



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Διπλωματική εργασία**

**«Ριζοδιάσπαση Δισφαινόλης Α (BPA) από αλόφυτα»**

**Χατάς Ιωάννης**

**A.M.: 2007050016**

**Τριμελής Επιτροπή**

**Καλογεράκης Νικόλαος (Επιβλέπων καθηγητής)**

**Καρατζάς Γεώργιος**

**Νικολαΐδης Νικόλαος**

**Χανιά 2013**

## **Περίληψη**

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και ο ρόλος που διαδραματίζουν τα αλόφυτα στην αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένα με δισφαινόλη – A (BPA). Στην αρχή γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση στους διάφορους μηχανισμούς που χρησιμοποιούν τα φυτά για τις λειτουργίες και την ανάπτυξη τους, πάνω στους οποίους στηρίζονται και οι τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης. Στα πλαίσια της εργασίας επιλέχθηκε η τεχνική της ριζοδιάσπασης να μελετηθεί πειραματικά, χρησιμοποιώντας πειραματικές διατάξεις, στις οποίες είχαν φυτευθεί φυτά *Juncus Acutus* και είχαν ρυπανθεί με BPA. Πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι πειραμάτων σε δύο διαφορετικές μονάδες, αλλάζοντας σε κάθε κύκλο την αρχική συγκέντρωση ρύπανσης, ώστε να διαπιστωθεί αν αυτή η παράμετρος επηρεάζει την τεχνική της ριζοδιάσπασης. Εκτός των φυτεμένων διατάξεων, ρυπάνθηκε και μια σειρά διατάξεων, στις οποίες δεν είχε φυτευτεί κάποιο φυτό, ώστε να ερευνηθεί το φαινόμενο της φυσικής αποδόμησης του ρύπου. Τέλος, συγκρίθηκε η αποδόμηση που επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας την τεχνική της ριζοδιάσπασης σε σχέση με εκείνη που επιτυγχάνεται με φυσικό τρόπο, χωρίς δηλαδή κάποια παρέμβαση. Τελικό συμπέρασμα της εργασίας είναι η σημαντική συμβολή των τεχνολογιών φυτοαποκατάστασης στην απορρύπανση εδαφών, η οποία είναι ταχύτερη από την φυσική αποκατάσταση τους, αλλά επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση του ρύπου.

## **Abstract**

Objective of the present thesis is to study the role of halophytes and especially the breed *Juncus Acutus* in the remediation of soil contaminated with BPA. In the beginning there is a small introduction on the mechanisms plants use in order to function and develop and on which the different soil remediation technologies are based on. Within the experimental part of this thesis, rhizodegradation capabilities of the plant *Juncus Acutus* were studied using two different pilot units with these plants who were later on contaminated with BPA. Two experimental cycles took place on each unit, changing the initial concentration of BPA added on each, in order to determine if this factor affects the procedure of degradation. Furthermore soil with no plants at all was contaminated under the same circumstances and concentrations to study the rhythm of natural BPA degradation compared to the plant aided one. Final conclusion of the thesis is the significant contribution of the plants into degrading the BPA faster than it would normally do in the environment, but it is also very dependent on BPAs initial concentration.

# Περιεχόμενα

Εισαγωγή .....	1
Κεφάλαιο 1: Βασική Φυσιολογία των Φυτών .....	3
1.2 Ρίζα .....	3
1.3 Ο βλαστός και τα φύλλα .....	4
1.4 Αλόφυτα .....	6
1.5 Το βούρλο ( <i>Juncus acutus</i> ) .....	7
Κεφάλαιο 2: Φυτοεξυγίανση (Phytoremediation) .....	8
Γενικά .....	8
2.1 Σχεδιασμός συστημάτων φυτοεξυγίανσης .....	8
2.2 Δυνατότητα εφαρμογής .....	10
2.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Φυτοεξυγίανσης .....	11
Πλεονεκτήματα .....	11
Μειονεκτήματα .....	12
2.4 Τεχνικές φυτοεξυγίανσης .....	12
2.4.1 Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilisation) .....	13
2.4.2 Φυτοαποδόμηση (Phytodegradation) .....	14
2.4.3 Φυτοεξάτμιση (Phytovolatilization) .....	16
2.4.4 Φυτοεξαγωγή (Phytoextraction) .....	17
2.4.5 Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration) .....	18
2.4.6 Ριζοδιάσπαση (Rhizodegradation) .....	18
Κεφάλαιο 3 : Η δισφαινόλη A (BPA) .....	20
3.1 Γενικά .....	20
3.2 Ιδιότητες BPA .....	20
3.3 Βιοαποικοδόμηση της BPA .....	21
3.4 Βιοσυσώρευση της BPA .....	22
3.5 Ποσοτικός προσδιορισμός της BPA .....	23
3.5.1 Τεχνικές μικροεκχύλισης .....	23
3.5.2 Μικροεκχύλιση ελεύθερης σταγόνας (FDME) .....	23
3.6 Μέθοδος προσδιορισμού της BPA .....	24
3.6.1 Υγρή χρωματογραφία υψήλης απόδοσης (HPLC) .....	24

Κεφάλαιο4: Πιλοτικές μονάδες και πειραματική Διαδικασία .....	26
4.1 Περιγραφή μονάδων .....	26
4.2 Γεολογικά χαρακτηριστικά εδάφους .....	30
4.3 Σχεδιασμός πειραμάτων .....	31
4.4 Δειγματοληψίες.....	33
4.4.1 Μεγάλη Δεξαμενή .....	33
4.4.2 Γλάστρες.....	33
4.5 Υλικά και μέθοδοι ανάλυσης.....	34
4.5.1 Αντιδραστήρια.....	34
4.5.2. Όργανα και συσκευές.....	34
4.5.3 Μέθοδος FDME (Free Drop Microextraction).....	35
4.5.4. Αναλύσεις με HPLC.....	35
Κεφάλαιο 5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	36
5.1 Καμπύλη βαθμονόμησης.....	36
5.2 Αποτελέσματα δεξαμενής .....	38
5.3 Αποτελέσματα γλαστρών .....	39
Κεφάλαιο 6: Ανάλυση και συζήτηση αποτελεσμάτων .....	41
6.1 Υπολογισμός της BPA στην υγρή φάση .....	41
6.2 Πειραματικός υπολογισμός προσροφημένης BPA στο χώμα και συνολικής BPA .....	47
6.3 Θεωρητικός υπολογισμός προσροφημένης BPA στο χώμα και συνολικής BPA.....	54
6.4 Υπολογισμός του ρυθμού διάσπασης .....	58
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και Προτάσεις.....	68
Βιβλιογραφία .....	69

## **Εισαγωγή**

Μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα αποτελεί στις μέρες μας, εκτός των άλλων και η ρύπανση και η υποβάθμιση του εδάφους, εξαιτίας της ολοένα αυξανόμενης επέμβασης του ανθρώπου στο περιβάλλον. Κύριες αιτίες ρύπανσης του εδάφους και κατ' επέκταση του υπογείου νερού αποτελούν οι βιομηχανικές δραστηριότητες, η διαχείριση των αστικών υγρών και στερεών αποβλήτων, η διακίνηση και η αποθήκευση επικίνδυνων υλικών, οι εξορυκτικές δραστηριότητες, καθώς και η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στη γεωργία.

Ο όρος ρύπανση του εδάφους αναφέρεται στη μείωση της ικανότητας του εδαφικού οικοσυστήματος να επιτελέσει τις βασικές του λειτουργίες, ως αποτέλεσμα της εναπόθεσης οργανικών ή ανόργανων ουσιών. Η ρύπανση του εδάφους είναι μια ειδική περίπτωση της ευρύτερης έννοιας του όρου υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους και αναφέρεται στην χημική του υποβάθμιση. Οι διάφορες χημικές ουσίες που προκαλούν τη ρύπανση του εδάφους μπορεί να προέρχονται είτε από διάφορες φυσικές διεργασίες (φυσικοί ρύποι), είτε να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (ανθρωπογενείς ρύποι). Η είσοδος ρύπων στο έδαφος είναι επίσης πολύ πιθανό να προκαλέσει ρύπανση νερών.

Η ύπαρξη των διάφορων χημικών ουσιών στο έδαφος δε συνιστά από μόνη της ρύπανση. Οι χημικές αυτές οργανικές και ανόργανες ουσίες για να χαρακτηρισθούν ως ρύποι και να προκαλέσουν ρύπανση στο εδαφικό οικοσύστημα, πρέπει να παρεμποδίζουν μία ή περισσότερες εδαφικές λειτουργίες.

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών άρχισε να αντιμετωπίζεται ως περιβαλλοντική επιβάρυνση με υστέρηση γιατί, αντίθετα με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας και των επιφανειακών νερών, η ρύπανση του υπεδάφους δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή και επιπλέον εξαπλώνεται με βραδύτερους ρυθμούς. Επίσης με υστέρηση, σε σχέση με την ατμόσφαιρα και τα επιφανειακά νερά, θεσπίστηκε, διεθνώς και η ειδική για το έδαφος νομοθεσία.

Η υποβάθμιση του εδάφους έχει επηρεάζει αρνητικά τόσο το φυσικό όσο και το ανθρωπογενές περιβάλλον. Πρώτα απ' όλα η ρύπανση του εδάφους και του υπεδάφους, οδηγεί μέσω της διεργασίας της κατείσδυσης σε αλλοίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υπογείων υδάτων, αλλά και των επιφανειακών νερών μέσω της επιφανειακής απορροής. Επιπλέον, επηρεάζουν το ευρύτερο οικοσύστημα και αναστέλλουν τη λειτουργία ανάπτυξης των φυτών. Άμεση είναι και η επιρροή της στον άνθρωπο, καθώς οι βλαβερές

ουσίες που συσσωρεύονται στο έδαφος, αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Τέλος, εκτός των παραπάνω, οδηγεί στην οικονομική, κοινωνική και αισθητική υποβάθμιση της περιοχής.

Για τους παραπάνω λόγους δημιουργήθηκε η ανάγκη για την εφαρμογή τεχνολογιών αποκατάστασης του εδάφους που στόχο έχουν την εξ' ολοκλήρου απομάκρυνση των ρύπων από το έδαφος, ή την μείωση τους σε αποδεκτά επίπεδα.

Η εξυγίανση των εδαφών είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με διάφορες τεχνικές, όπως είναι η εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους και η περαιτέρω επεξεργασία του σε ειδικές εγκαταστάσεις. Μεταξύ των τεχνικών που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνονται φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού των ρύπων, ηλεκτροχημικές διεργασίες, η αποτέφρωση κλπ. Καινοτομία, στον τομέα εξυγίανσης του εδάφους αποτελεί η φυτοεξυγίανση του εδάφους, η οποία βασίζεται στους διάφορους μηχανισμούς που χρησιμοποιούν τα φυτά για την ανάπτυξη και την επιβίωση τους.

Η φυτοεξυγίανση μπορεί να εφαρμοστεί με διάφορες τεχνικές, καθεμιά από τις οποίες αξιοποιεί διαφορετικό μηχανισμό του φυτού για την εξυγίανση του εδάφους. Επομένως, βασικό στοιχείο για την εφαρμογή των τεχνικών, οι οποίες παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 2, αποτελεί η γνώση γύρω από τη φυσιολογία των φυτών, η οποία αναλύεται στο κεφάλαιο 1.

## Κεφάλαιο 1: Βασική Φυσιολογία των Φυτών

Η τεχνολογία φυτοεξυγίανσης των εδαφών αποτελεί μια καινοτόμο μέθοδο, η οποία εφαρμόζει τις θεμελιώδεις πληροφορίες που αποκτήθηκαν από τη γεωργία, τη δασοκομία και τη φυτοκομία για τα περιβαλλοντικά προβλήματα. Ως εκ τούτου, μια προεπισκόπηση της ανατομίας και της φυσιολογίας των φυτών που χρησιμοποιούνται για την φυτοεξυγίανση κρίνεται σκόπιμη.

Τα φυτά αποτελούνται από τρία βασικά συστατικά μέρη:

1. Τη ρίζα
2. Το βλαστό
3. Τα φύλλα

Οι ρίζες των φυτών αναπτύσσονται μέσα στο χώμα, ενώ ο βλαστός και τα φύλλα στο υπέργειο περιβάλλον.

Η φυτοαποκατάσταση εκμεταλλεύεται τις φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυτά και οι οποίες περιλαμβάνουν απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων, μεταβολισμό εντός του φυτού, απελευθέρωση ανόργανων και οργανικών ενώσεων στο έδαφος και φυσικές και βιολογικές επιδράσεις των ριζών του φυτού.

### 1.2 Ρίζα

Η ρίζα αποτελεί το υπόγειο τμήμα του φυτού και έχει δύο κύριους λειτουργικούς ρόλους: τη στήριξη του φυτού στο έδαφος και την απορρόφηση του νερού και των ανόργανων ιόντων από το έδαφος. Δύο επιπρόσθετοι λειτουργικοί ρόλοι της ρίζας είναι: η αγωγή διαφόρων ουσιών από και προς το βλαστό και τα υπόλοιπα φυτικά όργανα, καθώς και η αποταμίευση ουσιών του φυτού.

Σημαντικό ρόλο στην πρόσληψη στοιχείων από το έδαφος από τα φυτά παρουσιάζει η ριζόσφαιρα, η οποία ορίζεται ως το εδαφικό περιβάλλον που βρίσκεται σε επαφή ή σε γειτνίαση με τη ρίζα του φυτού. Στην περιοχή αυτή, παρατηρείται έντονη μικροβιακή δραστηριότητα (μύκητες, βακτήρια), έντομα και ανόργανα και οργανικά συστατικά, ορισμένα από τα οποία παράγονται από τις ίδιες τις ρίζες. Οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη τους από τις εκκρίσεις των ριζών. Σημαντικός είναι ο ρόλος τους για την ανάπτυξη του φυτού, καθώς είναι υπεύθυνοι για την μεταβολή του pH του εδάφους, επεκτείνοντας έτσι την ενεργό ζώνη

απορρόφησης των θρεπτικών συστατικών από τις ρίζες, βοηθώντας στην ανάπτυξη του φυτού.

