, L., Scargetta, S., Massaccesi, L., Nasini, L., Regni, L., Ricci, A., Cenci, G., and Gigliotti, G. (2015). Effects of amendment with oil mill waste and its derived-compost on soil chemical and microbiological characteristics and olive (*Olea europaea* L.) productivity. *Agric. Ecosyst. Environ.* 207, 51–60. DOI:10.1016/j.agee.2015.03.028.

- Rahimi, H.R., Arastoo, M., and Ostad, S.N. (2012). A comprehensive review of *Punica granatum* (Pomegranate) properties in toxicological, pharmacological, cellular and molecular biology researches. *Iran. J. Pharm. Res.* 11, 385–400. PMC3832175.
- Rao, G.G., and Khandelwal, M.K. (2001) Performance of ber (*Zizyphus mauritiana*) and pomegranate (*Punica granatum* L.) on sandy loam saline and saline black soils. *Indian Journal of Soil Conservation* 29, 59-64.
- Rawls, W.J., Brakensiek, D.L., and Saxton, K.E. (1982). Estimation of soil water properties. *Trans. ASAE* 25, 1316–1320, 1328. DOI:10.13031/2013.33720.
- Regni, L., Gigliotti, G., Nasini, L., Agraftioti, E., Galanakis, C.M., and Proietti, P. (2017). In: Galanakis, Charis M. (Ed.), Chapter 5 - Reuse of Olive Mill Waste as Soil Amendment. Olive Mill Waste. Academic Press, ISBN 9780128053140, pp. 97–117. DOI:10.1016/B978-0-12-805314-0.00005-4.
- Reichenauer, T.G., and Germida, J.J. (2008). Phytoremediation of organic contaminants in soil and groundwater. *ChemSusChem* 1 (8–9), 708–717. DOI:10.1002/cssc.200800125.
- Reid, R., and Hayes, J. (2003). Mechanisms and control of nutrient uptake in plants. *Int. Rev. Cytol.* 229, 73–114. DOI:10.1016/S0074-7696(03)29003-3.
- RIKZ (2001). Chemical study on bisphenol A. RIKZ/2001.027. Technical report. Rijksinstituut voor Kust en Zee, Ministerie van Verkeer en Waterstaat, The Netherlands
- Rezg, R., El-Fazaa, S., Gharbi, N., Mornagui, B. (2014). Bisphenol A and human chronic diseases: current evidences, possible mechanisms, and future perspectives. *Environ. Int.* 64, 83–90. DOI:10.1016/j.envint.2013.12.007.
- Rinaldi, M., Rana, G., and Introna, M. (2003). Olive-mill wastewater spreading in southern Italy: effects on a durum wheat crop. *Field Crops Research.* 84(3), 319–26. DOI:10.1016/S0378-4290(03)00097-2.
- Roberts, T.L., and Johnston, A.E. (2015). Phosphorus use efficiency and management in agriculture. *Resour. Conserv. Recycl.* 105 (Part B), 275–281. DOI:10.1016/j.resconrec.2015.09.013.
- Rodríguez, P., Mellisho, C.D., Conejero, W., Cruz, Z.N., Ortuño, M.F., Galindo, A., and Torrecillas, A. (2012). Plant water relations of leaves of pomegranate trees under different irrigation conditions. *Environ. Exp. Bot.* 77, 19–24. DOI:10.1016/j.envexpbot.2011.08.018.
- Roig, A., Cayuela, M.L., and Sanchez-Monedero, M.A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Manage.* 26(9), 960–969. DOI:10.1016/j.wasman.2005.07.024.
- Roohi, R., Jafari, M., Jahantab, E., Aman, M.S., Moameri, M. and Zare, S. (2020). Application of artificial neural network model for the identification the effect of municipal waste compost and biochar on phytoremediation of contaminated soils. *J. Geochem. Explor.* 208(1), 106399. DOI:10.1016/j.gexplo.2019.106399.
- Rousseau, D.P.L., Vanrolleghem, P.A., and Pauw, N.D. (2004). Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review, *Water Res.* 38(6), 1484–1493. DOI:10.1016/j.watres.2003.12.013.
- Saadi, I., Laor, Y., Raviv, M., and Shlomit, M. (2007). Land spreading of olive mill wastewater: effects on soil microbial activity and potential phytotoxicity. *Chemosphere* 66(1), 75–83. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.05.019.
- Sabour, M.R., and Amiri, A. (2017). Comparative study of ANN and RSM for simultaneous optimization of multiple targets in Fenton treatment of landfill leachate. *Waste Manag.* 65, 54–62, DOI:10.1016/j.wasman.2017.03.048.
- Salgado, J.M., Abrunhosa, L., Venâncio, A., Domínguez, J.M., and Belo, I. (2016). Combined bioremediation and enzyme production by *Aspergillus* sp. in olive mill and winery wastewaters. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 110, 16–23. DOI:10.1016/j.ibiod.2015.12.011.
- Sánchez, M., Ruiz, I., and Soto, M. (2022). The Potential of Constructed Wetland Systems and Photodegradation Processes for the Removal of Emerging Contaminants—A Review. *Environments* 9, 116. DOI:10.3390/environments9090116
- Santi, C.A., Cortes, S., D'Acqui, L.P., Sparvoli, E., and Pushparaj, B. (2008). Reduction of organic pollutants in olive mill wastewater by using different mineral substrates as adsorbents. *Bioresour. Technol.* 99(6), 1945–1951. DOI:10.1016/j.biortech.2007.03.022.
- Santori, F., and Cicalini, A.R. Process of Olive-Mill Wastewater Phytodepuration and Relative Plant EP1216963 A. 26 Jun2002.
- Sasaki, Y.F., Kawaguchi, S., Kamaya, A., Ohshita, M., Kabasawa, K., Iwama, K., Taniguchi, K., and Tsuda, S. (2002). The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. *Mutat Res* 519(1-2), 103–119. DOI:10.1016/S1383-5718(02)00128-6.
- Saviozzi, A., Levi-Minzi, R., and Riffaldi, R. (1990). Cinetica della decomposizione nel terreno del carbonio organico delle acque di vegetazione. *Agrochimica*, 34, 157-64.
- Schachtman, D.P., Reid, R.J., and Ayling, S.M. (1998). Phosphorus Uptake by Plants: From Soil to Cell. *Plant Physiol.* 116(2), 447–453. DOI:10.1104/pp.116.2.447.