Η παρουσία ρύπων στο έδαφος, επηρεάζει το φυτό και κατ' επέκταση τους μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας. Το φυτό εντοπίζει το ρύπο και αντιδρά μεταβάλλοντας την ποσότητα και την ποιότητα των εκκρίσεων μέσω του ριζικού συστήματος. Αυτή η τροποποίηση του εδαφικού περιβάλλοντος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού και μάλιστα εκείνου του είδους που έχει την ικανότητα να διασπά το ρύπο. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνέχεια, μέχρι η συγκέντρωση του ρύπου να φτάσει σε αποδεκτά για το φυτό επίπεδα.

### 1.3 Ο βλαστός και τα φύλλα

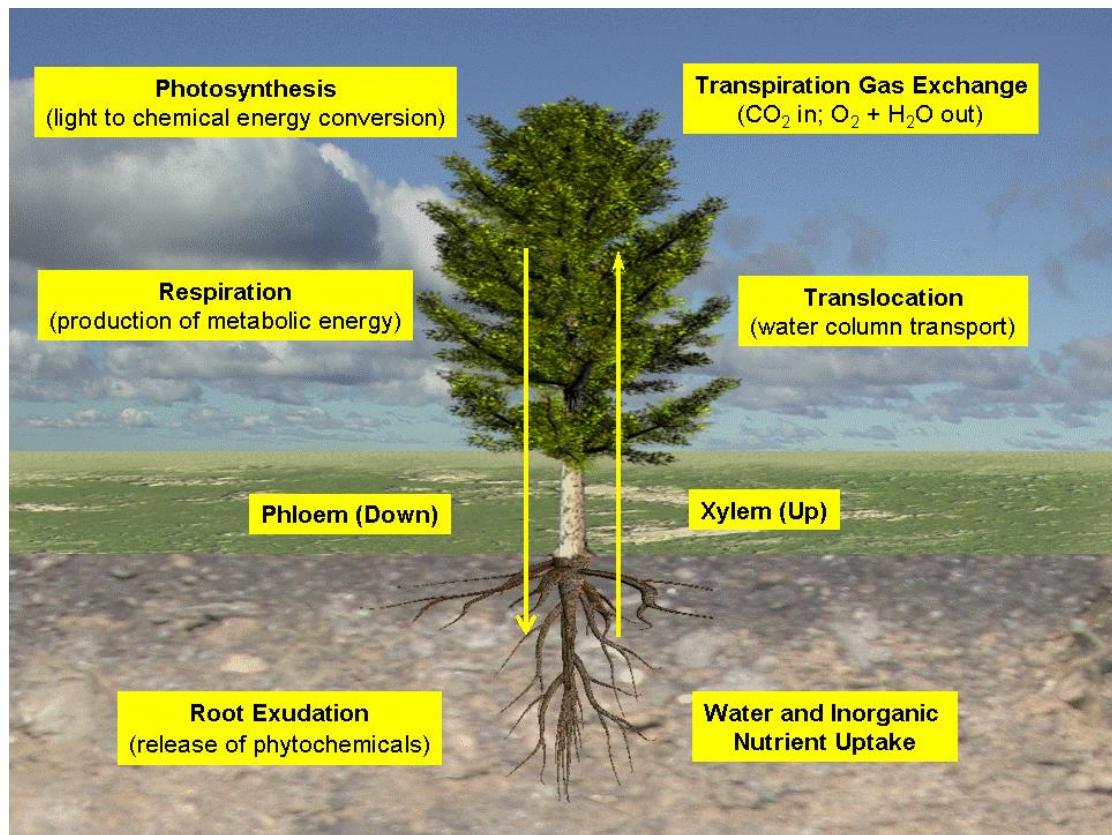
Ο βλαστός παρέχει μηχανική υποστήριξη για την ανάπτυξη των φύλλων, προάγοντας έτσι τη φωτοσυνθετική διαδικασία. Στο βλαστό όμως παράγονται άνθη και καρποί σε θέσεις που διευκολύνουν τη γονιμοποίηση αλλά και τη διασπορά των σπερμάτων. Συνεπώς, ο βλαστός παρέχει μηχανική υποστήριξη στα φύλλα, στα άνθη και τους καρπούς.

Ο βλαστός αποτελεί τον κύριο δρόμο για τη μεταφορά του νερού και των θρεπτικών συστατικών από τη ρίζα στα φύλλα καθώς και των προϊόντων της φωτοσύνθεσης στις διάφορες θέσεις του φυτικού σώματος, όπου θα χρησιμοποιηθούν για την αύξηση τους. Ένας άλλος επομένως βασικός ρόλος του βλαστού είναι η αγωγή του νερού και των θρεπτικών ουσιών. Εκτός των παραπάνω ο βλαστός παράγει νέους ζωντανούς ιστούς για τον κανονικό μεταβολισμό του φυτού.

Τα φύλλα εκφύονται από το βλαστό. Σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτικά όργανα διαθέτουν το μεγαλύτερο αριθμό χλωροπλαστών, όπου διεξάγεται η λειτουργία της φωτοσύνθεσης. Επιπλέον διαθέτουν μεγάλο αριθμό στομάτων διαμέσου των οποίων γίνεται η διακίνηση των αερίων (διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο) που χρησιμοποιούνται ή παράγονται κατά τη φωτοσύνθεση και την αναπνοή, αντίστοιχα, καθώς και του νερού με τη μορφή υδρατμών κατά τη διαπνοή.

Όπως και τα υπόλοιπα φυτικά όργανα, έτσι και τα φύλλα είναι δυνατόν να υποστούν κάποιες μεταμορφώσεις, ώστε να εξυπηρετούν άλλους λειτουργικούς σκοπούς (αποταμίευση, άμυνα, στήριξη, θρέψη, αναπαραγωγή κ.α.). Στην περίπτωση αυτή, η δομή των φύλλου και η φυσιολογία του διαφέρουν σημαντικά από εκείνες του τυπικού φύλλου και τροποποιούνται ανάλογα με τη λειτουργία την οποία εξυπηρετούν.

Η ρίζα απορροφά το νερό και τις θρεπτικές ουσίες από το έδαφος, ο βλαστός τα μεταφέρει, ενώ τα φύλλα τα χρησιμοποιούν για να επιτελέσουν διάφορες διεργασίες για την ανάπτυξη και την επιβίωση τους. Τους μηχανισμούς αυτούς του φυτού, οι οποίοι παρουσιάζονται σχηματικά στην εικόνα 1.3.1, καθώς και τις ιδιότητες της ριζόσφαιρας εκμεταλλεύονται οι τεχνικές της φυτοεξγίανσης για την απομάκρυνση των ρύπων από το έδαφος, ή την μείωση της συγκέντρωσης τους σε αποδεκτά επίπεδα.



Εικόνα 1.3.1: Βασικοί μηχανισμοί ανάπτυξης του φυτού (U.S. Environmental Protection Agency, *Introduction to Phytoremediation*, February 2000)

## 1.4 Αλόφυτα

Τα αλόφυτα ή αλόφιλα είναι φυτά των οποίων η ανάπτυξη δεν παρεμποδίζεται αλλά αντίθετα ευνοείται κάτω από συνθήκες υψηλής εδαφικής αλατότητας. Είναι επομένως κατάλληλα για παραθαλάσσιους κήπους και πάρκα, για δενδροστοιχίες κοντά στη θάλασσα και για φυτεύσεις σε εδάφη τα οποία αρδεύονται με νερό υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Κατά κανόνα, τα προβλήματα αλατότητας οφείλονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου ( $\text{NaCl}$ ) στο νερό άρδευσης και στο έδαφος. Σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις όμως, προβλήματα μπορούν να δημιουργήσουν και τα θεικά και ανθρακικά άλατα του ασβεστίου.

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

Τα γνήσια αλόφυτα, δηλαδή τα φυτά που αναπτύσσονται μόνο σε αλατούχα εδάφη ανήκουν κυρίως στις οικογένειες Aizoaceae, Caryophyllaceae, Frankeniaceae, Gramineae, Juncaceae, Plumbaginaceae, Portulacaceae, Rhizophoraceae, Tamaricaceae και Zygophyllaceae. Ορισμένα αλόφυτα προτιμούν ξηρά αλατούχα εδάφη και ονομάζονται ξηροαλόφυτα (π.χ. *Atriplex confertifolia*), ενώ άλλα προτιμούν υγρά εδάφη με υφάλμυρο νερό (π.χ. *Suaeda* sp.).

Αλόφυτα θεωρούνται η αμιλιά (*Atriplex halimus*), το αλμυρίκι (*Tamarix* sp.), το βούρλο (*Juncus acutus*), ο ελαίαγνος (*Elaeagnus angustifolia*), η στατική (*Statice* sp.), το λιμόνιο (*Limonium* sp.) κ.α.

## 1.5 Το βούρλο (*Juncus acutus*)



Το φυτό βούρλο, του οποίου η επιστημονική ονομασία είναι *Juncus acutus*, ανήκει στην οικογένεια *Juncaceae*, στην οποία ανήκουν 400 περίπου είδη ταξινομημένα σε 8 γένη (*Andesia*, *Distichia*, *Juncus*, *Lisula*, *Marsippospermum*, *Oxychloe*, *Prionium*, *Rostkovia*). Η οικογένεια αυτή εξαπλώνεται κυρίως στις εύκρατες και τις ψυχρές έως πολύ ψυχρές κλιματικές ζώνες και μόνο σε μεγάλα υψόμετρα ορισμένων βουνών της τροπικής ζώνης. Τα βούρλα συγκαταλέγονται στο γένος *Juncus* αυτής της οικογένειας, η

πλειονότητα των οποίων απαρτίζεται από μια πυκνή ομάδα ανθοφόρων στελεχών, χωρίς γόνατα και φύλλα, τα οποία μερικές φορές ξεπερνούν και το ύψος του ενός μέτρου.

Το βούρλο ευδοκιμεί σε αλμυρά έλη και συμβάλλει στη μείωση της διάβρωσης του εδάφους. Ακόμα, διακρίνεται για την ανθεκτικότητα του στις περιβαλλοντικές πιέσεις, όπως αλατότητα, ξηρασία, υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες και μπορεί να αναπτυχθεί σε ρυπασμένες περιοχές. Γι' αυτούς τους λόγους το συγκεκριμένο φυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί για την εφαρμογή της τεχνικής της ριζοδιάσπασης οργανικού ρύπου.

## Κεφάλαιο 2: Φυτοεξυγίανση (Phytoremediation)

### Γενικά

Η φυτοεξυγίανση ή αλλιώς φυτοαποκατάσταση αποτελεί μια ως επί το πλείστον *in situ* βιολογική τεχνολογία αποκατάστασης των εδαφών, η οποία βασίζεται στη χρήση φυτών για την απομάκρυνση, τη μεταφορά, τη σταθεροποίηση και την καταστροφή οργανικών και ανόργανων ρύπων. Η τεχνολογία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνη της ή στη θέση μιας μηχανικής τεχνολογίας αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών. Είναι αποτελεσματικότερη σε περιοχές όπου το επίπεδο ρύπανσης είναι χαμηλό ή μέτριο, καθώς οι υψηλές συγκεντρώσεις των ρύπων μπορεί να περιορίσουν την ανάπτυξη των φυτών και κατ' επέκταση ο χρόνος απορρύπανσης να είναι αρκετά μεγαλύτερος.

### 2.1 Σχεδιασμός συστημάτων φυτοεξυγίανσης

Οι βασικοί παράγοντες που πρέπει να προσδιοριστούν κατά την εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης σε ένα πεδίο είναι οι εξής:

➤ *Eίδος φυτού*

Όπως είναι ευνόητο, η επιλογή του κατάλληλου φυτού για την αποκατάσταση ενός ρυπασμένου πεδίου είναι το πλέον καθοριστικό βήμα για την επιτυχία της όλης διεργασίας της φυτοεξυγίανσης. Ο προσδιορισμός του βασίζεται στις ακόλουθες σημαντικές παραμέτρους:

- Την συμβατότητα του επιλεχθέντος φυτού με το προς εξυγίανση πεδίο (γενικά προτιμάται η χρήση τοπικών φυτών με στόχο την όσο το δυνατόν ελάχιστη διατάραξη του φυσικού οικοσυστήματος της περιοχής)
- Τα χαρακτηριστικά του επιλεχθέντος φυτού (αν πρόκειται για υπερ-συσσωρευτή θα παρουσιάζει μικρούς ρυθμούς ανάπτυξης και θα έχει μικρό μέγεθος, ενώ αν πρόκειται για απλό φυτό θα έχει μικρότερη δυνατότητα συσσώρευσης ρύπων-μετάλλων)
- Τα χαρακτηριστικά του εδάφους και της υφιστάμενης ρύπανσης (αν πρόκειται για σχετικά βαθύ ρυπασμένο έδαφος απαιτείται η χρήση φυτών με μεγάλες ρίζες, ενώ σε αντίθετη περίπτωση είναι δυνατή η χρήση φυτών με μικρές ρίζες)

### ➤ *Απαιτούμενη λίπανση*

Όπως κάθε είδους καλλιέργεια, έτσι και στην περίπτωση της φυτοεξυγίανσης τα χρησιμοποιούμενα φυτά θα πρέπει να φροντίζονται κατάλληλα, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ανάπτυξη και συντήρηση τους. Η παροχή βασικών θρεπτικών στοιχείων, όπως αζώτου και φωσφόρου, θεωρείται μεν αναγκαία αλλά παράλληλα θα πρέπει να εξετάζεται προσεκτικά, καθώς όπως έχει αποδειχθεί η παρουσία αυτών των στοιχείων μπορεί να επηρεάσει τη δυνατότητα εξυγίανσης του πεδίου από τα φυτά, μεταβάλλοντας τα χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους (π.χ. το pH και κατ' επέκταση τη διαλυτότητα των μετάλλων στο έδαφος κ.α.).

### ➤ *Πυκνότητα φύτευσης*

Η πυκνότητα με την οποία θα φυτευτούν τα επιλεχθέντα φυτά στο προς εξυγίανση πεδίο παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο στην απόδοση της φυτοεξυγίανσης, επηρεάζοντας την απομάκρυνση του εκάστοτε ρύπου ανά φυτό και ανά στρέμμα. Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι μεγάλη πυκνότητα φυτών ελαχιστοποιεί την πρόσληψη ρύπου ανά φυτό και μεγιστοποιεί την απομάκρυνση ρύπου ανά στρέμμα. Φυσικά, η πυκνότητα των χρησιμοποιούμενων φυτών επηρεάζει και άλλες εξίσου σημαντικές παραμέτρους, όπως τη δυνατότητα πρόσληψης θρεπτικών συστατικών από τα φυτά, την ανάπτυξη των ριζών τους και γενικότερα την επιβίωση τους, καθιστώντας αναγκαία τη λεπτομερή μελέτη της τελικής χωροθέτησης τους.