- Schnoor, J.L., Licht, L.A., McCutcheon, S.C., Wolfe, N.L., and Carreira, L.H. (1995). Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 29(7), 318A–323A. DOI:10.1021/es00007a747.
- Schug, T., Janesick, A., Blumberg, B., and Heindel, J. (2011). Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 127(3–5), 204–215. DOI:10.1016/j.jsbmb.2011.08.007.
- Shabir, S., Ilyas, N., Saeed, M., Bibi, F., Sayyed, R.Z., and Almalki, W.H. (2023). Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants. *Environ. Res.* 216, 114399. DOI:10.1016/j.envres.2022.114399.
- Shah, S.H.H., Wang, J., Hao, X., and Thomas, B.W. (2021). Modeling the effect of salt-affected soil on water balance fluxes and nitrous oxide emission using modified DNDC. *J. Environ. Manag.* 280, 111678. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.111678.
- Shah, S.H.H., Wang, J., Hao, X., and Thomas, B.W. (2022). Modelling soil salinity effects on salt water uptake and crop growth using a modified denitrification-decomposition model: a phytoremediation approach. *J. Environ. Manag.*, 301, 113820. DOI:10.1016/j.jenvman.2021.113820
- Shiri, M., Rabhi, M., Amrani, A.E., and Abdelly, C. (2015). Cross-tolerance to abiotic stresses in halophytes: application for phytoremediation of organic pollutants. *Acta Physiol. Plant.* 37, 209. DOI:10.1007/s11738-015-1954-0.
- Shone, M.G.T., and Wood, A.V. (1974). A comparison of the uptake and translocation of some organic herbicides and a systemic fungicide by barley: I. Absorption in relation to physico-chemical properties. *J. Exp. Bot.* 25(85), 390–400.
- Sierra, J., Martí, E., Garau, M.A., and Cruaños, R. (2007). Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: field experiment. *Sci. Total Environ.* 378(1–2), 90–94. DOI:10.1016/j.scitotenv.2007.01.009.
- Sierra, J., Martí, E., Montserrat, G., Cruaños, R., and Garau, M.A. (2001). Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *Sci. Total Environ.* 279, 207–214. DOI:10.1016/S0048-9697(01)00783-5.
- Silva, J.S., Rego, F.C., and Martins-Loução, M.A. (2003). Root distribution of mediterranean woody plants. Introducing a new empirical model. *Plant Biosyst.* 137, 63–72. DOI:10.1080/11263500312331351341.
- Šimůnek, J., and Hopmans, J.W. (2009). Modeling compensated root water and nutrient uptake. *Ecol. Modell.* 220(4), 505–521. DOI:10.1016/j.ecolmodel.2008.11.004.
- Singleton, V.L., Orthofer, R., and Lamuela-Raventos, R.M. (1999). Analysis of total phenols and other antioxidant substrates and antioxidants by means of Folin–Ciocalteu reagent. *Meth. Enzymol.* 299, 152–178. DOI:10.1016/S0076-6879(99)99017-1.
- Sirca, C., Cocco, T., Marras, S., Spano, D., Duce, P., Arca, A., and Snyder, R.L. (2008). Assessment of *Myrtus communis* L. water status and water requirements. *Acta Hort.* 792, 601–607. DOI:10.17660/ActaHortic.2008.792.71.
- Skaggs, T.H., van Genuchten, M.T., Shouse, P.J., and Poss, J.A. (2006). Macroscopic approaches to root water uptake as a function of water and salinity stress. *Agric. Water Manag.* 86(1), 140–149. DOI:10.1016/j.agwat.2006.06.005.
- Smith, O.L. (1979). An analytical model of the decomposition of soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 11(6), 585–606. DOI:10.1016/0038-0717(79)90027-0.
- Smith, J., et al. (2010a). Estimating changes in Scottish soil carbon stocks using ECOSSE. I. Model description and uncertainties. *Clim. Res.* 45(1), 179–192. DOI:10.3354/cr00899.
- Smith, J., et al. (2010b). Estimating changes in Scottish soil carbon stocks using ECOSSE. II. Application. *Clim. Res.* 45(1), 193–205. DOI:10.3354/cr00902.
- Sole-Mauri, F., Illa, J., Magrí, A., Prenafeta-Boldú, F.X., and Flotats, X. (2007). An integrated biochemical and physical model for the composting process. *Bioresour. Technol.* 98(17), 3278–3293. DOI:10.1016/j.biortech.2006.07.012.
- Sparks, D.L. (2003) Environmental Soil Chemistry. Academic Press, Elsevier Science, Cambridge, MA. DOI:10.1016/B978-012656446-4/50001-3.
- Stamatelatos, K., Blika, P.S., Ntaikou, I., and Lyberatos, G. (2012). Chapter 4-Integrated Management Methods for the Treatment And/or Valorization of Olive Mill Wastes. DOI:10.1007/978-1-4419-7880-6_4.
- Stamati, F.E., Nikolaidis, N.P., Banwart, S., and Blum, W. (2013). A coupled carbon, aggregation, and structure turnover (CAST) model for topsoils. *Geoderma* 211–212(1), 51–64. DOI:10.1016/j.geoderma.2013.06.014.
- Stein, O.R., Biederman, J.A., Hook, P.B., and Allen, W.C. (2006). Plant species and temperature effects on the k–C* first-order model for COD removal in batch-loaded SSF wetlands, *Ecol. Eng.* 26 (2), 100–112. DOI:10.1016/j.ecoleng.2005.07.001.

- Stephenson, R., and Sheridan, C. (2021). Review of experimental procedures and modelling techniques for flow behaviour and their relation to residence time in constructed wetlands. *J. Water Process. Eng.* 41, 102044. DOI:10.1016/j.jwpe.2021.102044.
- Stepien, P., and Johnson, G.N. (2009). Contrasting responses of photosynthesis to salt stress in the glycophyte *Arabidopsis* and the halophyte *Thellungiella*: role of the plastid terminal oxidase as an alternative electron sink. *Plant Physiol.* 149(2), 1154–1165. DOI:10.1104/pp.108.132407.
- Storey, R., and Thomson, W.W. (1994). An X-ray microanalysis study of the salt glands and intracellular calcium crystals of *Tamarix*. *Ann. Bot.* 73(3), 307–313. DOI:10.1006/anbo.1994.1036.
- Sumbul, S., Ahmad, M.A., Asif, M., and Akhtar, M. (2011). *Myrtus communis* Linn. - A review. *Indian J. Nat. Prod. Resour.* 2(4), 395–402.
- Sun, Y., Niu, G., Masabni, J.G., and Ganjegunte, G. (2018). Relative salt tolerance of 22 pomegranate (*Punica granatum*) cultivars. *Hortscience* 53 (10), 1513–1519. DOI:10.21273/HORTSCI13362-18.
- Sung, K., Corapcioglu, M.Y., and Drew, M.C. (2004). Plant aided bioremediation in the vadose zone: Model development and applications. *J. Contam. Hydrol.* 73(1-4), 65–98. DOI:10.1016/j.jconhyd.2003.12.005.
- Susarla, S., Medina, V.F., and McCutcheon, S.C. (2002). Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination, *Ecol. Eng.* 18(5), 647–658. DOI:10.1016/S0925-8574(02)00026-5.
- Syranidou, E. (2016). Interactions between helophytes and endophytic bacteria: their synergistic effects in bioremediation of contaminants. Doctoral Dissertation, School of Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece. DOI:10.26233/heallink.tuc.67021.
- Syranidou, E., Christofilopoulos, S., and Kalogerakis, N. (2017). *Juncus* spp.—The helophyte for all (phyto)remediation purposes? *N. Biotechnol.* 38, 43–55. DOI:10.1016/j.nbt.2016.12.005.
- Syranidou, E., Christofilopoulos, S., Politi, M., Weyens, N., Venieri, D., Vangronsveld, J., and Kalogerakis, N., (2017). Bisphenol-A removal by the halophyte *Juncus acutus* in a phytoremediation pilot: Characterization and potential role of the endophytic community. *J. Hazard. Mater.* 323, 350–358. DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.05.034.
- Taheri, M., Motesharezadeh, B., Zolfaghari, A.A., and Javadzarrin, I. (2018). Phytoremediation modeling in soil contaminated by oil-hydrocarbon under salinity stress by eucalyptus (A comparative study). *Comput. Electron. Agric.* 150, 162–169. DOI:10.1016/j.compag.2018.04.016.
- Teh, C.B.S. (2006). Introduction to Mathematical Modeling of Crop Growth: How the Equations are Derived and Assembled into a Computer Program, 1st ed., Brown Walker Press: Boca Raton, FL, USA, pp. 111–114.
- Teiri, H., Hajizadeh, Y., Samaei, M.R., Pourzamani, H., and Mohammadi, F. (2020). Modelling the phytoremediation of formaldehyde from indoor air by *Chamaedorea Elegans* using artificial intelligence, genetic algorithm and response surface methodology. *J. Environ. Chem. Eng.* 8(4), 103985. DOI:10.1016/j.jece.2020.103985.
- Teixeira da Silva, J.A., Rana, T.S., Narzary, D., Verma, N., Meshram, D.T., and Ranade, S.A. (2013). Pomegranate biology and biotechnology: a review. *Sci. Hortic.* 160(2), 85–107. DOI:10.1016/j.scienta.2013.05.017
- Toro- Vélez, A. F., Madera-Parra, C. A. A., Pea-Varn, M. R., Lee, W. Y. Y., Bezares-Cruz, J. C., Walker, W. S. S., et al. (2016). BPA and NP removal from municipal wastewater by tropical horizontal subsurface constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 542, 93–101. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.09.154.
- Torrecilla, J.S. (2010). Chapter 40—Phenolic Compounds in Olive Oil MillWastewater. In *Olive and Olive Oil Health and Disease Prevention*, 1st ed., Preedy, V.R., Watson, R.R., Eds., Academic Press: Cambridge, MA, USA, pp. 357–365. DOI:10.1016/B978-0-12-374420-3.00040-1.
- Tsagaraki, E., Lazarides, H.N., and Petrotos, K.B. (2007). Chapter 8—Olive Mill Wastewater Treatment. In *Utilization of by-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*, 1st ed., Oreopoulou, V., Winfried, R., Eds., Springer: New York, NY, USA, 133–157
- Tsiknia, M., Tzanakakis, V.A., Oikonomidis, D., Paranychianakis, N.V, and Nikolaidis, N.P. (2014). Effects of olive mill wastewater on soil carbon and nitrogen cycling. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98(6), 2739–2749. DOI:10.1007/s00253-013-5272-4.
- Turland, N.J., Chilton, L., and Press, J.R.B. (1993). *Flora of the Cretan Area: annotated checklist and Atlas*. The Natural History Museum, London, HMSO.
- Tziotzios, G., Lyberatos, G., Pavlou, S., and Vayenas, D.V. (2008). Modelling of biological phenol removal in draw-fill reactors using suspended and attached growth olive pulp bacteria. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 61(2), 142–150. DOI:10.1016/j.ibiod.2007.06.002
- U.S. Environmental Protection Agency (2000) *Introduction to Phytoremediation*, EPA/600/R-99/107, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1–72.