### ➤ *Απαιτούμενη άρδευση και συντήρηση*

Η αναγκαία ποσότητα νερού για την ανάπτυξη και τη διαβίωση των επιλεγμένων φυτών ενός συστήματος φυτοεξυγίανσης πρέπει να προσδιοριστεί με πολύ προσοχή, καθώς παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην απόδοση του. Το παρεχόμενο νερό πρέπει να είναι αρκετό για να διατηρεί την αναγκαία υγρασία του εδάφους και να αναπληρώνει τις απώλειες νερού, λόγω εξάτμισης και αναπνοής των φυτών. Σε περίπτωση που πραγματοποιηθεί σημαντικός περιορισμός τη ανάπτυξης των ριζών και της απομάκρυνσης των εδαφικών ρύπων, καθώς επίσης και αύξηση του συνολικού κόστους.

Όσον αφορά τη συντήρηση των χρησιμοποιούμενων φυτών αυτή περιλαμβάνει κυρίως την προστασία τους από ζιζάνια ή άλλα φυτά (αγριώχορτα) που είναι δυνατόν να περιορίσουν την ανάπτυξη τους και την απόδοση τους ως προς την απομάκρυνση των υφιστάμενων εδαφικών ρύπων.

#### ➤ *Ανάγκη εναλλαγής καλλιεργειών*

Όπως έχει αποδειχθεί από την επιστήμη της γεωπονίας, η καλλιέργεια ενός συγκεκριμένου είδους φυτού στο ίδιο πεδίο επί μεγάλο χρονικό διάστημα σταδιακά καθίσταται αναποτελεσματική, λόγω της εξάπλωσης των υφιστάμενων ζιζανίων και αγριόχορτων, τα οποία αποκτούν «ανοσία» στις χρησιμοποιούμενες ουσίες καταπολέμησης τους, καθώς επίσης και λόγω της σημαντικής τους μείωσης των απαιτούμενων για την ανάπτυξη των φυτών συστατικών του εδάφους. Κατ' αντιστοιχία, στην περίπτωση εφαρμογής της φυτοεξυγίανσης (η οποία έχει αποδειχθεί να απαιτεί διαστήματα εξυγίανσης μεγαλύτερα από 2-3 χρόνια) κρίνεται αναγκαία η χρήση διαφορετικών ειδών φυτών ανά χρονιά, προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η συνολική απόδοση της τεχνολογίας.

#### ➤ *Διαχείριση παραγόμενων «αποβλήτων»*

Τα παραγόμενα απόβλητα της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών είναι τα ίδια τα φυτά, τα οποία έχουν δεσμεύσει μέσα τους μεγάλες ποσότητες ρύπων. Η ανάγκη συλλογής και ειδικής επεξεργασίας τους θεωρείται αδιαμφισβήτητη. Προς αυτήν την κατεύθυνση, εξετάζονται διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας και διάθεσης, μεταξύ των οποίων είναι η αποτέφρωση, η διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής επικινδύνων αποβλήτων ή ακόμη και η κατάλληλη επεξεργασία με στόχο την ανάκτηση των περιεχόμενων μετάλλων.

## 2.2 Δυνατότητα εφαρμογής

Η φυτοεξυγίανση μπορεί να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση πολλών διαφορετικών ρύπων από το έδαφος, όπως μετάλλων, φυτοφαρμάκων, ζιζανιοκτόνων, διαλυτών εκρηκτικών, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και στραγγισμάτων χώρων υγειονομικής ταφής απορριψμάτων.

Εκτός από το ρύπο, σημαντικό ρόλο για την επιλογή και τη δυνατότητα εφαρμογής της φυτοεξυγίανσης σε ένα δεδομένο πεδίο, παίζει το βάθος και η έκταση της ζώνης ρύπανσης. Το πεδίο εφαρμογής της εν λόγω τεχνολογίας περιορίζεται στην ζώνη του εδαφικού ύδατος, όπου εκτείνονται και οι ρίζες των φυτών.

Επίσης καθοριστικό ρόλο έχει και το κλίμα της προς εξυγίανση περιοχής, το οποίο τελικά θα επιτρέψει ή όχι την καλλιέργεια και την ανάπτυξη του κατάλληλου φυτού για την απομάκρυνση του εκάστοτε υφιστάμενου ρύπου.

Εκτός από το κλίμα, το είδος και η θέση του υφιστάμενου ρύπου και το έδαφος που αποτελούν τους πλέον βασικούς παράγοντες επιλογής της φυτοεξυγίανσης ως κατάλληλης τεχνολογίας αποκατάστασης, λαμβάνονται υπόψη και μια σειρά άλλων παραγόντων όπως είναι το κόστος για τη λειτουργία και τη συντήρηση του συστήματος καθώς και οι κανονιστικές διατάξεις για την προστασία του περιβάλλοντος. (Γιδαράκος, 2005)

## 2.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Φυτοεξυγίανσης

### Πλεονεκτήματα

Η φυτοεξυγίανση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών, μερικά από τα οποία είναι τα εξής:

- Παρουσιάζει χαμηλό κόστος εφαρμογής και δεν απαιτεί τη χρήση εξοπλισμού ή την κατανάλωση ενέργειας
- Είναι in-situ τεχνολογία αποκατάστασης δηλαδή δεν απαιτεί εκσκαφή του προς επεξεργασία εδάφους
- Είναι περιβαλλοντικά φιλική τεχνολογία, καθώς δεν παράγει σημαντικά απόβλητα και είναι αισθητικά ευχάριστη
- Μπορεί να παρουσιάσει σχετικά γρήγορους χρόνους αποκατάστασης, ανάλογα πάντα με το είδος και την ποσότητα των χρησιμοποιούμενων φυτών, το είδος και τον αριθμό των υφιστάμενων ρύπων, καθώς επίσης και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους
- Είναι αποτελεσματική στην αντιμετώπιση μεγάλης ποικιλίας ρύπων
- Αποτρέπει την εξάπλωση των υφιστάμενων ρύπων, προστατεύοντας παράλληλα το έδαφος από τον άνεμο, τη βροχή και γενικότερα την διάβρωση

## Μειονεκτήματα

Τα κύρια μειονεκτήματα της φυτοεξυγίανσης περιλαμβάνουν τα εξής:

- Το βάθος της ζώνης επεξεργασίας είναι περιορισμένο
- Υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων στο έδαφος μπορεί να έχουν τοξική επίδραση στα χρησιμοποιούμενα φυτά, καθιστώντας αδύνατη την εφαρμογή της τεχνολογίας
- Το κόστος της μπορεί να αυξηθεί, λόγω της ανάγκης ειδικής επεξεργασίας και διάθεσης των χρησιμοποιούμενων φυτών
- Η απόδοση εξαρτάται κατά ένα πολύ σημαντικό βαθμό από τις επικρατούσες κλιματικές συνθήκες και συνήθως απαιτεί μεγάλη έκταση γης και μεγάλο χρόνο εξυγίανσης
- Δεν είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση προσροφημένων στα εδαφικά σωματίδια ρύπων
- Είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταφορά ρύπων από το ένα περιβαλλοντικό μέσο στο άλλο (π.χ. από το έδαφος στον αέρα)

## 2.4 Τεχνικές φυτοεξυγίανσης

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης μπορούν να διακριθούν σε 2 κατηγορίες, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω:

- i. Φυτοαπορρύπανση
- ii. Φυτοσταθεροποίηση

Η φυτοαπορρύπανση περιλαμβάνει μηχανισμούς με τη βοήθεια των οποίων οι συγκεντρώσεις των ρύπων στο έδαφος μειώνονται σε αποδεκτά επίπεδα, ενώ η φυτοσταθεροποίηση περιλαμβάνει μηχανισμούς, οι οποίοι ως στόχο έχουν την ακινητοποίηση και την απομόνωση των ρύπων, ώστε να αποτρέπεται η κινητικότητα και η βιοδιαθεσμότητα τους από το έδαφος στο υπόγειο νερό και στην ατμόσφαιρα.

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (E.P.A), κατατάσσει τη φυτοεξυγίανση στις λεγόμενες “καινοτόμες” τεχνολογίες επεξεργασίας (Innovative treatment technologies) και τη διαχωρίζει ανάλογα με τους μηχανισμούς που διέπουν την τεχνολογία της στις εξής κατηγορίες:

- Φυτοσταθεροποίηση
- Φυτοαποδόμηση
- Φυτοεξάτμιση
- Φυτοεξαγωγή
- Ριζοδιήθηση
- Ριζοδιάσπαση
- Φυτοϋδραυλική

#### **2.4.1 Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilisation)**

Ορίζεται ως ο μηχανισμός κατά τον οποίο ορισμένα φυτικά είδη έχουν την ικανότητα να αδρανοποιούν τους ρυπαντές στο έδαφος μέσω προσρόφησης και συσσώρευσης τους στις ρίζες ή μέσω καθίζησης στη ζώνη της ρίζας και τη φυσική σταθεροποίηση τους στο έδαφος. Συνεπώς οι τρείς μηχανισμοί με τους οποίους καθίσταται δυνατή η απομάκρυνση ρύπων μέσω φυτοσταθεροποίησης είναι:

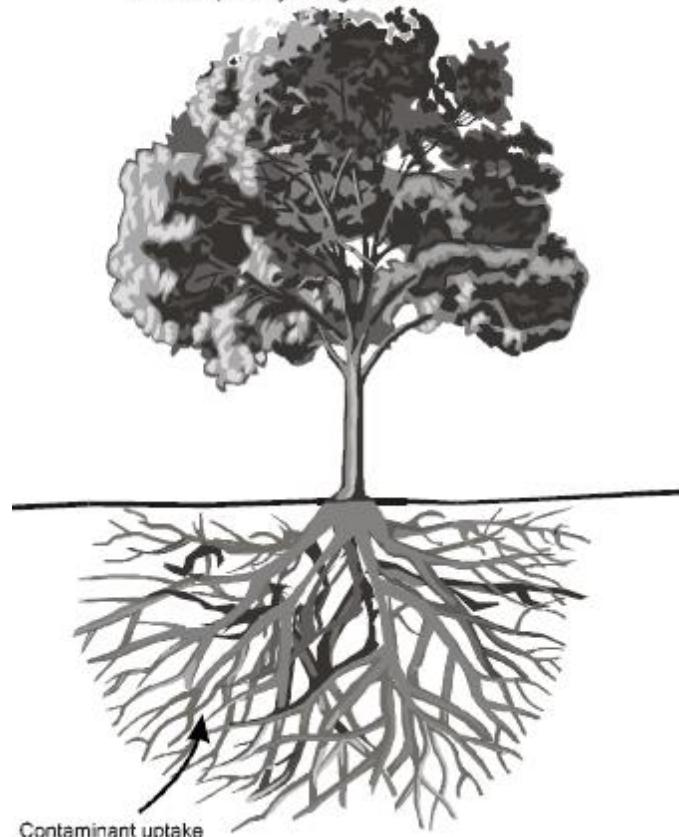
1. Φυτοαποκατάσταση στη ζώνη του ριζικού συστήματος (Phytoremediation in the Root Zone): Τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες που παράγονται από το φυτό εκκρίνονται μέσω των ριζών του και στοχεύουν τους περιεχόμενους στο έδαφος ρύπους, με αποτέλεσμα την καταβύθιση ή την ακινητοποίηση τους στη ζώνη του ριζικού συστήματος.
2. Φυτοσταθεροποίηση στις μεμβράνες των ριζών (Phytostabilization on the Root Membranes): Τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες που σχετίζονται άμεσα με τα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών μπορούν να δεσμεύσουν και να σταθεροποιήσουν τον ρύπο στις εξωτερικές επιφάνειες των μεμβρανών των ριζών. Με αυτό τον τρόπο προλαμβάνεται η πιθανή εισχώρηση του ρύπου στο φυτό
3. Φυτοσταθεροποίηση στα κύτταρα των ριζών (Phytostabilization in the Root Cells): Τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες που υπάρχουν στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών διευκολύνουν τη μεταφορά των ρύπων μέσου των μεμβρανών των ριζών. Μετά την πρόσληψη τους, οι ρύποι αυτοί μπορούν να δεσμευτούν εντός του χυμοτοπίου (vacuole) των ριζικών κυττάρων προλαμβάνοντας έτσι πιθανή μετανάστευση του ρύπου στους βλαστούς.

Η φυτοσταθεροποίηση εστιάζει γενικότερα σε ρύπανση από μέταλλα παρουσιάζοντας μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απέναντι στον μόλυβδο, το χρώμιο και τον υδράργυρο. Αποτελεί κατάλληλη μέθοδο σε περιπτώσεις εδάφους πυκνής υφής (λεπτόκοκκα) και με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό. Τα φυτοσταθεροποιητικά (phytostabilizing) φυτά θα πρέπει να είναι ανθεκτικά σε υψηλά επίπεδα ρύπανσης, με ριζικό σύστημα το οποίο αναπτύσσεται εντός της ρυπασμένης ζώνης και την ικανότητα να μεταβάλλουν τις βιολογικές, χημικές και φυσικές συνθήκες του εδάφους. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να συσσωρεύουν ρύπου στον φυτικό τους ιστό ώστε να μην αποτελούν τα ίδια επικίνδυνα απόβλητα μετά τη συγκομιδή τους. Χαρακτηριστικά, έπειτα από μελέτες στο Liverpool της Αγγλίας προσδιορίστηκαν τρεις ποικιλίες γρασιδιού κατάλληλες για φυτοσταθεροποίηση. Συγκεκριμένα, ένα είδος του γένους Agrostis (*Agrostis tenuis*, cv Parys) για ρύπανση από χαλκό, το είδος *Agrosas tnuis*, cv Conigan για όξινα απορρίματα μολύβδου και ψευδαργύρου και το είδος *Festuca rubra*, cv Merlin για ανθρακικά απορρίμματα μολύβδου και ψευδαργύρου. Επιπρόσθετα εργαστηριακές μελέτες έχουν αποδείξει ότι φυτά όπως το σινάπι (*Sinapis*) έχουν την ικανότητα σταθεροποίησης του μόλυβδου και του εξασθενούς χρωμίου.

#### 2.4.2 Φυτοαποδόμηση (Phytodegradation)

Η φυτοαποδόμηση (ή αλλιώς φυτομετατροπή) είναι η διαδικασία πρόσληψης, μεταβολισμού και αποδόμησης των ρυπαντών στη μάζα του φυτού, ή η αποδόμηση των ρύπων εξωτερικά του φυτού μέσω συστατικών όπως ένζυμα, τα οποία παράγονται και διαχέονται από τα φυτά. Ο μηχανισμός παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 2.4.2.1. Η φυτοαποδόμηση δεν πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς που σχετίζονται με τη ριζόσφαιρα. Απαιτείται επομένως η ικανότητα του φυτού στην πρόσληψη του ρύπου. Έτσι, μόνο μέτρια υδροφοβικά συστατικά είναι δεκτικά με τη φυτοαποδόμηση. Από τη στιγμή που το οργανικό χημικό συστατικό μεταφερθεί στο σώμα του φυτού, το φυτό μπορεί να αποθηκεύσει το χημικό συστατικό και τα παράγωγα του εντός της δομής του. Τέλος, η χημική ένωση μπορεί να εξατμιστεί, να μεταβολιστεί ή να διασπαστεί σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

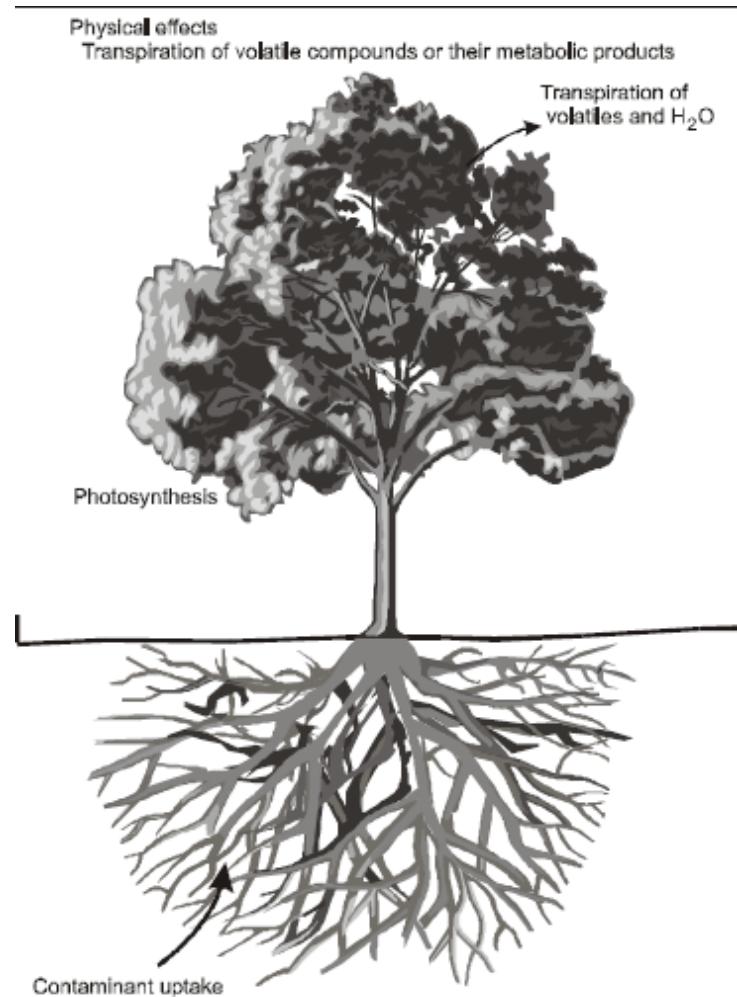
**Phytodegradation**  
- Metabolism within the plant  
- Production of the dehalogenase and oxygenase enzymes,  
which help catalyze degradation



Εικόνα 2.4.2.1: Τεχνική Φυτοαποδόμησης (U.S. Environmental Protection Agency, *Introduction to Phytoremediation*, February 2000)

### 2.4.3 Φυτοεξάτμιση (Phytovolatilization)

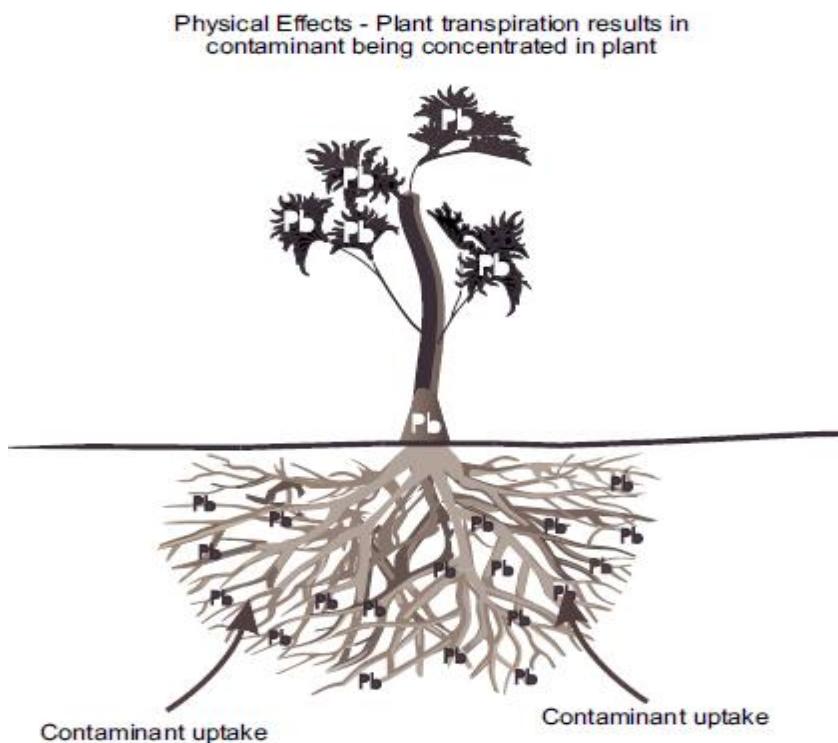
Η φυτοεξάτμιση περιλαμβάνει την πρόσληψη ρύπων από το έδαφος, τη μετατροπή τους σε πτητική μορφή και τέλος την μεταφορά τους στην ατμόσφαιρα μέσω της διαπνοής. Έτσι η φυτοεξάτμιση καθίσταται μία διαδικασία εξαγωγής του ρύπου, μέσω της οποίας ο ρύπος μετατρέπεται, με μία σειρά διαδικασιών μεταβολισμού, σε μία λιγότερο τοξική μορφή. Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε οργανικούς όσο και σε μη οργανικούς ρύπους (Εικόνα 2.4.3.1). Δεδομένου του γεγονότος ότι ο ρύπος είναι πιθανό να επανακυκλοφορήσει στο έδαφος μέσω της βροχόπτωσης, είναι απαραίτητη η εκτίμηση του δυνητικού κινδύνου από τη μεταφορά αυτή στα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία.



Εικόνα 2.4.3.1: Τεχνική Φυτοεξάτμισης (U.S. Environmental Protection Agency, *Introduction to Phytoremediation*, February 2000)

#### 2.4.4 Φυτοεξαγωγή (Phytoextraction)

Η φυτοεξαγωγή γνωστή και ως φυτοσυσσώρευση, φυτοδέσμευση, φυτοαπορρόφηση και φυτοεκμετάλλευση αναφέρεται στην χρήση συγκεκριμένων φυτών για τη μεταφορά μετάλλων από το έδαφος και την συγκέντρωση τους στις ρίζες και στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Ένα είδος ή συνδυασμός ειδών μπορεί να επιλεγεί και να φυτευτεί σε μία περιοχή ανάλογα με τον τύπο των μετάλλων που επικρατούν στην περιοχή. Αφού τα φυτά αφεθούν να αναπτυχθούν για μερικές εβδομάδες ή μήνες, θερίζονται και είτε καίγονται ή χρησιμοποιούνται ως μετάλλευμα. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί όσο απαιτείται έτσι ώστε τα επίπεδα του ρύπου στο έδαφος να είναι χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα όρια. Η τεχνολογία αυτή αφορά φυτά-υπερσυσωρευτές (hyperaccumulators), τα οποία απορροφούν ασυνήθιστα μεγάλες ποσότητες μετάλλων σε σχέση με άλλα φυτά. Τα φυτά αυτά είναι συνήθως σπάνια και βρίσκονται μόνο σε συγκεκριμένες περιοχές ανά τον κόσμο, ενώ έχουν ταυτοποιηθεί περίπου 400 είδη για οκτώ διαφορετικά μέταλλα. Η φυτοεξαγωγή λαμβάνει χώρα κυρίως στη ζώνη του ριζικού συστήματος των φυτών (Εικόνα 2.4.4.1). Η ζώνη του ριζικού συστήματος των φυτών είναι σχετικά αβαθής με την πλειοψηφία των ριζών να αναπτύσσεται σε μικρό βάθος από την επιφάνεια του εδάφους γεγονός που αποτελεί ένα δυνητικό περιορισμό της φυτοεξαγωγής.



*Eikόνα 2.4.4.1: Τεχνική Φυτοεξαγωγής (U.S. Environmental Protection Agency, Introduction to Phytoremediation, February 2000)*

## 2.4.5 Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration)

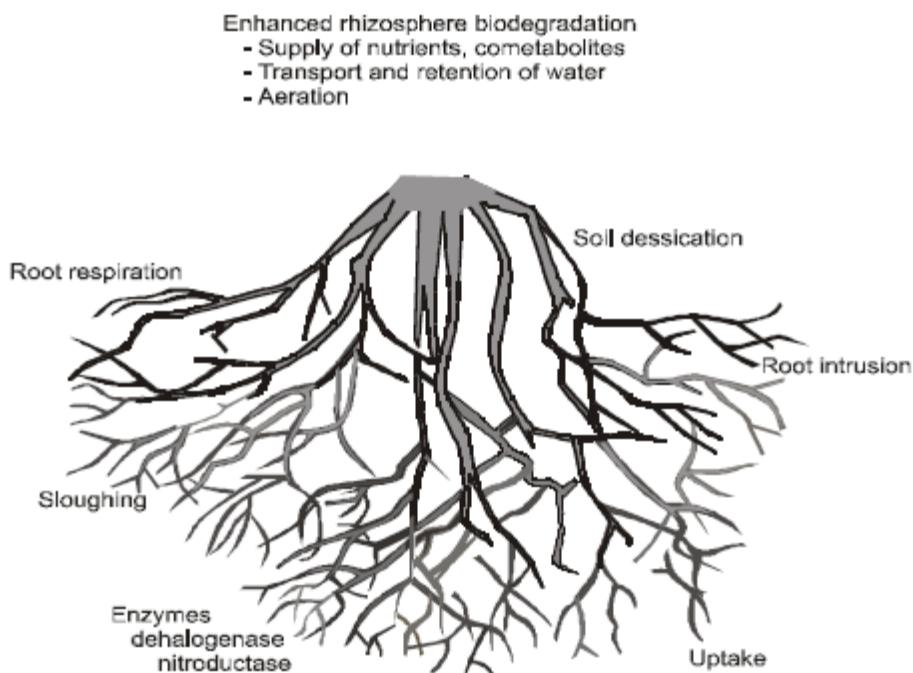
Η ριζοδιήθηση (γνωστή και ως φυτο-διήθηση) είναι η προσρόφηση ή η καταβύθιση πάνω στις ρίζες, ή η απορρόφηση από τις ρίζες, των ρύπων που βρίσκονται στο διάλυμα που περιβάλλει τη ζώνη του ριζικού συστήματος. Ο ρύπος μπορεί να ακολουθήσει διάφορες πορείες, όπως η απορρόφηση του μέσα στη ρίζα, η παραμονή του επάνω της, είτε η μεταφορά του σε άλλα τμήματα του φυτού γεγονός που εξαρτάται από την φύση του ρύπου, τη συγκέντρωση του καθώς και το είδος του φυτού. Για τη τεχνική αυτή ενδείκνυνται χερσαία φυτά, όχι υδροχαρή, με μεγάλο ριζικό έτσι ώστε τα ριζικά τριχίδια να καλύπτουν μεγαλύτερη επιφάνεια. Χρησιμοποιείται σε εδάφη που είναι ελαφρώς ρυπασμένα από μέταλλα, καθώς και σε περιπτώσεις δημιουργίας υγροτόπων.

## 2.4.6 Ριζοδιάσπαση (Rhizodegradation)

Η ριζοαποδόμηση (γνωστή και ως φυτοδιέγερση, ριζοσφαιρική βιοαποδόμηση ή φυτουποβοηθούμενη βιοαποκατάσταση/αποδόμηση) αναφέρεται στην διαδικασία αποσύνθεσης των ρύπων που περιέχονται στο έδαφος μέσω μιας έντονης βιοδραστηριότητας που λαμβάνει χώρα στη ριζόσφαιρα. Οι ρίζες του φυτού εκκρίνουν μία σειρά από συστατικά που περιλαμβάνουν σάκχαρα, αμινοξέα, οργανικά οξέα, λιπαρά οξέα, πρωτεΐνες, ένζυμα κ.α. Οι εκκρίσεις αυτές παρέχουν ικανή ποσότητα άνθρακα, η οποία ενισχύει τη δράση ενός μεγάλου αριθμού μικροοργανισμών (έχει υπολογιστεί ότι στη ριζόσφαιρα αναπτύσσονται  $10^8$ - $10^9$  μικροοργανισμοί ανά γραμμάριο εδάφους). Λόγω της παρουσίας αυτών των εκκρίσεων, η δραστηριότητα των μικροοργανισμών στη ζώνη της ριζόσφαιρας είναι περίπου 5 έως 100 φορές υψηλότερη απ' ότι στο κύριο όγκο του εδάφους. Η έντονη αυτή αύξηση της ενεργητικότητας των μικροοργανισμών λόγο της πληθώρας εκκρίσεων είναι γνωστή και ως «φαινόμενο της ριζόσφαιρας - rhizosphere effect». Όπως είναι αναμενόμενο, ο αυξημένος πληθυσμός και η έντονη δραστηριότητα προκαλούν αυξημένη βιοαποδόμηση στο έδαφος, ενώ η αποδόμηση των ριζικών εκκριμάτων υποβοηθά το μεταβολισμό των ρύπων στη ριζόσφαιρα.