- Van De Werf, H., and Verstraete, W. (1987). Estimation of active soil microbial biomass by mathematical analysis of respiration curves: Calibration of the test procedure. *Soil Biol. Biochem.* 19(3), 261–265. DOI:10.1016/0038-0717(87)90007-1
- Vasiliadou, I.A., Mukhtadirul, Bari Chowdhury, A.K.M., Akrotos, C.S., Tekerlekopoulou, A.G., Pavlou, S., and Vayenas, D.V. (2015). Mathematical modeling of olive mill waste composting process. *Waste Manag.* 43, 61–71. DOI:10.1016/j.wasman.2015.06.038.
- Verlicchi, P., and Zambello, E. (2014). How Efficient Are Constructed Wetlands in Removing Pharmaceuticals from Untreated and Treated Urban Wastewaters? A Review. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1281–1306. DOI:10.1016/j.scitotenv.2013.10.085
- Vlyssides, A., Mai, S., and Barampouti, E.M. (2009). An integrated mathematical model for co-composting of agricultural solid wastes with industrial wastewater. *Bioresour. Technol.* 100(20), 4797–4806. DOI:10.1016/j.biortech.2009.05.005
- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F., and Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands -A review. *Ecol. Eng.* 37(1), 70–89. DOI:10.1016/j.ecoleng.2009.08.003.
- Vuppala, S., Bavasso, I., Stoller, M., Di Palma, L., and Vilardi, G. (2019). Olive mill wastewater integrated purification through pre-treatments using coagulants and biological methods: Experimental, modelling and scale-up. *J. Clean. Prod.* 236, 117622. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.117622
- Wannes, W.A., and Marzouk, B. (2016). Characterization of myrtle seed (*Myrtus communis* var. baetica) as a source of lipids, phenolics, and antioxidant activities. *J. Food Drug Anal.* 24 (2), 316–323. DOI: 10.1016/j.jfda.2015.11.001.
- Weerakoon, G.M.P.R., Jinadasa, K.B.S.N., Manatunge, J., Wijesiri, B., and Goonetilleke, A. (2020). Kinetic modelling and performance evaluation of vertical subsurface flow constructed wetlands in tropics. *J. Water Process Eng.* 38, 101539. DOI:10.1016/j.jwpe.2020.101539.
- Wei, W., Tong, J., and Hu, B.X. (2019). Study on ecological dynamic model for phytoremediation of farmland drainage water. *J. Hydrol.* 578(1–4), 124026. DOI:10.1016/j.jhydrol.2019.124026.
- Weihrauch, C., and Opp, C. (2018). Ecologically relevant phosphorus pools in soils and their dynamics: the story so far. *Geoderma* 325, 183–194. DOI:10.1016/j.geoderma.2018.02.047.
- Weyens, N., van der Lelie, D., Artois, T., Smeets, K., Taghavi, S., Newman, L., Carleer, R., and Vangronsveld, J. (2009). Bioaugmentation with engineered endophytic bacteria improves contaminant fate in phytoremediation. *Environ. Sci. Technol.* 43(24), 9413–9418. DOI:10.1021/es901997z.
- Wiessner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Bederski, O., Müller, R.A., and Kästner, M. (2006). Influence of Helophytes on Redox Reactions in their Rhizosphere. In: Mackova, M., Dowling, D., Macek, T. (eds) *Phytoremediation Rhizoremediation*, vol 9A. Springer, Dordrecht. DOI:10.1007/978-1-4020-4999-4_6.
- Williams, L.E., and Miller, A.J. (2001). Transporters responsible for the uptake and partitioning of nitrogenous solutes. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 52, 659–688. DOI:10.1146/annurev.arplant.52.1.659.
- Wirasnita, R., Mori, K., and Toyama, T. (2018). Effect of activated carbon on removal of four phenolic endocrine-disrupting compounds, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, and 4-tert-butylphenol in constructed wetlands. *Chemosphere* 210, 717–725. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.07.060.
- Yalcuk, A., Pakdil, N.B., and Turan, S.Y. (2010). Performance evaluation on the treatment of olive mill waste water in vertical subsurface flow constructed wetlands. *Desalination* 262(1–3), 209–214. DOI:10.1016/j.desal.2010.06.013.
- Yang, D., Zhang, T., Zhang, K., Greenwood, D.J., Hammond, J.P., and White, P.J. (2009). An easily implemented agro-hydrological procedure with dynamic root simulation for water transfer in the crop-soil system: Validation and application. *J. Hydrol.* 370(1–4), 177–190. DOI:10.1016/j.jhydrol.2009.03.005.
- Yi, X., Tran, N.H., Yin, T., He, Y., and Gin, K.Y.H. (2017). Removal of selected PPCPs, EDCs, and antibiotic resistance genes in landfill leachate by a full-scale constructed wetlands system. *Water Res.* 121, 46–60. DOI:10.1016/j.watres.2017.05.008.
- Zema, D.A., Esteban Lucas-Borja, M., Andiloro, S., Tamburino, V., and Zimbone, S.M. (2019). Short-term effects of olive mill wastewater application on the hydrological and physico-chemical properties of a loamy soil. *Agric. Water Manag.* 221, 312–321. DOI:10.1016/j.agwat.2019.04.011.
- Zhang, C., Feng, Y., Liu, Y., Chang, H., Zhaojun, L., and Xue, J. (2017). Uptake and translocation of organic pollutants in plants: A review. *J. Integr. Agric.* 16(8), 1659–1668. DOI:10.1016/S2095-3119(16)61590-3.
- Zhang, Y., Lashermes, G., Houot, S., Doublet, J., Steyer, J.P., Zhu, Y.G., Barriuso, E., and Garnier, P. (2012). Modelling of organic matter dynamics during the composting process. *Waste Manag.* 32(1), 19–30. DOI:10.1016/j.wasman.2011.09.008.

- Zhang, B., Ning, D., Yang, Y., Van Nostrand, J.D., Zhou, J., and Wen, X. (2020). Biodegradability of wastewater determines microbial assembly mechanisms in full- scale wastewater treatment plants. *Water Res.* 169, 115276. DOI:10.1016/j.watres.2019.115276.
- Zhao, Q., Thompson, A.M., Callister, S.J., Tfaily, M.M., Bell, S.L., Hobbie, S.E., and Hofmockel, K.S. (2022). Dynamics of organic matter molecular composition under aerobic decomposition and their response to the nitrogen addition in grassland soils. *Sci. Total Environ.* 806, 150514. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.150514.
- Zhu, J., Li, M., and Whelan, M. (2018). Phosphorus activators contribute to legacy phosphorus availability in agricultural soils: A review. *Sci. Total Environ.* 612, 522–537. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.08.095.
- Zielinska, A., and Oleszczuk, P. (2016). Bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in historically contaminated soils after lab incubation with sewage sludge-derived biochars. *Chemosphere* 163, 480–489. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.08.072.
- Zipori, I., Dag, A., Laor, Y., Levy, G.J., Eizenberg, H., Yermiyahu, U., Shlomit, M., Saadi, I., Krasnovski, A., and Raviv, M. (2018). Potential nutritional value of olive-mill wastewater applied to irrigated olive (*Olea europaea* L.) orchard in a semi-arid environment over 5 years. *Sci. Hortic.* 241, 218–224. DOI:10.1016/j.scienta.2018.06.090
- Zuthi, M.F.R., Guo, W.S., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., and Hai, F.I. (2013). Enhanced biological phosphorus removal and its modeling for the activated sludge and membrane bioreactor processes. *Bioresour. Technol.* 139, 363–374. DOI:10.1016/j.biortech.2013.04.038.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Τζουραμάνη, Ε., Λιοντάκης, Αγ., Σιντόρη, Αλ., Ναβρούζογλου, Π., Παπαευθυμίου, Μ., Καρανικόλας, Π. και Αλεξόπουλος Γ. (2008). Ροδιά. Ινστιτούτο Γεωργοοικονομικών και Κοινωνιολογικών Ερευνών, Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας.
- Σταύρος Χριστοφιλόπουλος (2012). Μονάδα SBR με αλόφυτα για επεξεργασία διασφαινώλης Α, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα, <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.13766>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α΄

Πίνακας Α1. Τεχνητές μονάδες δενδρωδών καλλιεργειών μεγάλης κλίμακας για φυτοαποκατάσταση OMW στην Ιταλία (τεχνολογία Santori and Cicalini, 2002).

Market replication in Italy



N	Location	Year	Area [m ²]	Depth [m ²]	Trees [n°]	OMWW [m ³]
1	<i>Paciano (Umbria)</i>	2004	200	4.0	24	60
2	<i>Rocca Massima (Lazio)</i>	2004	1,200	3.5	130	650
3	<i>Arrone (Umbria)</i>	2006	4,500	2.1	2,400	1,200
4	<i>Valfabbrica (Umbria)</i>	2007	750	3.2	330	500
5	<i>Gergei (Sardinia)</i>	2009	1,500	3.3	800	1,700
6	<i>Villaperuccio (Sardinia)</i>	2009	1.025	3.6	480	670
7	<i>Paternopoli (Campania)</i>	2010	655	3.7	176	300
8	<i>Colletorto (Molise)</i>	2013	1,850	4.0	1,000	1,100

N	Location	Year	Area [m ²]	Depth [m ²]	Trees [n°]	Winery WW [m ³]
1	<i>Montefalco (Umbria)</i>	2012	400	3.5	200	200

Francesca Santori - Izmir, 12-4-14

ΜΕΓΙΣΤΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΟΜΩ ΣΤΟΥΣ ΚΥΚΛΟΥΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΙΛΟΤΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕ ΤΑ ΦΥΤΑ *T. parviflora*, *P. granatum* ΚΑΙ *M. communis*

Πίνακας Α2. Μέγιστο ποσοστό εκρόφησης COD και TPh κατά τις περιόδους έκπλυσης μετά τους κύκλους #4 και #5 στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* (2^ο έτος λειτουργίας)

Παράμετρος	<i>T. parviflora</i> DC.			
	Μετά τον κύκλο #4		Μετά τον κύκλο #5	
	Μέγιστη εκρόφηση (%)	Χρόνος (d)	Μέγιστη εκρόφηση (%)	Χρόνος (d)
COD	14.6	16	3.79	14
TPh	1.96	42	4.11	14

Πίνακας Α3. Μέγιστο ποσοστό εκρόφησης των συστατικών του αποβλήτου κατά την περίοδο έκπλυσης μετά τον κύκλο #3 για τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (1^ο έτος λειτουργίας).

Παράμετρος	<i>P. granatum</i> L.		<i>M. communis</i> L.	
	Μέγιστη εκρόφηση (%)	Χρόνος (d)	Μέγιστη εκρόφηση (%)	Χρόνος (d)
COD	5.25	4	6.00	2
BOD ₅	2.29	2	0.94	2
TPh	4.44	6	4.02	5
TN	7.97	6	6.30	3
TP	5.45	3	6.14	3

Πίνακας Α4. Μέγιστο ποσοστό εκρόφησης των συστατικών του αποβλήτου κατά την περίοδο έκπλυσης μετά τον κύκλο #4 για τις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (2^ο έτος λειτουργίας).

Παράμετρος	<i>P. granatum</i> L.		<i>M. communis</i> L.	
	Μέγιστη εκρόφηση (%)	Χρόνος (d)	Μέγιστη εκρόφηση (%)	Χρόνος (d)
COD	6.87	2	1.33	2
BOD ₅	16.57	2	23.69	2
TPh	2.01	2	1.27	8
TN	9.62	2	1.88	13
TP	1.68	2	0.97	2

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΣΟ ΡΥΘΜΟ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΤΩΝ ΟΜΩ ΑΝΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΚΥΚΛΟ ΓΙΑ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ

Πίνακας Α5. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου ΟΜΩ ανά πειραματικό κύκλο στη μονάδα με τα φυτά *J. acutus*.

ΠΕΙΡ. ΚΥΚΛΟΣ	#1	#2	#3		#4		
Ημ. έναρξης	30/10/14	27/11/14	9/1/2015	21/1/15	6/2/2015	5/3/2015	18/3/15
Ημ. λήξης	26/11/14	20/12/14	21/1/15	4/2/2015	3/3/2015	18/3/15	31/3/15
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	16.3	15.1	11.8	13.4	10.5	11.9	10.6
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	66.2	85.2	29.8	25.2	97.6	90	0
Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου αποβλήτου (L/d)	4.66	1.68	1.53	2.32	0.46	2.57	2.52

Πίνακας Α6. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* (1^ο έτος λειτουργίας)

ΠΕΙΡ. ΚΥΚΛΟΣ	#1	#2	#3	
Ημ. έναρξης	9/9/14	26/11/14	21/1/15	30/1/15
Ημ. λήξης	20/10/14	24/12/14	30/1/15	7/2/15
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	22.9	14.8		12.6
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	22.2	85.2		20.8
Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου αποβλήτου (L/d)	13.58	3.04	5.07	4.28

Πίνακας Α7. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στη μονάδα με τα φυτά *T. parviflora* (2^ο έτος λειτουργίας)

ΠΕΙΡ. ΚΥΚΛΟΣ	#4	#4 (έκπλυση)	#5	#5 (έκπλυση)
Ημ. έναρξης	10/3/16	8/4/16	7/6/16	21/6/16
Ημ. λήξης	8/4/16	27/5/16	21/6/16	11/7/16
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	15.4	19.8	25.8	27.5
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	26.4	23.6	0	0
Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου αποβλήτου (L/d)	4.72	3.49	9.09	6.37

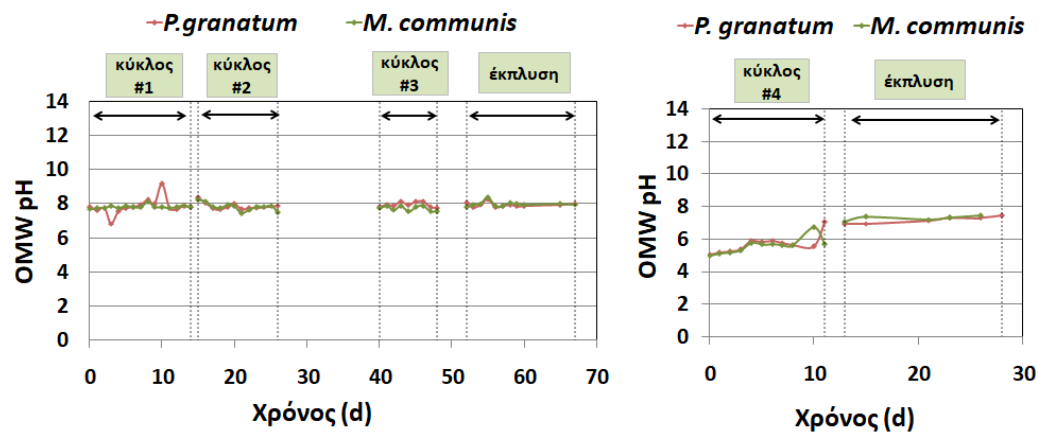
Πίνακας Α8. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (1^ο έτος λειτουργίας).