Οργανικοί ρύποι όπως οι υδρογονάνθρακες ή χλωριωμένοι διαλύτες, μπορούν να μεταβολιστούν άμεσα από πρωτεΐνες και ένζυμα, έχοντας ως αποτέλεσμα την αποδόμηση, τον μεταβολισμό ή τη μετατροπή των ρυπαντών σε ορυκτές ενώσεις. Επιπλέον, αρκετοί από αυτούς τους ρύπους είναι δυνατό να διασπαστούν σε ακίνδυνα προϊόντα ή να μετατραπούν σε πηγή τροφής ή ενέργειας για τα φυτά και τους οργανισμούς του εδάφους.

Η ριζοδιάσπαση συνεπώς αποτελεί μια συμβιωτική κατάσταση που έχει αναπτυχθεί μεταξύ του φυτού και των μικροοργανισμών του εδάφους. Διακρίνεται μία σχέση ανταλλαγής όπου τα φυτά παρέχουν τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και αυτοί με την σειρά τους παρέχουν στο φυτό ένα υγιέστερο εδαφικό περιβάλλον για την ανάπτυξη και την επιβίωση του. Η τεχνική της ριζοδιάσπασης παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 2.4.6.1.



Εικόνα 2.4.6.1: Τεχνική Ριζοδιάσπασης (U.S. Environmental Protection Agency, *Introduction to Phytoremediation*, February 2000)

## Κεφάλαιο 3 : Η δισφαινόλη Α (BPA)

### 3.1 Γενικά

Η δισφαινόλη Α ανακαλύφθηκε το 1891 από τον Ρώσο χημικό Aleksandr Dianin. Στις αρχές του 1930 ο Βρετανός χημικός Charles Edward Dodds αναγνώρισε την BPA ως ένα τεχνητό οιστρογόνο. Κατά την περίοδο αυτή η BPA είχε δύο βασικές χρήσεις. Η πρώτη χρήση της ήταν να ενισχύσει την ανάπτυξη των βοοειδών και πουλερικών. Η δεύτερη χρήση της στα μέσα του 1930 αφορούσε την λειτουργία της ως υποκαταστάτης οιστρογόνων για τις γυναίκες. Η εφαρμογή της αυτή ήταν αρκετά σύντομη αφού έπειτα αντικαταστάθηκε από την διαιθυλοστιλβεστρόλη (DES). Με βάση έρευνα που διεξήχθη από τους χημικούς στην Bayern και στην General Electric το 1950, η BPA άρχισε να χρησιμοποιείται για την σκλήρυνση πολυκαρβονικών πλαστικών (PolyCarbon-PC).

Πλαστικά που περιέχουν BPA παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα στην θερμότητα, είναι άκαμπτα, ελαφριά και διάφανα. Η BPA χρησιμοποιείται σε διάφορες συσκευασίες τροφίμων και αναψυκτικών, σε πλαστικά μπουκάλια, ως επίστρωση σε ορισμένες μεταλλικές κονσέρβες, σε οικιακά ηλεκτρικά σκεύη, σε παιδικά παιχνίδια καθώς και στους γνωστούς σε όλους μας ψηφιακούς δίσκους, δηλαδή τα CD και DVD. Επιπλέον η δισφαινόλη συναντάται στο θερμικό χαρτί (Thermal Paper) το οποίο αποτελεί ένα ειδικά λεπτό χαρτί που έχει επιστρωθεί με χημικά που προκαλούν την αλλαγή του χρώματος του όταν αυτό εκτίθεται σε θερμότητα. Χρησιμοποιείται κυρίως σε θερμικούς εκτυπωτές και συγκεκριμένα σε μικρές μηχανές όπως είναι οι ταμιακές και το σύστημα αποδείξεων των μηχανημάτων ανάληψης μετρητών. Σύμφωνα με μελέτη της E.P.A., στην δυτική Ευρώπη το έτος 2005/2006 και μόνο, χρησιμοποιήθηκαν 1890 τόνοι BPA για την παραγωγή θερμικού χαρτιού ενώ η συνολική παραγωγή της ανέρχεται στους 1.150.000 τόνους το έτος.

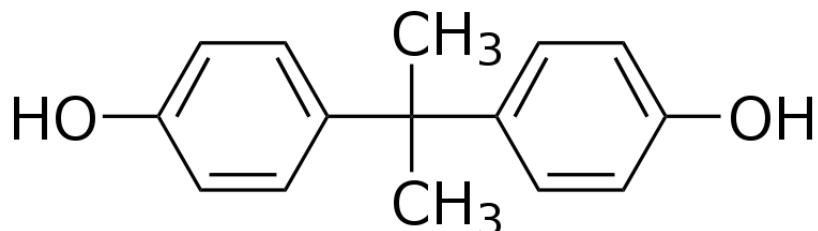
### 3.2 Ιδιότητες BPA

Η δισφαινόλη Α (κατά IUPAC είναι 4,4-διώδροξυ-2,2-διφαίνυλο προπάνιο ή 2,2-(4,4-Dihydroxydiphenyl propane), με μοριακό τύπο  $C_{15}H_{16}O_2$  και αριθμό CAS 80-05-7, είναι μία μη πτητική και υδρόφοβη οργανική ένωση που αποτελείται από δύο λειτουργικές φαινολικές ομάδες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο συνδέσμων μεθυλίων.

Σε συνθήκες περιβάλλοντος βρίσκεται στη στερεή φάση με μορφή κόκκων, νιφάδων ή κρυστάλλων χρώματος λευκού ή ανοιχτού καφέ. Επιπρόσθετα αποτελεί μία οργανική ένωση με χαμηλή ικανότητα εναλλαγής φάσεων σε φυσιολογικές συνθήκες περιβάλλοντος. Στην περίπτωση όπου η BPA απελευθερωθεί στο έδαφος παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα, ενώ στην ατμόσφαιρα παραμένει σε σωματιδιακή μορφή. Όταν αναμειγνύεται με το νερό υπόκειται βιοαποδόμηση, προσρόφηση σε αιωρούμενα στερεά καθώς και φωτοδιάσπαση. Τέλος έχει διαπιστωθεί από μελέτες ότι οι ατμοί της BPA που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα υπόκεινται φωτοοξείδωση (Staples et al, 1998).

### Χημικές ιδιότητες της Δισφαινόλης Α

- *Μοριακό βάρος:* 228.28 g/mol,
- *Πυκνότητα:* 1.2 g/cm<sup>3</sup>
- *Σημείο βρασμού:* 220 βαθμούς κελσίου
- *Σημείο τήξης:* 159 βαθμούς κελσίου
- *Σταθερά κατανομής νερού-οκτανόλης:* logKow = 3,32
- *Σταθερά κατανομής οργανικών συστατικών:* logKoc = 4,265
- *Διαλυτότητα:* 120 mg/L στους 25° C
- *Σταθερά ατμών :* 4\*10<sup>-8</sup> mm Hg στους 25° C
- *Σταθερά Henry:* K<sub>H</sub>= 1\*10<sup>-10</sup> atm\*m<sup>3</sup>/mole (Howard, 1990)



*Εικόνα 3.2: Χημική δομή της Bisphenol A (Fiege et al, 2002)*

### 3.3 Βιοαποικοδόμηση της BPA

Ο χρόνος ημιζωής της BPA κυμαίνεται από 1 μέχρι 180 ημέρες για το έδαφος, από 0,74 έως 7,4 ώρες στην ατμόσφαιρα, από 3 μέχρι 360 ημέρες στα υπόγεια νερά και τέλος από 1 έως 150 ημέρες για τα επιφανειακά νερά (Groshart et al., 2001). Όταν η BPA βρεθεί στο έδαφος παρουσιάζει μέτρια έως πολύ χαμηλή κινητικότητα και είναι πιθανό να αποικοδομηθεί υπό αναερόβιες συνθήκες.

Όσον αφορά τη μικροβιακή αποικοδόμηση της, υπάρχουν ορισμένοι μικροοργανισμοί που μπορούν να την αποικοδομήσουν. Οι μελέτες σχετικά με την ικανότητα βιοαποικοδόμησης της είναι αντικρουόμενες. Σε ορισμένες από αυτές, η BPA θεωρείται βιοαποικοδομήσιμη ένωση υπό αερόβιες συνθήκες, ενώ σε άλλες η διαδικασία βιοαποικοδόμησης της δεν λαμβάνει μέρος ή πραγματοποιείται με πολύ αργούς ρυθμούς (Groshart et al., 2001). Στην περίπτωση αναερόβιων συνθηκών δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα.

Η πληθώρα διαφορετικών και αντικρουόμενων αποτελεσμάτων οφείλεται κυρίως στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται. Δηλαδή υπάρχουν διαφορές στην ποσότητα και το είδος των μικροοργανισμών, καθώς και στην ποσότητα της εξεταζόμενης BPA. Υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις της μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα να περιορίσουν ή ακόμα να αναστέλλουν την μικροβιακή αποικοδόμηση. Η προσαρμογή των μικροοργανισμών και η παρουσία οξυγόνου επηρεάζουν σημαντικά την βιοαποικοδόμηση της BPA. Σε συστήματα όπου προστέθηκε ξαφνικά BPA, η αποικοδόμηση είναι πιθανό να λάβει χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς. Σε υδατικά συστήματα έχουν αναφερθεί χρόνοι ημιζωής που κυμαίνονται από 24 ώρες έως και 6 μήνες. Αντιθέτως, σε συστήματα όπου η προσθήκη της BPA έγινε σταδιακά η αποικοδόμηση γίνεται με γρηγορότερους ρυθμούς. Σε αυτή την περίπτωση οι χρόνοι ημιζωής κυμαίνονται από 2.5 έως 4 ημέρες. Η απουσία οξυγόνου φαίνεται να περιορίζει την αποικοδόμηση. Οι χρόνοι ημιζωής σε υδατικά συστήματα όπου η προσθήκη της BPA έγινε σταδιακά κυμαίνονται από 96 ώρες έως 24 μήνες (Groshart et al. ,2001)

### 3.4 Βιοσυσσώρευση της BPA

Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος θα κατέτασσε την BPA στις χημικές ενώσεις που δεν εμφανίζουν ενδιαφέρον όσον αφορά την βιοσυσσώρευση αφού οι πειραματικές ή υπολογισμένες βάση μοντέλων τιμές των συντελεστών βιοσυγκέντρωσης είναι χαμηλότερες από 1000 (EPA, 1995). Η τιμή αυτή αποτελεί κριτήριο κατάταξης των ενώσεων σε αυτές που παρουσιάζουν ενδιαφέρον ή όχι ως προς την βιοσυσσώρευση. Επιπλέον σύμφωνα με τον Gillete (1983), χημικές ενώσεις με συντελεστή βιοσυγκέντρωσης μικρότερο από 100 έχουν μικρή πιθανότητα να βιοσυσσωρευθούν. Ο Kawasaki (1980) ανέφερε τιμές συντελεστή βιοσυγκέντρωσης για την BPA μικρότερες από 100. Τιμές που υπολογίστηκαν με βάση την τιμή  $K_{ow}$  ή τη διαλυτότητα κυμαίνονται από 42 έως 196. Σε αυτές τις περιπτώσεις ωστόσο δεν λήφθηκαν υπόψη μεταβολικές διεργασίες (Staples et al., 1998).

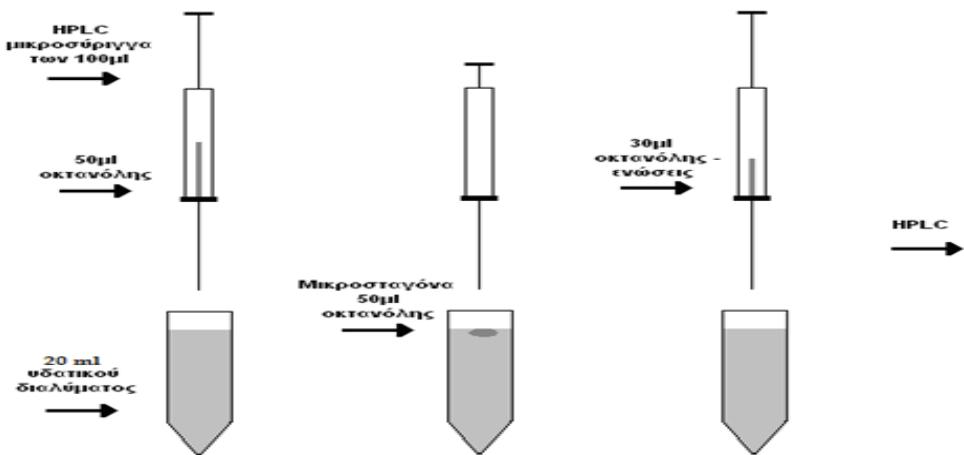
## 3.5 Ποσοτικός προσδιορισμός της BPA

### 3.5.1 Τεχνικές μικροεκχύλισης

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της BPA, απαραίτητη πριν την εφαρμογή της κατάλληλης μεθόδου κρίνεται η προετοιμασία του δείγματος. Οι τεχνικές μικροεκχύλισης μπορούν να θεωρηθούν ως μη διεξοδικές μέθοδοι προετοιμασίας του δείγματος, οι οποίες βασίζονται στη χρήση ενός πολύ μικρού όγκου από το εκχυλιστικό μέσο, συγκρινόμενες ως προς τον όγκο του δείγματος. Χαρακτηρίζονται δε από τη βαρυσήμαντη συμβολή τους στην βελτίωση της απόδοσης ως προς την προετοιμασία του δείγματος, υιοθετώντας μια απλή και χρονικός αποδοτική προσέγγιση. Έχουν προταθεί σύμφωνα με την βιβλιογραφία διάφορες τεχνικές μικροεκχύλισης, μία από τις οποίες αποτελεί η μικροεκχύλιση ελεύθερης σταγόνας (FDME-Free Drop MicroExtraction).