ΠΕΙΡ. ΚΥΚΛΟΣ	#1		#2		#3		#3 (έκπλυση)	
Ημ. έναρξης	11/7/16		26/7/16		20/8/16		1/9/16	
Ημ. λήξης	25/7/16		6/8/16		28/8/16		16/9/16	
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	27.0		28.4		25.9		25.2	
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	0		0		0		0	
Μονάδα	<i>P.</i>	<i>M.</i>	<i>P.</i>	<i>M.</i>	<i>P.</i>	<i>M.</i>	<i>P.</i>	<i>M.</i>
	<i>granatum</i>	<i>communis</i>	<i>granatum</i>	<i>communis</i>	<i>granatum</i>	<i>communis</i>	<i>granatum</i>	<i>communis</i>
Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου αποβλήτου (L/d)	12.68	11.79	9.68	9.39	8.94	9.17	10.57	8.27

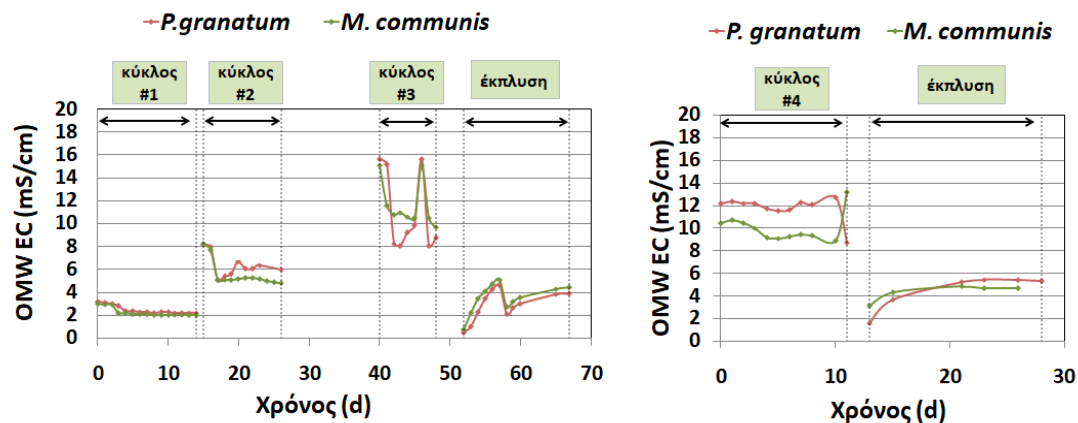
Πίνακας Α9. Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου OMW ανά πειραματικό κύκλο στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* (2^ο έτος λειτουργίας).

ΠΕΙΡ. ΚΥΚΛΟΣ	#4		#4 (έκπλυση)	
Ημ. έναρξης	29/6/17		12/7/17	
Ημ. λήξης	11/7/17		27/7/17	
Μέση θερμοκρασία περιόδου (°C)	28.7		27.3	
Ολική βροχόπτωση περιόδου (mm)	0		0	
	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>	<i>P. granatum</i>	<i>M. communis</i>
Μέσος ρυθμός απώλειας υγρού όγκου αποβλήτου (L/d)	11.14	11.82	5.13	7.89

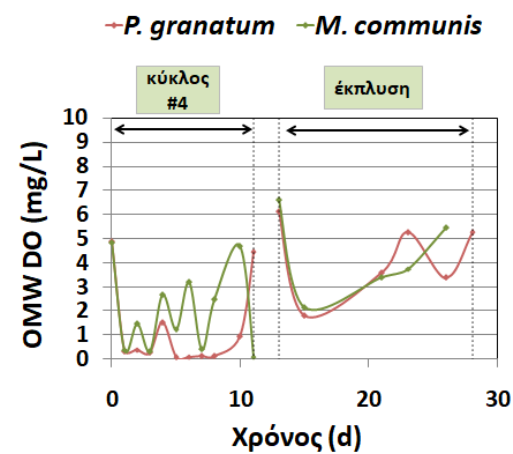
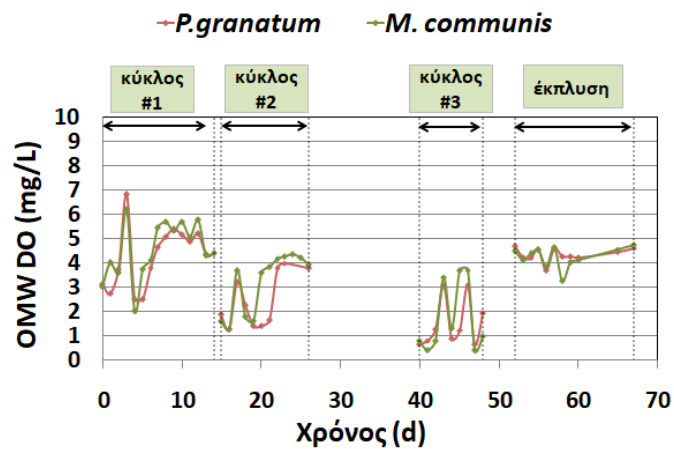
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ pH, EC, DO, SAL ΣΤΙΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕ ΤΑ ΦΥΤΑ *P. granatum* ΚΑΙ *M. communis*



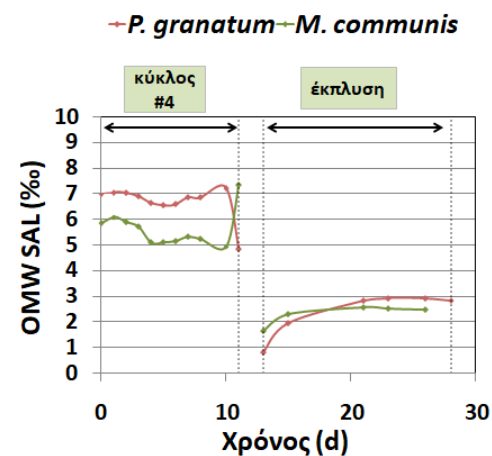
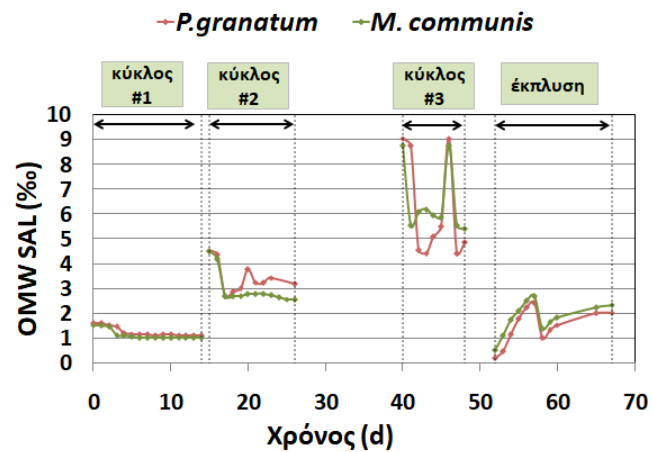
Διάγραμμα Α1. pH των OMW σε ανακυκλοφορία στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1^{ου} έτους λειτουργίας (κύκλοι #1-#3 και κύκλος έκπλυσης).



Διάγραμμα Α2. EC των OMW σε ανακυκλοφορία στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1^{ου} έτους λειτουργίας (κύκλοι #1-#3 και κύκλος έκπλυσης).



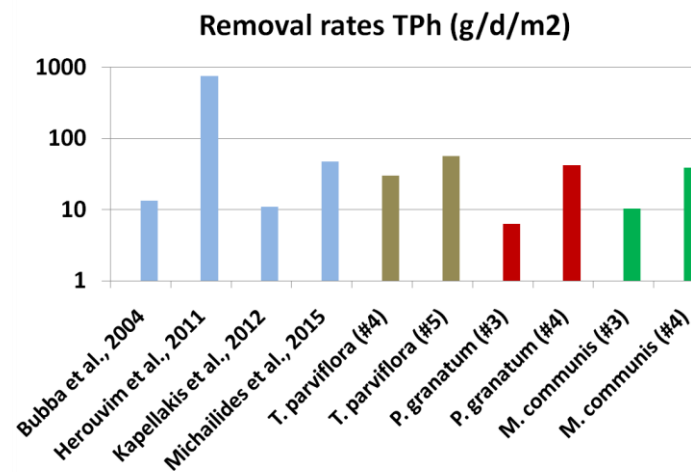
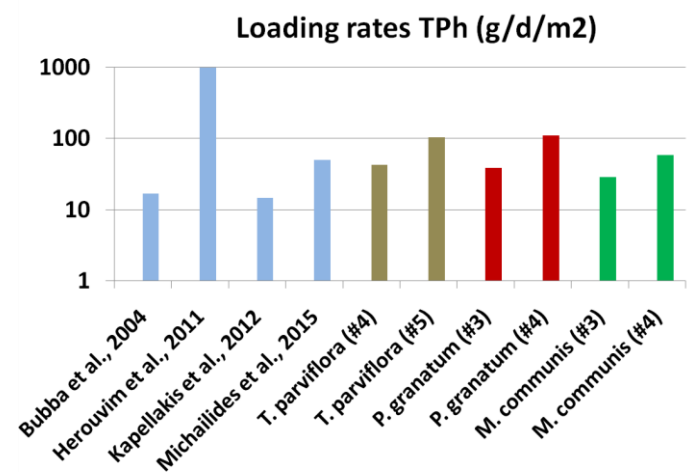
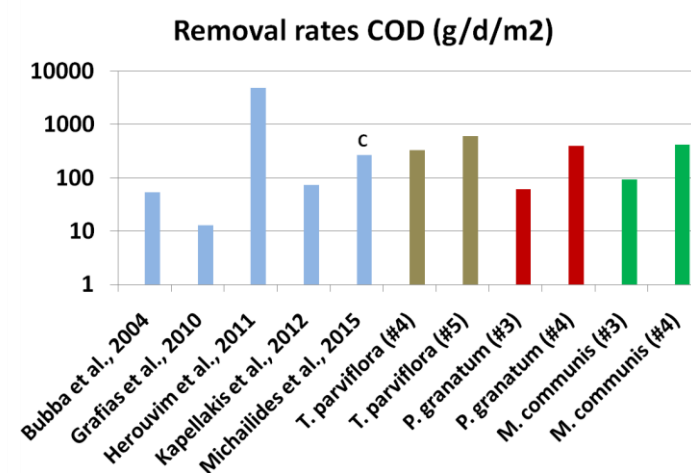
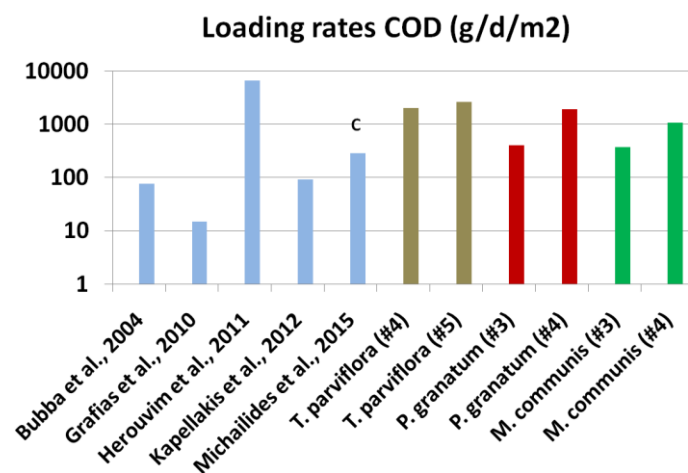
Διάγραμμα Α3. Συγκέντρωση DO των OMW σε ανακυκλοφορία στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1^{ου} έτους λειτουργίας (κύκλοι #1-#3 και κύκλος έκπλυσης).



Διάγραμμα Α4. Αλατότητα των OMW σε ανακυκλοφορία στις μονάδες με τα φυτά *P. granatum* και *M. communis* κατά τους πειραματικούς κύκλους του 1^{ου} έτους λειτουργίας (κύκλοι #1-#3 και κύκλος έκπλυσης) και κατά τον κύκλο #4 και τον ακόλουθο κύκλο έκπλυσης.

Πίνακας Α10. Συστήματα τεχνητών υδροβιότοπων για επεξεργασία ΟΜΩ.

Βιβλιογραφική αναφορά	Τύπος CW	Φυτικό είδος	HRT (d)	Προεπεξεργασία	Φορτίο (g m ⁻² d ⁻¹)				Απομάκρυνση (%)			
					COD	TKN	TP	Phenols	C	TKN	TP	Phenols
Yalcuk et al., 2010	VF	<i>Typha latifolia</i> & <i>Cyperus alternatifolius</i>	3	Αραιώση με νερό	960 (mg L ⁻¹ d ⁻¹)	0.27 (mg NH ₄ -N L ⁻¹ d ⁻¹)	22.9 (mg PO ₄ -PL ⁻¹ d ⁻¹)	-	74	43	96	-
Grafias et al., 2010	VF	<i>Phragmites australis</i>	3	-	15	-	-	-	86	-	-	-
Herouvim et al., 2011	VF	<i>Phragmites australis</i>	-	Βιολογικό φίλτρο	6589	175	20 (OP)	997	73	75	87	75
Kapellakis et al., 2012	FWS	<i>Phragmites australis</i>	5	Αραιώση με νερό (1:10)	92.5	1.9	0.6	14.7	80	78	80	74
Michailides et al. 2015	FWS	<i>Phragmites australis</i>	60	Βιολογικό φίλτρο	285 (C)	8	2	50	94	98	95	95
DelBubba et al., 2004	HSF	<i>Phragmites australis</i>	3	Κροκίδωση	77.03	1.08	0.42	16.9	68.9	12.4	54.5	78.9

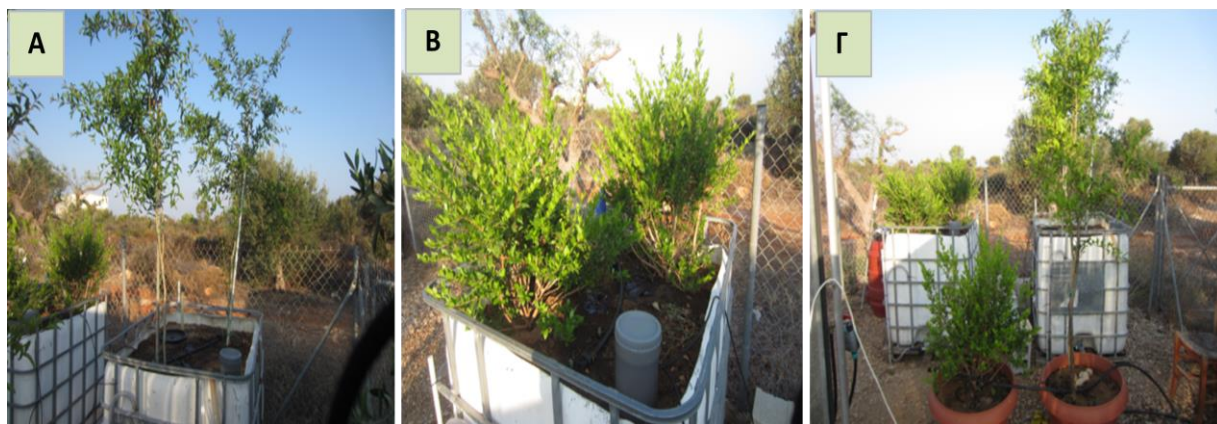


Διάγραμμα Α5. Σχηματικά διαγράμματα σύγκρισης της απόδοσης των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά *T. parviflora*, *P. granatum* και *M. communis* στους κύκλους επεξεργασίας ΟΜW μέτριας- υψηλής συγκέντρωσης COD με την απόδοση CWs για επεξεργασία ΟΜW.

Πίνακας Α11. Απόδοση των πιλοτικών μονάδων ανά συγκέντρωση οργανικού φορτίου του αποβλήτου.

Μονάδα	Συστατικό	Απόβλητο χαμηλού COD (<10000mg/L)	Απόβλητο μέτριου COD (10000 mg/L- 20000mg/L)	Απόβλητο υψηλού COD (>40000mg/L)
<i>J. acutus</i>	COD	>94%	66%	40%
<i>T. Parviflora</i>	COD	>97%	61%	>69%
	TPh	-	-	>94%
<i>P. granatum</i>	COD	>80%	55%	53%
	TPh	>91%	58%	78%
	TN	>80%	54%	83%
	TP	>90%	47%	90%
<i>M. communis</i>	COD	>91%	67%	76%
	TPh	>98%	79%	98%
	TN	>91%	79%	90%
	TP	>97%	78%	95%

ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΤΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕ ΤΑ ΦΥΤΑ *P. granatum* ΚΑΙ *M. communis* ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟ



Εικόνα Α1. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) *P. granatum* L., (Β) *M. communis* L. και (Γ) οι δύο μονάδες-μάρτυρες στο τέλος του κύκλου #1 (1^ο πειρ. έτος).



Εικόνα Α2. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) *P. granatum* L., (Β) *M. communis* L., και οι μονάδες- μάρτυρες με τα φυτά (Γ) *P. granatum* L., (Δ) *M. communis* L. στο τέλος του κύκλου #2 (1^οπειρ. έτος).



Εικόνα Α3. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) *P. granatum* L., (Β) *M. communis* L., και οι μονάδες-μάρτυρες με τα φυτά (Γ) *P. granatum* L., (Δ) *M. communis* L. στο τέλος του κύκλου #3 (1^ο πειρ. έτος).