### 3.5.2 Μικροεκχύλιση ελεύθερης σταγόνας (FDME)

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή η ουσία εκχυλίζεται από την υδατική φάση κατευθείαν μέσα στην οργανική φάση. Με την FDME (Εικόνα 3.5.1) μία μικροσταγόνα ενός οργανικού διαλύτη μένει ελεύθερη σε ορισμένο όγκο υδατικού διαλύματος που περιέχει την κύρια ένωση (BPA) και ο οποίος περιέχεται σε ένα φιαλίδιο. Το κλειστό φιαλίδιο το οποίο περιέχει τις δύο φάσεις και την ένωση που μελετάται αναδεύεται με την βοήθεια συσκευής Vortex οδηγώντας στην διάσπαση της οργανικής σταγόνας σε μικροσταγόνες, παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο ταχύτερες κινητικές εκχύλισης της κύριας ένωσης. Στη συνέχεια το μίγμα φυγοκεντρείται για τον διαχωρισμό των δύο φάσεων και τον επανασχηματισμό της οργανικής σταγόνας. Με την βοήθεια μιας μικροσύριγγας η οργανική φάση απομακρύνεται από το υδατικό διάλυμα και εισάγεται σε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Η διαδικασία αναπαρίσταται σχηματικά στην ακόλουθη εικόνα (Εικόνα 3.5.2.1).



Εικόνα 3.5.2.1: Διαδικασία μικροεκχύλισης ελεύθερης σταγόνας

### 3.6 Μέθοδος προσδιορισμού της BPA

Οι μέθοδοι μικροεκχύλισης συνδυάζονται και με μία μέθοδο διαχωρισμού του μίγματος που προκύπτει προκειμένου τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό της κύριας ένωσης. Μία από τις μεθόδους που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό της δισφαινόλης-Α είναι αυτή της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC).

#### 3.6.1 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αποτελεί μία από τις πλέον αξιόπιστες μεθόδους ανάλυσης, με ευρύτατη εφαρμογή στην ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων. Στην εικόνα 3.6.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της HPLC.



Εικόνα 3.6.1: Διάταξη HPLC

Η διέλευση της κινητής φάσης από τη χρωματογραφική στήλη καλείται έκλουση. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σαν εκλουστικά πρέπει να απαερώνονται για την αποφυγή φυσαλίδων και ασταθούς πίεσης στο σύστημα ροής. Το τελευταίο τμήμα της διάταξης HPLC είναι ο ανιχνευτής, ο οποίος μετρά μία χαρακτηριστική ιδιότητα του διαχωριζόμενου συστατικού, όπως για παράδειγμα η απορρόφηση στο UV, ο φθορισμός, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ανάλογα με την συγκέντρωση δίνει το κατάλληλο σήμα. Στην περίπτωση της δισφαινόλης-Α η HPLC συνδυάζεται με ανιχνευτή φθορισμού (FLD-FLourescence Detector).

Ο ανιχνευτής συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την ολοκλήρωση του χρωματογραφήματος και τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών του μίγματος με την χρήση κατάλληλου λογισμικού.

## Κεφάλαιο4: Πιλοτικές μονάδες και πειραματική Διαδικασία

### 4.1 Περιγραφή μονάδων

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών πιλοτικές μονάδες προσομοίωσης εδάφους.

Στην πρώτη αξιοποιήθηκε η ήδη υπάρχουσα μονάδα - δεξαμενή που είχε κατασκευαστεί στα πλαίσια παρόμοιου πειράματος. Η συγκεκριμένη δεξαμενή διαστάσεων 1m x 1m x 1m μπορεί να διαχωριστεί σε τρία επίπεδα. Το πρώτο, που ξεκινά από τον πυθμένα της, περιέχει λεπτόκοκκο χαλίκι όγκου  $0,116 \text{ m}^3$  που καταλαμβάνει ύψος περίπου 10 cm καθώς και το σύστημα διανομής του νερού εισόδου (Εικόνα 1) . Το δεύτερο επίπεδο, που βρίσκεται ακριβώς πάνω από το πρώτο, περιέχει μεσαίου διαμετρήματος χαλίκι όγκου  $0,058 \text{ m}^3$ . Τα δύο αυτά απαραίτητα στρώματα βοηθούν στην ευκολότερη κατανομή του νερού εισόδου στο υπόλοιπο μέρος της δεξαμενής, που είναι το μεγαλύτερο και αντιπροσωπεύει την κορεσμένη ζώνη . Το τρίτο στρώμα συνεπώς φτάνει μέχρι την επιφάνεια της δεξαμενής και περιέχει όγκο εδάφους ίσο με  $0,98 \text{ m}^3$  καθώς και δύο φυτά του γένους *Juncus Acutus*. Λίγο πιο κάτω από την επιφάνεια του χώματος έχει τοποθετηθεί ένας σωλήνας που χρησιμοποιείται στην απορροή του λιμνάζοντος νερού στο εξωτερικό δοχείο χωρητικότητας 75 L. Η ανακυκλοφορία νερού μεταξύ του εξωτερικού δοχείου και της δεξαμενής γίνεται με την βοήθεια εγκατεστημένης περισταλτικής αντλίας με παροχή  $0,001 \text{ m}^3/\text{h}$ . Η μονάδα αυτή λειτουργεί σε συνθήκες περιβάλλοντος όλο το 24 ώρο και η προσθήκη της επιθυμητής ποσότητας BPA γίνεται στο εξωτερικό δοχείο. Το σύστημα άρδευσης φαίνεται στην Εικόνα 4.1.1, ενώ τα διάφορα μέρη της πιλοτικής μονάδας στην Εικόνα 4.1.2.



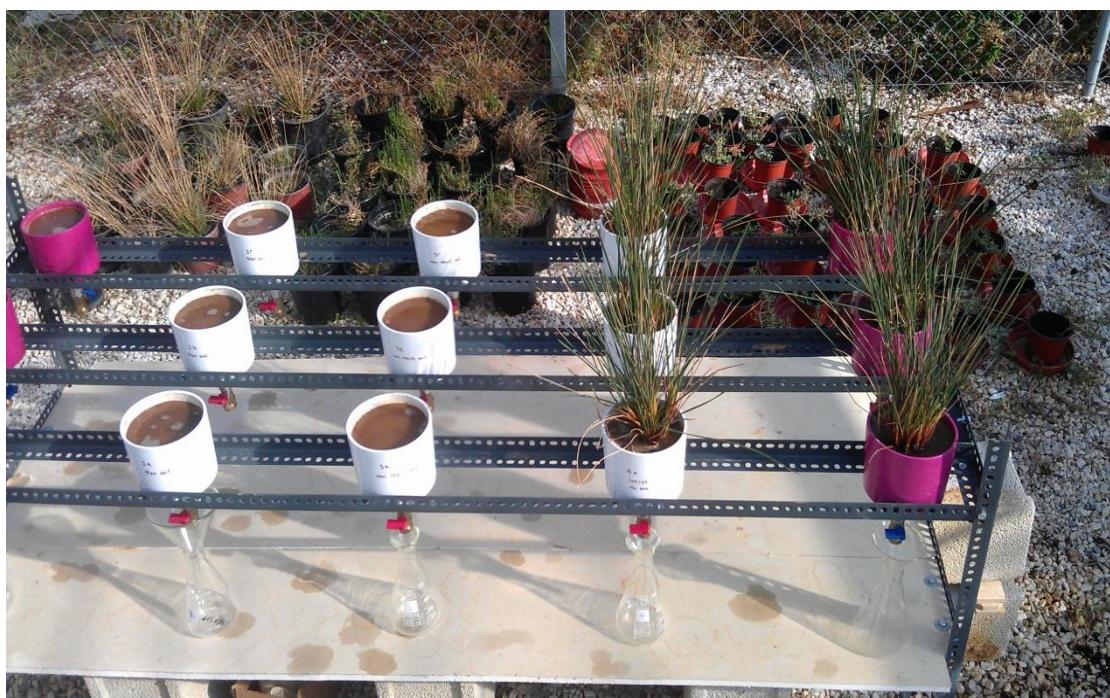
Εικόνα 4.1.1: Σύστημα άρδευσης στον πυθμένα της δεξαμενής



Εικόνα 4.1.2: Ολική όψη μεγάλης δεξαμενής

Η δεύτερη πιλοτική μονάδα που κατασκευάστηκε εξ' ολοκλήρου, περιλαμβάνει περισσότερα μεμονωμένα φυτά *JuncusAcutus* σε μικρότερες γλάστρες, οι οποίες ρυπαίνονται ξεχωριστά. Για την πειραματική αυτή διάταξη χρησιμοποιήθηκαν 6 κοινές γλάστρες με εσωτερική και εξωτερική μη διαβρωτική επικάλυψη και 3 φυτά *JuncusAcutus* με κατάλληλο μέγεθος. Από τις 6 γλάστρες οι 3 φυτεύτηκαν ενώ οι υπόλοιπες περιείχαν μόνο χώμα. Οι γλάστρες τροποποιήθηκαν έτσι ώστε να γίνεται εύκολα η λήψη του δείγματος νερού προς ανάλυση.

Συγκεκριμένα κάθε γλάστρα τρυπήθηκε στο κάτω μέρος της, όπου και τοποθετήθηκε υδατοστεγής χειροκίνητη βάνα. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν περίπου 420 γραμμάρια λεπτό χαλίκι, έτσι ώστε να μην συμπαρασύρεται το χώμα με το νερό. Τέλος, η γλάστρα ολοκληρώνεται με την τοποθέτηση του φυτού καθώς και με περίπου 1200 γραμμάρια μείγματος 70%-30% χώματος και άμμου αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες τρείς γλάστρες δεν περιέχουν φυτά και θα χρησιμοποιηθούν για επιπρόσθετες αναλύσεις δειγμάτων. Η συνολική εγκατάσταση φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία (Εικόνα 4.1.3), ενώ στην Εικόνα 4.1.4 απεικονίζεται ο τρόπος δειγματοληψίας. Σημειώνεται ότι οι επιπλέον γλάστρες που εμφανίζονται χρησιμοποιήθηκαν για διαφορετική μελέτη.



Εικόνα 4.1.3. Συνολική όψη εγκατάστασης



Εικόνα 4.1.4: Αναπαράσταση μεθόδου δειγματοληψίας

## 4.2 Γεολογικά χαρακτηριστικά εδάφους

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αλλά και για την επεξεργασία των μετρήσεων κρίθηκε απαραίτητος ο γεωλογικός χαρακτηρισμός του χώματος που θα εμποτιζόταν με την οργανική ουσία.

Για το λόγο αυτό δείγμα από το χώμα της εγκατάστασης στάλθηκε στο Μεσογειακό Αγρονομικό Ινστιτούτο Χανίων (Μ.Α.Ι.Χ.) για την ανάλυση του. Από την ξηρή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε προκύπτει ότι το δείγμα είναι αμμώδες κατά ένα μεγάλο ποσοστό, ενώ μετρήθηκαν και κάποια μικρά ποσοστά ιλύος και αργίλου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4.2.1, όπου φαίνονται τα ποσοστά που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Κλάσμα εδάφους	Ποσοστό %
Άμμος	88,56
Ιλύς	6
Άργιλος	5,44

Πίνακας 4.2.1 Διαβάθμιση εδάφους

Για το δείγμα μετρήθηκαν και άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες του όπως το pH το οποίο προέκυψε 8,68 καθιστώντας το χώμα βασικό. Άλλα αποτελέσματα για το δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.2 που ακολουθεί.

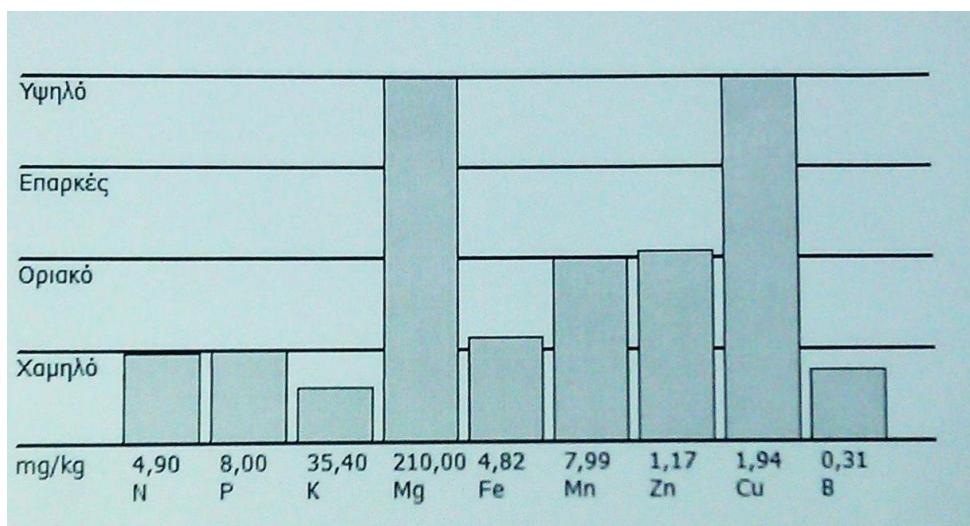
Παράμετρος	Αποτέλεσμα
Οργανική Ουσία (%)	0,5
Ολικό CaCO <sub>3</sub> (%)	18,1
Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (me/100g)	4,49

Πίνακας 4.2.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες δείγματος

Τέλος το δείγμα αναλύθηκε και ως προς την περιεκτικότητα του σε αφομοιώσιμες μορφές θρεπτικών και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 4.2.3 παρακάτω και διαγραμματικά στην εικόνα 4.2.4.

Παράμετρος	Αποτέλεσμα	Παράμετρος	Αποτέλεσμα
NO <sub>3</sub> -N (mg/kg)	4,9	Mn (mg/kg)	7,99
P (mg/kg)	8	Zn (mg/kg)	1,17
K (mg/kg)	34,4	Cu (mg/kg)	1,94
Mg (mg/kg)	210	B (mg/kg)	0,31
Fe (mg/kg)	4,82		

Πίνακας 4.2.3: Περιεκτικότητα δείγματος σε θρεπτικά συστατικά



Εικόνα 4.2.4: Περιεκτικότητα (mg/kg) του δείγματος σε θρεπτικά συστατικά

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 4.2.4 αλλά και των μετρήσεων του πίνακα 4.2.3, οι συγκεντρώσεις του αζώτου, φωσφόρου, καλίου και βορίου χαρακτηρίζονται ως χαμηλές, ο σίδηρος και το μαγγάνιο έχουν οριακές τιμές, ο ψευδάργυρος είναι επαρκής, ενώ το μαγνήσιο και ο χαλκός λαμβάνουν υψηλές τιμές για το δείγμα που αναλύθηκε.