Εικόνα Α4. Οι πιλοτικές μονάδες με τα φυτά (Α) *P. granatum*, (Β) *M. communis*, και οι μονάδες-μάρτυρες με τα φυτά (Γ) *P. granatum* L., (Δ) *M. communis* L. στο τέλος της έκπτυξης του 1^{ου} πειρ. έτους.



Εικόνα Α5. Συμπτώματα φυτοτοξικότητας στα φυτά των πιλοτικών μονάδων με τα φυτά (Α) *P. granatum* L. και (Β) *M. communis* L., στο τέλος του κύκλου #4 (2^ο πειρ. έτος).



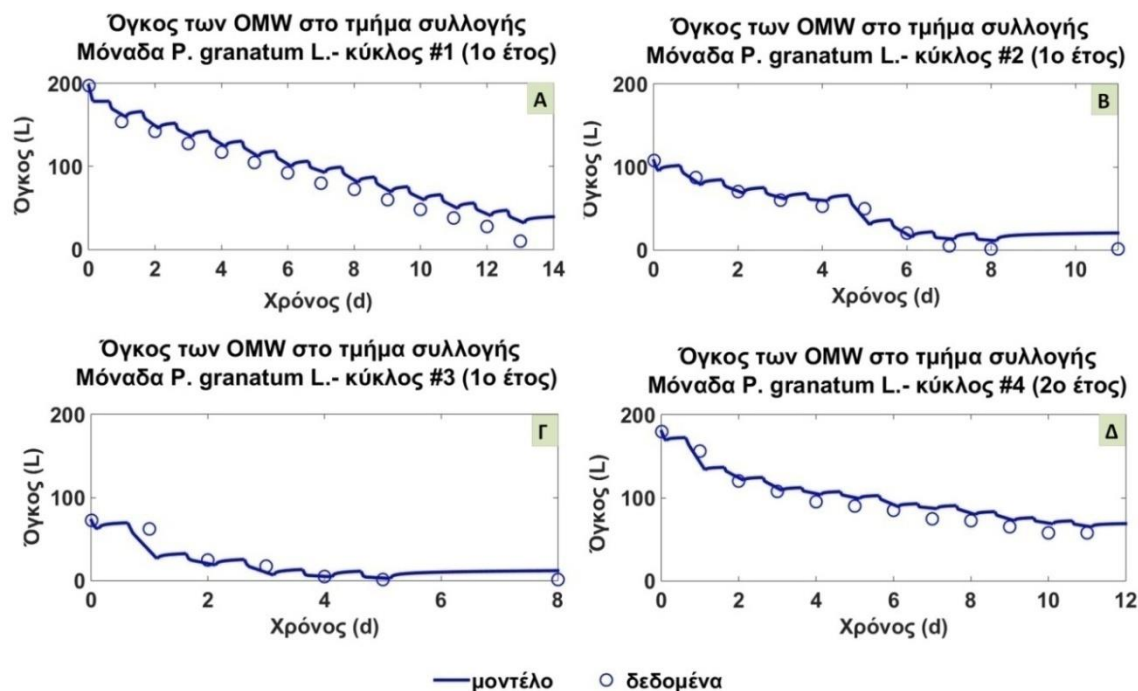
Εικόνα Α6. (Α) Τμήματων των φυτών *M. communis* L. στην πιλοτική μονάδα χωρίς συμπτώματα φυτοτοξικότητας και (Β) υγιές στέλεχος στη μονάδα-μάρτυρα στο τέλος του κύκλου #4 (2^ο πειραματικό έτος) .



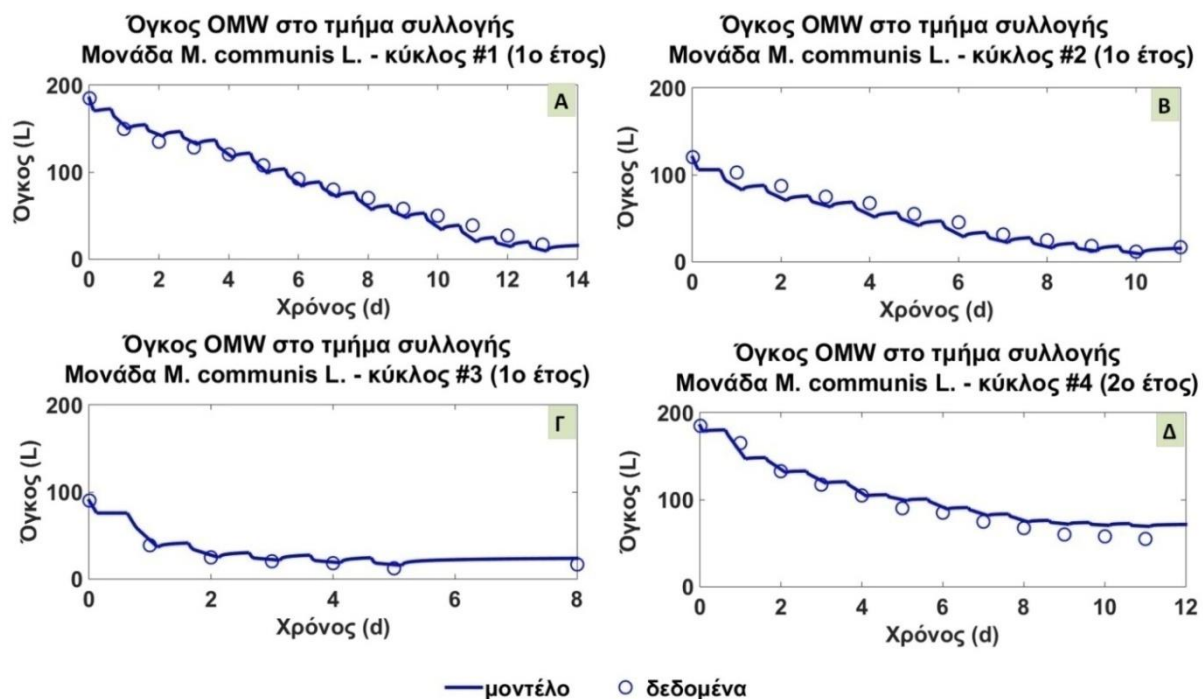
Εικόνα Α7. Φυτά των πιλοτικών μονάδων (Α) *P. granatum* L., (Β) *M. communis* L. και φυτά-μάρτυρες (Γ) *P. granatum* L., (Δ) *M. communis* L., 10 μήνες μετά το τέλος του κύκλου #4 (2^ο πειρ. έτος).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΟΜΩ ΣΤΟ ΤΜΗΜΑ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΤΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕ ΤΑ ΦΥΤΑ *P. granatum* ΚΑΙ *M. communis*



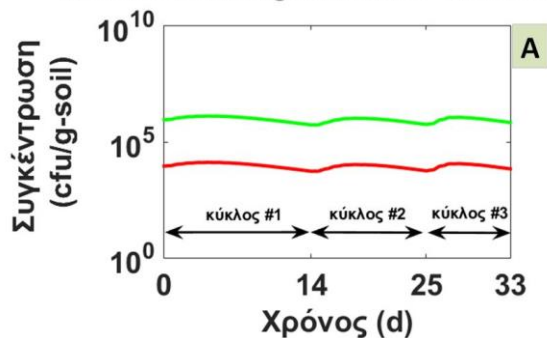
Διάγραμμα Β1. Μεταβολή του όγκου των ΟΜΩ στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά *P. granatum* L. κατά τους κύκλους (Α) #1, (Β) #2, (Γ) #3 του 1^{ου} πειρ. έτους και (Δ) κατά τον κύκλο #4 του 2^{ου} πειρ. έτους.



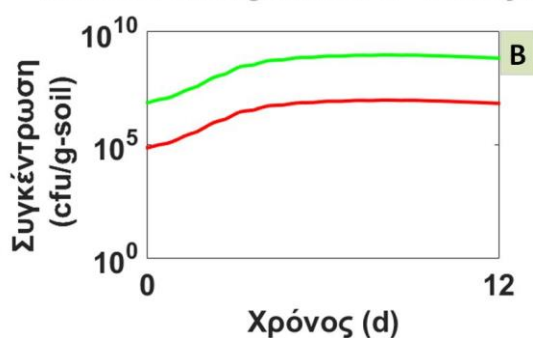
Διάγραμμα Β2. Μεταβολή του όγκου των ΟΜΩ στο τμήμα συλλογής της μονάδας με τα φυτά *M. communis* L. κατά τους κύκλους (Α) #1, (Β) #2, (Γ) #3 του 1^{ου} πειρ. έτους και (Δ) κατά τον κύκλο #4 του 2^{ου} πειρ. έτους.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΗΣ ΜΥΚΗΤΙΑΚΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΙΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕ ΤΑ ΦΥΤΑ *P. granatum* ΚΑΙ *M. communis*

Συγκέντρωση μυκητιακής βιομάζας εδάφους
Μονάδα *Punica granatum* L. - κύκλοι #1-3



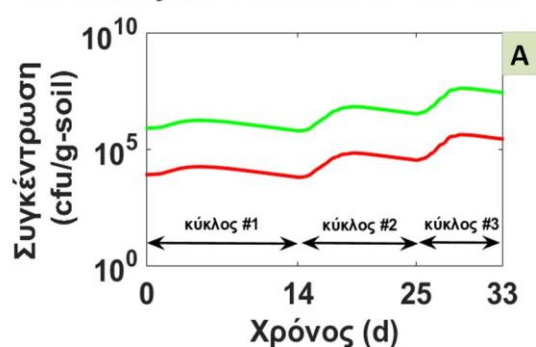
Συγκέντρωση μυκητιακής βιομάζας εδάφους
Μονάδα *Punica granatum* L. - κύκλος #4



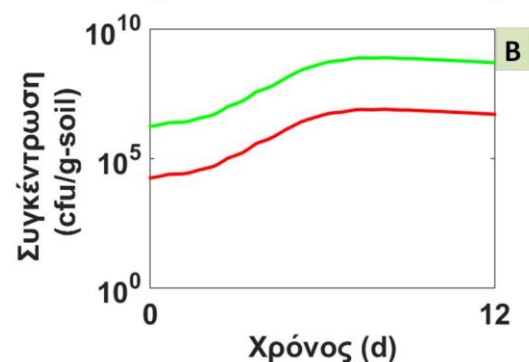
— κύριος όγκος εδάφους-μοντέλο — ριζόσφαιρα-μοντέλο ○ κύριος όγκος εδάφους-δεδομένα

Διάγραμμα Β3. Μεταβολή της συγκέντρωσης της μυκητιακής βιομάζας του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά *P. granatum* L. κατά τους κύκλους (Α) #1-3 (1^ο πειρ. έτος) και (Β) κατά τον κύκλο #4 (2^ο πειρ. έτος).

Συγκέντρωση μυκητιακής βιομάζας εδάφους
Μονάδα *Myrtus communis* L. - κύκλοι #1-3



Συγκέντρωση μυκητιακής βιομάζας εδάφους
Μονάδα *Myrtus communis* L. - κύκλος #4



— κύριος όγκος εδάφους-μοντέλο — ριζόσφαιρα-μοντέλο ○ κύριος όγκος εδάφους-δεδομένα

Διάγραμμα Β4. Μεταβολή της συγκέντρωσης της μυκητιακής βιομάζας του εδάφους στη μονάδα με τα φυτά *M. communis* L. κατά τους κύκλους (Α) #1-3 (1^ο πειρ. έτος) και (Β) κατά τον κύκλο #4 (2^ο πειρ. έτος).

Μαργαρίτα Πετούση - Σύντομο βιογραφικό σημείωμα

Η Μαργαρίτα Πετούση είναι Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π. Η διπλωματική της εργασία αφορούσε στην ανάπτυξη αλγορίθμου για την προσέγγιση βέλτιστου νόμου ελέγχου σε κλειστή μορφή για πρόβλημα ρύθμισης προβλεπτικού μοντέλου με περιορισμούς και εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ρύθμισης Διεργασιών και Συστημάτων. Κατέχει μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στα Συστήματα Αυτοματισμού (κατεύθυνση Συστημάτων Αυτομάτου Ελέγχου και Ρομποτικής) από τη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. Η μεταπτυχιακή της εργασία αφορούσε στη μελέτη διεργασιών μηχανικής ανακύκλωσης Απορριμμάτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (Α.Η.Η.Ε.) και στις ιδιότητες των προϊόντων αυτών και εκπονήθηκε στο εργαστήριο τεχνολογίας Πολυμερών του Ε.Μ.Π.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

Σχετιζόμενες με τη διδακτορική διατριβή

1. M. A. Petoussi, S. Christofilopoulos, N. Kalogerakis (2014). Dynamics of a rhizodegradation pilot unit treating groundwater contaminated with Bisphenol-A. *Environmental Engineering and Management Journal* 13 (9), 2173-2178. <https://doi.org/10.30638/EEMJ.2014.241>
2. M. A. Petoussi and N. Kalogerakis (2022). Olive mill wastewater phytoremediation employing economically important woody plants. *Journal of Environmental Management* 302(11), 114076. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114076>
3. M. A. Petoussi and N. Kalogerakis (2023). Mathematical modeling of pilot scale olive mill wastewater phytoremediation units. *Sustainability* 15, 8630. <https://doi.org/10.3390/su15118630>

Μη σχετιζόμενες με τη διδακτορική διατριβή

1. Tarantili P.A., Mitsakaki A.N and Petoussi M.A. (2010). Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Polymer Degradation and Stability*, 95 (3), 405-410. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.029>

ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Σχετιζόμενες με τη διδακτορική διατριβή

1. Christofilopoulos S., Syranidou E., Petousi M. & Kalogerakis N., “*Juncus acutus*: A halophyte suitable for remediating contaminated groundwater with organics “, Second European Symposium on Water Technologies & Management, November 20-21st, 2013, Leuven, Belgium
2. Petoussi M.A., Igoumenopoulou A., Kalogerakis N. “Mathematical modeling of olive mill wastewater (OMW) rhizodegradation with the halophyte *Juncus acutus* for water reuse”, 6th European Bioremediation Conference, 29 June – 2 July, 2015, Chania, Crete, Greece
3. Petoussi M.A., Kalogerakis N. “Olive mill wastewater biorefinery: treatment in a rhizodegradation pilot”, Biorefinery I: Chemicals and Materials From Thermo-Chemical Biomass Conversion and Related Processes, September 27 – October 2, 2015, Chania, Crete, Greece
4. Petoussi M.A., Papadimitropoulos C., Kalogerakis N. “Olive mill wastewater phytoremediation in a pilot scale unit using *Myrtus communis* and *Punica granatum* plants”, Climate Changing Agriculture, International Conference 29 August- 2 September 2017, Chania, Crete, Greece
5. Petoussi M.A., Manousaki E., Kalogerakis N. “Design of an Integrated Phytoremediation Unit at TU-Crete for Olive Mill Wastewater Valorization and Treatment”, 7th European Bioremediation Conference, 25-28 June, 2018, Chania, Crete, Greece

6. Petoussi M.A., Papadimitropoulos C., Kalogerakis N. “Olive Mill Wastewater phytoreparation with the use of *Myrtus communis* L. and *Punica granatum* L. plants: Experimental and modeling study”, 7th European Bioremediation Conference, 25-28 June, 2018, Chania, Crete, Greece (2nd “Best Poster Presentation” prize by Wiley)

Μη σχετιζόμενες με τη διδακτορική διατριβή

1. Tarantili P.A., Mitsakaki A.N and Petoussi M.A. “Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)” MoDeSt 2008, 07/9-11/9/2008, Liège Belgium
2. Tarantili P.A., Mitsakaki A.N., Petoussi M.A., Andreopoulos A.G. “Study of polyblends containing plastics used in electrical and electronic applications”, 7th Hellenic Conference on Polymers, Ioannina, 28/9-1/10 2008
3. Petoussi M.A., Koukaras K., Kalogerakis N. “ A simple mathematical model for real- time prediction of harmful algal blooms in Greece”, 12th International Conference on Environmental Science and Technology, 8 - 10 September 2011, Rhodes island, Greece
4. Petoussi M.A., Bastiaens L., Debor L., Kalogerakis N. “Modeling of a lab-scale packed bed bioreactor for remediation of groundwater contaminated with MTBE/TBA”, 5th International Symposium on Biosorption and Bioremediation, 24-28 June 2012, Prague
5. Petoussi M.A., Babatsouli P., Paranychianakis N., Kalogerakis N. “Modeling of COD and ammonia removal in a photo-bioreactor treating saline wastewater using bacterial-microalgae consortia”, 8th international conference on environmental engineering and management, IASI, Romania, September 9-12, 2015