### 4.3 Σχεδιασμός πειραμάτων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών πειραματικές διατάξεις με σκοπό τον προσδιορισμό της ενίσχυσης του ρυθμού αποδόμησης που μπορεί να προκαλέσουν τα φυτά Juncus στην δισφαινόλη A. Το πρώτο πείραμα, που αφορά την μεγάλη δεξαμενή, έχει ως σκοπό να μας δώσει μια πιο ολοκληρωμένη άποψη για το πώς τα φυτά αυτά δρουν υπό συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς την συχνή παρεμβολή μας. Στην δεύτερη περίπτωση οι συνθήκες ήταν ελεγχόμενες και περιλάμβαναν συχνή επίβλεψη και μεγαλύτερη ακρίβεια ως προς την δειγματοληψία. Με το πείραμα σε μικροκλίμακα μπορούμε να εξάγουμε πιο ακριβή αποτελέσματα εφόσον η επαναληψιμότητα καθίσταται δυνατή και πιο εύκολη. Επιπλέον δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης του ρυθμού φυσικής αποδόμησης της BPA στις γλάστρες χωρίς φυτά με αυτές που περιείχαν τα φυτά Juncus, δηλαδή αν με την προσθήκη του φυτού όντως ενισχύεται η εξυγίανση του εδάφους.

Πιο συγκεκριμένα, στο πείραμα της μεγάλης εγκατάστασης πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικοί κύκλοι διάρκειας 20 και 10 ημερών αντίστοιχα, που περιελάμβαναν την αρχική ρύπανση της δεξαμενής με 160,19 mg δισφαινόλης A, συνεχής λειτουργία της αντλίας διανομής νερού και καθημερινή λήψη δείγματος νερού από τον σωλήνα υπερχείλισης.

Όσον αφορά τα πειράματα μικροκλίμακας, πραγματοποιήθηκαν επίσης δύο πειραματικοί «μικρόκυκλοι» διάρκειας 3 ημερών. Στην αρχή του πρώτου κύκλου οι γλάστρες χωρίς φυτό όσο και αυτές με φυτό ρυπαίνονται με 150 μg δισφαινόλης A ενώ στον δεύτερο κύκλο η προστιθέμενη δόση αυξήθηκε στα 300 μg. Η προσθήκη νερού στις γλάστρες ήταν καθημερινή και συγκεκριμένη με έντονη προσοχή στην όσο τον δυνατόν περισσότερη ακρίβεια στην λήψη δειγμάτων που ήταν επίσης καθημερινή.

## 4.4 Δειγματοληψίες

### 4.4.1 Μεγάλη Δεξαμενή

Η διαδικασία δειγματοληψίας σε κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε ήταν σχετικά απλή. Στην περίπτωση της μεγάλης δεξαμενής (Εικόνα 4.1.2) καθημερινώς λαμβανόταν σε ογκομετρικό δοχείο κατά μέσο όρο 50 ml δείγματος νερού από την υπερχείλιση της δεξαμενής. Σε κάθε δοχείο αναγραφόταν ο αριθμός του και στην συνέχεια φυλασσόταν στο ψυγείο είτε πήγαινε απευθείας για ανάλυση. Όπως είναι φυσικό το δείγμα προκειμένου να μπορεί να αναλυθεί διηθούταν με αντλία κενού και χρήση φίλτρου με διάμετρο πόρων 5 μμ έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν αιωρούμενα στερεά.

### 4.4.2 Γλάστρες

Το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στις μικρές γλάστρες (Εικόνα 4.1.3) περιλάμβανε δύο πειραματικούς κύκλους όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Η διαδικασία δειγματοληψίας αποτελείται από τα εξής στάδια:

Α) Ρύπανση όλων των γλαστρών ( 1<sup>ος</sup> Κύκλος -150 μg BPA, 2<sup>ος</sup> Κύκλος -300 μg BPA)

Β) Καθημερινό πότισμα, η ποσότητα νερού για κάθε γλάστρα παρουσιάζεται στον πίνακα 2.4.2

Γ) Λήψη όλης της ποσότητας νερού από την βάνα άντλησης στο κάτω μέρος των γλαστρών δύο ώρες μετά το πότισμα . Οι ποσότητες των δειγμάτων που λήφθηκαν φαίνονται στον πίνακα 4.4.2.1.

Δ) Αποθήκευση δειγμάτων στην κατάψυξη, σε περίπτωση που η άμεση ανάλυση τους δεν ήταν δυνατή.

#### Πίνακας 4.4.2.1: Όγκοι ποτίσματος και δειγμάτων

	Διεργασία	Ωρα	Όγκος Νερού (ml)					
			Χωρίς Φυτό			Με Φυτό		
			A	B	Γ	A	B	Γ
<b>1<sup>ος</sup> Κύκλος (150 μg BPA)</b>	Πότισμα	10:20	150			200		
	Δειγματοληψία	12:20	85	72	100	72,5	82	95,5
	Πότισμα	10:20	150			150		
	Δειγματοληψία	12:20	99	99	99	117	122	111
	Πότισμα	10:30	100			150		
	Δειγματοληψία	12:30	61	61	61	56	82	72
<b>2<sup>ος</sup> Κύκλος (300 μg BPA)</b>	Πότισμα	10:00	100			150		
	Δειγματοληψία	12:00	40	40	40	47	66	41
	Πότισμα	10:00	200			300		
	Δειγματοληψία	12:00	100	100	100	49	81	50
	Πότισμα	11:00	200			200		
	Δειγματοληψία	13:00	160	160	160	119	119	124

Πίνακας 4.4.2.1 : Ποσότητες ποτίσματος και δειγματοληψίας

#### 4.5 Υλικά και μέθοδοι ανάλυσης

##### 4.5.1 Αντιδραστήρια

Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των δειγμάτων προς ανάλυση είναι τα παρακάτω:

- 1) Δισφαινόλη-Α (BPA) του οίκου Aldrich
- 2) 1-Οκτανόλη του οίκου Aldrich
- 3) Ακετονιτρίλιο του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας για Υγρή χρωματογραφία

Επιπλέον για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό (διεπιπλέον) από σύστημα καθαρισμού ύδατος EASYpureRF της Barnstead/Thermolyne.

##### 4.5.2. Όργανα και συσκευές

- 1) Φυάλινο φιαλίδιο των 22 mL με βιδωτό πώμα
- 2) Hamilton HPLC μικροσύριφφα των 100μL , μοντέλο 710 SNR

- 3) Σύστημα HPLC της Shimadzu
- 4) Αναδευτήρας τύπου Vortex της Heidolph
- 5) Φυγόκεντρος (Labofyge 400 Heraeus, Kendro Laboratory Products)
- 6) Αντλία κενού της Vacuubrand
- 7) Κωνική φιάλη διήθησης υπό κενό
- 8) Φίλτρα διήθησης με 5μm διάμετρο πόρων

#### 4.5.3 Μέθοδος FDME (Free Drop Microextraction)

Σύμφωνα με την μέθοδο μικροεκχύλισης ελεύθερης σταγόνας 50 μL οκτανόλης εισάγονται σε 20 mL υδατικού δείγματος (το οποίο έχει διηθηθεί σε φίλτρο 5μm) και τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια φυγόκεντρου. Το μείγμα αυτό στην συνέχεια σφραγίζεται με βιδωτό καπάκι καλυμμένο με αλουμινόχαρτο, αναδεύεται με την χρήση Vortex για 2 λεπτά στις 2500 στροφές και φυγοκεντρείται για 5 λεπτά με σκοπό τον διαχωρισμό των δύο φάσεων και την ανάκτηση 30 μL της οργανικής φάσης με την βοήθεια μικροσύριγγας. Τέλος η ανακτημένη ποσότητα εισάγεται στο σύστημα HPLC για ανάλυση.

#### 4.5.4. Αναλύσεις με HPLC

Για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση της δισφαινόλης-Α χρησιμοποιήθηκε το προαναφερθέν σύστημα HPLC (High Pressure Liquid Chromatographer), το οποίο περιλαμβάνει μία αντλία δύο διαλυτών και ενα ανιχνευτή φθορισμού (FLD-FLuorescence Detector). Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Nucleosil 100-5 C18 διαστάσεων 250mm x 4,5mm x 5mm της Macherey-Nagel). Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε μίγμα σε αναλογία 80:20 εκετονιτρίλιο:υπερκάθαρο νερό, με ισοκρατική ροή 1 mL/min. Ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 30 μL και ανίχνευση επιτεύχθηκε με ανιχνευτή φθορισμού RF-10A επίσης της Shimadzu. Η θερμοκρασία του φούρνου παρέμενε σταθερή στους 27 °C και ο συνολικός χρόνος κάθε ανάλυσης ήταν 15 λεπτά.

## Κεφάλαιο 5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων

### 5.1 Καμπύλη βαθμονόμησης

Για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίησης της BPA στα δείγματα που λήφθηκαν κρίνεται απαραίτητη η διαδικασία της βαθμονόμησης του μηχανήματος της HPLC. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είχαν εύρος από 0.5 ppb έως 5 ppb. Γνωρίζουμε ότι η ουσία είναι ανιχνεύσιμη στα 3,7 λεπτά της 15λεπτης ανάλυσης στον FLD με μήκος κύματος διέγερσης τα 277nm και εκπομπής τα 300 nm. Με τον τρόπο αυτό γίνεται δυνατή η δημιουργία μιας συνάρτησης μεταξύ του σήματος που δίνεται από τον ανιχνευτή φθορισμού και της συγκέντρωσης της BPA που αυτό αντιπροσωπεύει. Στον πίνακας 5.6.1.1, 5.6.1.2 και το διάγραμμα 5.6.1.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας.

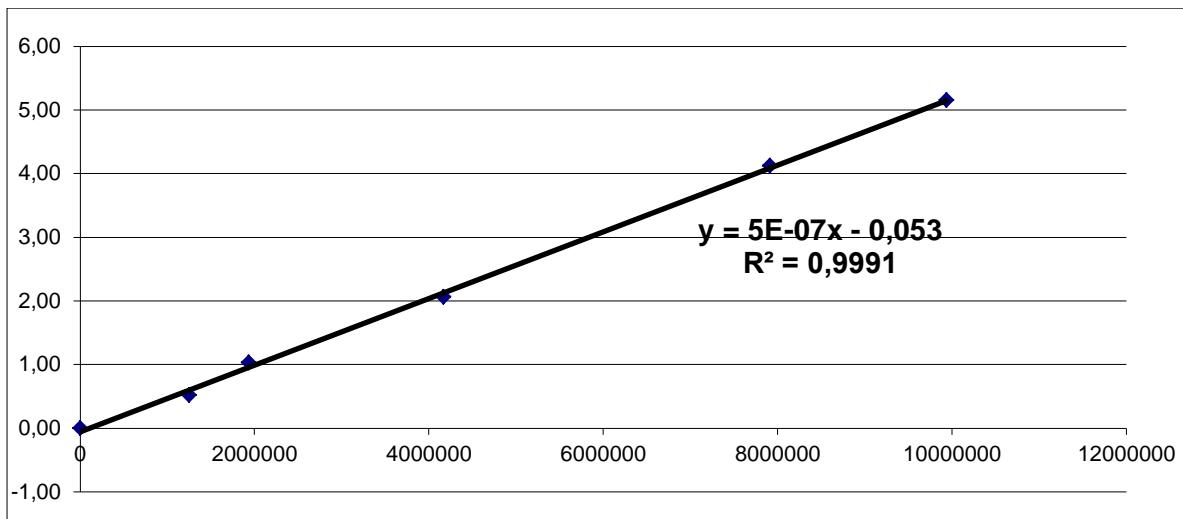
**Πίνακας 5.6.1.1: Εμβαδά συγκεντρώσεων βαθμονόμησης, η τυπική απόκλιση(St.Dev.) και η σχετική τυπική απόκλιση (RSD%)**

Concentration(ppb)	Area	Avg. Area	St. Deviation	RSD%
Blank	195,361			
0.5a	1,439,278	1,444,028	6,717.51	0.47
0.5b	1,448,778			
1.0a	2,105,904	2,134,316	40,179.93	1.88
1.0b	2,162,727			
2.0a	4,287,239	4362628	106616.15	2.44
2.0b	4,438,017			
4.0a	8,213,260	8111668	143,673.48	1.77
4.0b	8,010,075			
5.0a	9,666,107	10,134,424	662,300.25	6.54
5.0b	10,602,741			

Στη συνέχεια πολλαπλασιάζοντας τις χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις με συντελεστή σφάλματος το 1.03, που περιλαμβάνει το σφάλμα κατά τις αραιώσεις και τέλος χρησιμοποιώντας την διαφορά του μέσου εμβαδού από το εμβαδό του “κενού” δείγματος δημιουργείται ο πίνακας 5.6.1.2, ο οποίος χρησιμοποιείται για την εξαγωγή της ανάλογης συνάρτησης.

**Πίνακας 5.6.1.2: Τελικός πίνακας αυτιστοιχίας συγκέντρωσης-εμβαδού**

Concentration (ppb)	Area
0	0
0.52	1,248,667
1.03	1,938,955
2.06	4,167,267
4.12	7,916,307
5.15	9,939,063



Διάγραμμα 5.6.1.3: Σχέση συγκέντρωσης BPA- Εμβαδού

Η σχέση που συνδέει το εμβαδόν της περιοχής που εμφανίζεται στον ανιχνευτή φθορισμού και την συγκέντρωση της BPA είναι η παρακάτω.

$$C_{BPA(L)} = 5 \cdot 10^{-7} * \text{Area} - 0.053 \quad (5.6.1.4)$$

Όπου:  $C_{BPA(L)}$ : Η συγκέντρωση της BPA στην υγρή φάση.

Area: Το εμβδαδόν της περιοχής που εμφανίζεται η ουσία στον ανιχνευτή φθορισμού.

Παρατηρείται ότι ο συντελεστής συσχέτισης πραγματικών και εκτιμώμενων τιμών,  $R^2$ , πλησιάζει κατά πολύ την μονάδα, δηλαδή δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ μετρούμενων και εκτιμώμενων τιμών. Επομένως η εξίσωση 5.6.1.4 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της συγκέντρωσης της BPA στην υγρή φάση.

## 5.2 Αποτελέσματα δεξαμενής

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται στους πίνακες 5.6.2.1 και 5.6.2.2, τα αποτελέσματα από την ανάλυση των δειγμάτων της μεγάλης δεξαμενής κατά την διάρκεια των δύο πειραματικών κύκλων.

**Πίνακας 5.6.2.1 Αποτελέσματα 1<sup>ο</sup> πειραματικού κύκλου**

<i><b>Ημέρα</b></i>	<i><b>Εμβαδόν</b></i>
1	507,728
2	Not detected
3	172,740
4	151,931
5	110,344
6	3,096,190
7	2,627,899
8	3,125,289
9	5,675,560
10	3,013,737
11	4,543,560
12	1,803,178
13	2,682,174
14	78,036
15	105,284
16	0
17	119,700
18	105,003
19	0
20	148,447

**Πίνακας 5.6.2.2: Αποτελέσματα 2<sup>ο</sup> πειραματικού κύκλου**

<i><b>Ημέρα</b></i>	<i><b>Εμβαδόν</b></i>
1	320,214
2	1,010,648
3	1,790,023
4	4,879,647
5	10,132,133
6	3,743,531
7	3,451,226
8	2,289,495
9	1,856,000
10	4,594,698

### 5.3 Αποτελέσματα γλαστρών

Αντίστοιχα με την περίπτωση της μεγάλης δεξαμενής, παρουσιάζονται στους πίνακες 5.6.3.1 και 5.6.3.2 τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων στου δύο τριήμερους πειραματικούς κύκλους με τις γλάστρες.

Σημειώνεται: Με 1 συμβολίζονται οι γλάστρες χωρίς φυτά και με 5 οι γλάστρες με φυτά.

**Πίνακας 5.6.3.1: Αποτελέσματα 1<sup>ον</sup> πειραματικού κύκλου στις γλάστρες**

Γλάστρες	Εμβαδόν
<b>Day 1</b>	
1A	5,965,803
1B	6,526,214
1Γ	7,926,199
5A	5,622,210
5B	9,129,852
6Γ	6,609,377
<b>Day 2</b>	
1A	2,340,296
1B	3,423,209
1Γ	0
5A	1,462,529
5B	1,783,086
5Γ	1,404,815
<b>Day 3</b>	
1A	2,259,441
1B	
1Γ	4,512,380
5A	2,587,552
5B	2,383,160
5Γ	4,379,233

**Πίνακας 5.6.3.2 : Αποτελέσματα 2<sup>ον</sup> πειραματικού κύκλου στις γλάστρες**

Γλάστρες	Εμβαδόν
<b>Day 4</b>	
1A	1,820,570
1B	2,759,245
1Γ	1,957,694
5A	2,563,760

5B	1,625,663
5Γ	5,161,184
<b>Day 5</b>	
1A	3,182,611
1B	4,745,843
1Γ	4,810,664
5A	1,138,514
5B	1,254,432
5Γ	1,917,083
<b>Day 6</b>	
1A	2,885,792
1B	2,549,816
1Γ	1,788,125
5A	732,741
5B	1,960,203
5Γ	3,019,120

## **Κεφάλαιο 6: Ανάλυση και συζήτηση αποτελεσμάτων**

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε η παρουσίαση των αποτελεσμάτων για την BPA που προέκυψαν από τις αναλύσεις των δειγμάτων στον ανιχνευτή φθορισμού της HPLC. Σε αυτή την ενότητα θα γίνει επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της BPA στην υγρή φάση, της προσροφημένη BPA στο έδαφος και ο υπολογισμός του Ksd τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά. Τέλος θα γίνει ανασκόπηση και συζήτηση των αποτελεσμάτων.

### **6.1 Υπολογισμός της BPA στην υγρή φάση**

Σύμφωνα με την Εξίσωση 5.6.1.4 και τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας μπορούμε με απλή αντικατάσταση να υπολογίσουμε την συγκέντρωση της BPA στην ποσότητα του δείγματος που λήφθηκε σε κάθε περίπτωση. Συνεπώς έπειτα από υπολογισμούς τα αποτελέσματα παρατίθενται στους πίνακες 6.1.1. και 6.1.2 για την μεγάλη δεξαμενή, ενώ στους πίνακες 6.1.3 και 6.1.4 για τις γλάστρες.

Σημειώνεται ότι στα δείγματα έχουν γίνει περιστασιακά εμπειρικές αραιώσεις ούτως ώστε να μην ξεπεραστούν τα όρια ανίχνευσης του μηχανήματος χρωματογραφίας. Επομένως οι διορθωμένες συγκεντρώσεις με βάση την εκάστοτε αραίωση φαίνονται στην τελευταία στήλη.

**Πίνακας 6.1.1: Συγκεντρώσεις BPA στην υγρή φάση κατά τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο στη δεξαμενή**

Ημέρα	Εμβαδόν	Συγκέντρωση(ppb)	Αραίωση	Διορθ. Συγκ. (ppb)
1	507,728	0.20	1: 1	0.02
2	Not detected	-	1: 1	0.00
3	172,740	0.03	1: 2	0.07
4	151,931	0.02	1: 2	0.05
5	110,344	0.00	1: 2	0.00

6	3,096,190	1.50	1:	2	2.99
7	2,627,899	1.26	1:	2	2.52
8	3,125,289	1.51	1:	2	3.02
9	5,675,560	2.78	1:	2	5.57
10	3,013,737	1.45	1:	4	5.82
11	4,543,560	2.22	1:	2	4.44
12	1,803,178	0.85	1:	4	3.39
13	2,682,174	1.29	1:	2	2.58
14	78,036	0.01	1:	2	0.00
15	105,284	0.00	1:	2	0.00
16	0	0	1:	1	0.00
17	119,700	0.01	1:	1	0.01
18	105,003	0.00	1:	1	0.00
19	0	0	1:	1	0.00
20	148,447	0.02	1:	1	0.02

**Πίνακας 6.1.2 Συγκεντρώσεις ΒΡΑ στην υγρή φάση κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο στη δεξαμενή**

Ημέρα	Εμβαδόν	Συγκέντρωση(ppb)	Αραίωση	Διορθ. Συγκ. (ppb)
1	320214	0.11	1:	1
2	1010648	0.45	1:	1
3	1790023	0.84	1:	1
4	4879647	2.39	1:	1
5	10132133	5.01	1:	1
6	3743531	1.82	1:	4
7	3451226	1.67	1:	4
8	2289495	1.09	1:	4
9	1856000	0.875	1:	4
10	4594698	2.24	1:	1

**Πίνακας 6.1.3: Συγκέντρωση της ΒΡΑ στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια του 1<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου στις γλάστρες**

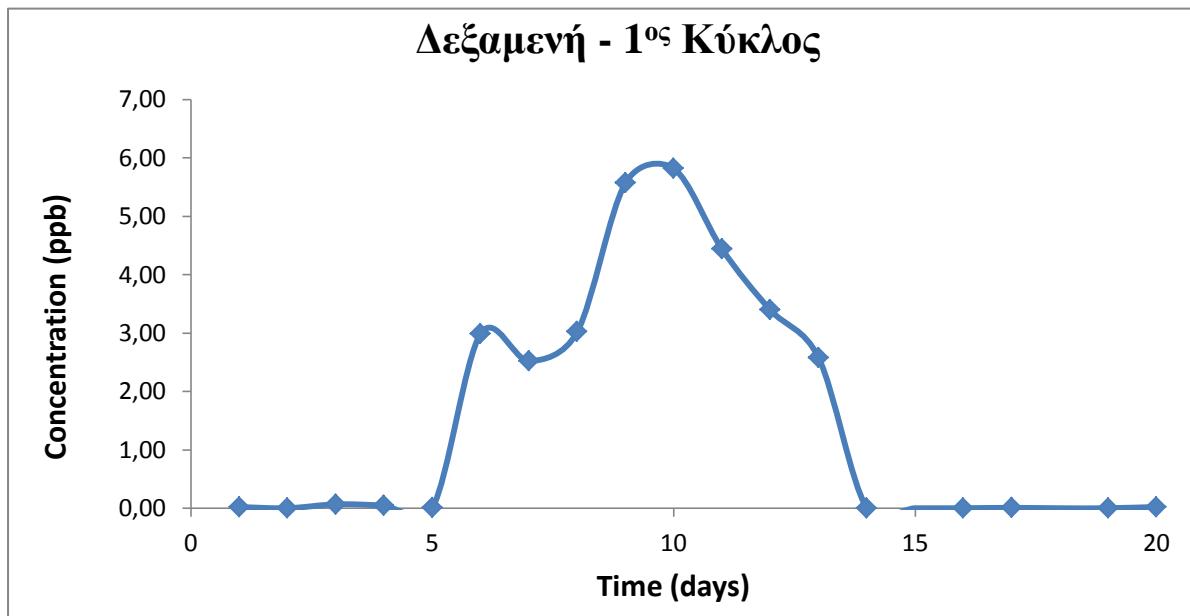
Γλάστρες	Εμβαδόν	Συγκέντρωση(ppb)	Αραίωση	Διορθ. Συγκ. (ppb)
<i>Day 1</i>				
1A	5,965,803	2.93	1:4	11.7
1B	6,526,214	3.21	1:4	12.8
1Γ	7,926,199	3.91	1:4	15.6
5A	5,622,210	2.76	1:8	22.1

5B	9,129,852	4.51	1:5	22.6
6Γ	6,609,377	3.25	1:20	65.0
<b>Day 2</b>				
1A	2,340,296	1.12	1:4	4.5
1B	3,423,209	1.66	1:4	6.6
1Γ	5,006,000	2.45	1:4	9.8
5A	1,462,529	0.68	1:5	3.4
5B	1,783,086	0.84	1:5	4.2
5Γ	1,404,815	0.65	1:10	6.5
<b>Day 3</b>				
1A	2,259,441	1.08	1:4	4.3
1B	2,706,000	1.3	1:4	5.2
1Γ	4,512,380	2.2	1:4	8.8
5A	2,587,552	1.24	1:2	2.5
5B	2,383,160	1.14	1:2	2.3
5Γ	4,379,233	2.14	1:2	4.3

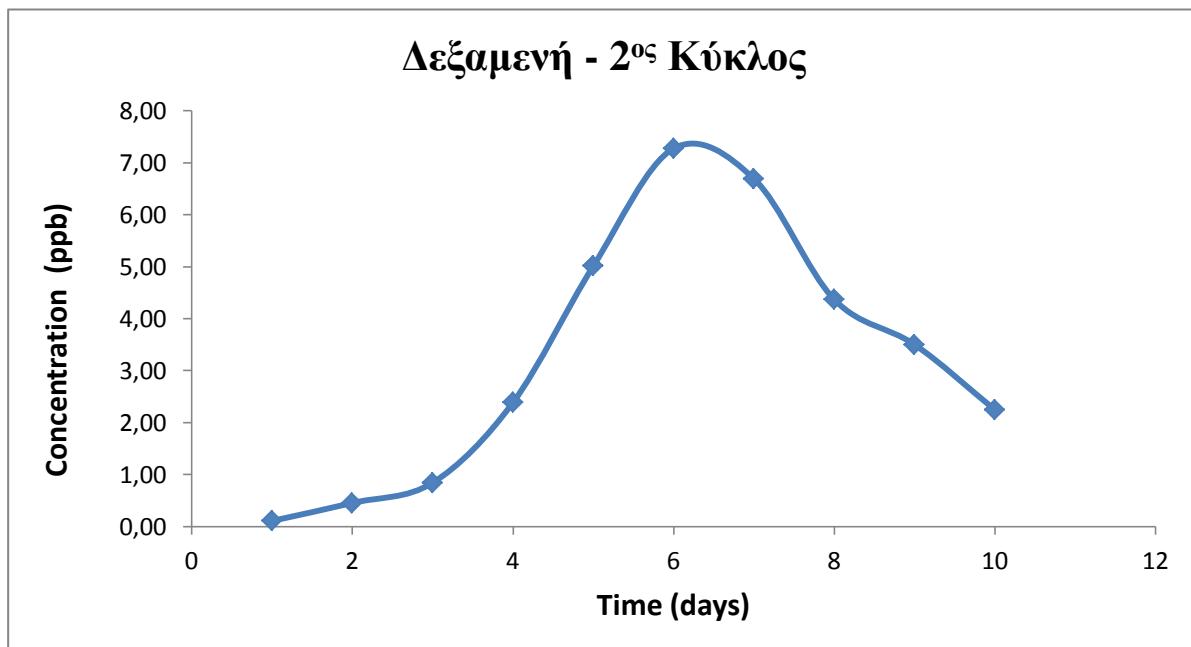
**Πίνακας 6.1.4: Συγκέντρωση της ΒΡΑ στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια του 2<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου στις γλάστρες**

Γλάστρες	Εμβαδόν	Συγκέντρωση(ppb)	Αραίωση	Διορθ. Συγκ. (ppb)
<b>Day 4</b>				
1A	1,720,570	0.81	1:20	16.1
1B	2,759,245	1.33	1:20	26.5
1Γ	1,957,694	0.93	1:20	18.5
5A	2,563,760	1.23	1:20	24.6
5B	1,625,663	0.76	1:20	15.2
5Γ	5,161,184	2.53	1:20	50.6
<b>Day 5</b>				
1A	3,182,611	1.54	1:10	15.4
1B	4,745,843	2.32	1:20	46.4
1Γ	4,810,664	2.35	1:8	18.8
5A	1,138,514	0.52	1:10	5.2
5B	1,254,432	0.57	1:10	5.7
5Γ	1,917,083	0.91	1:10	9.1
<b>Day 6</b>				
1A	2,885,792	1.39	1:8	11.1
1B	2,549,816	1.22	1:20	24.4
1Γ	1,788,125	0.84	1:8	6.7
5A	732,741	0.31	1:5	1.6
5B	1,960,203	0.93	1:5	4.6
5Γ	3,019,120	1.46	1:4	5.8

Διαγραμματικά η μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στα διαγράμματα 6.1.5 και 6.1.6 που αφορούν τη μεγάλη δεξαμενή.



Διάγραμμα 6.1.5.: Μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου για την δεξαμενή τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο.



Διάγραμμα 6.1.5.: Μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου για την δεξαμενή τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο.

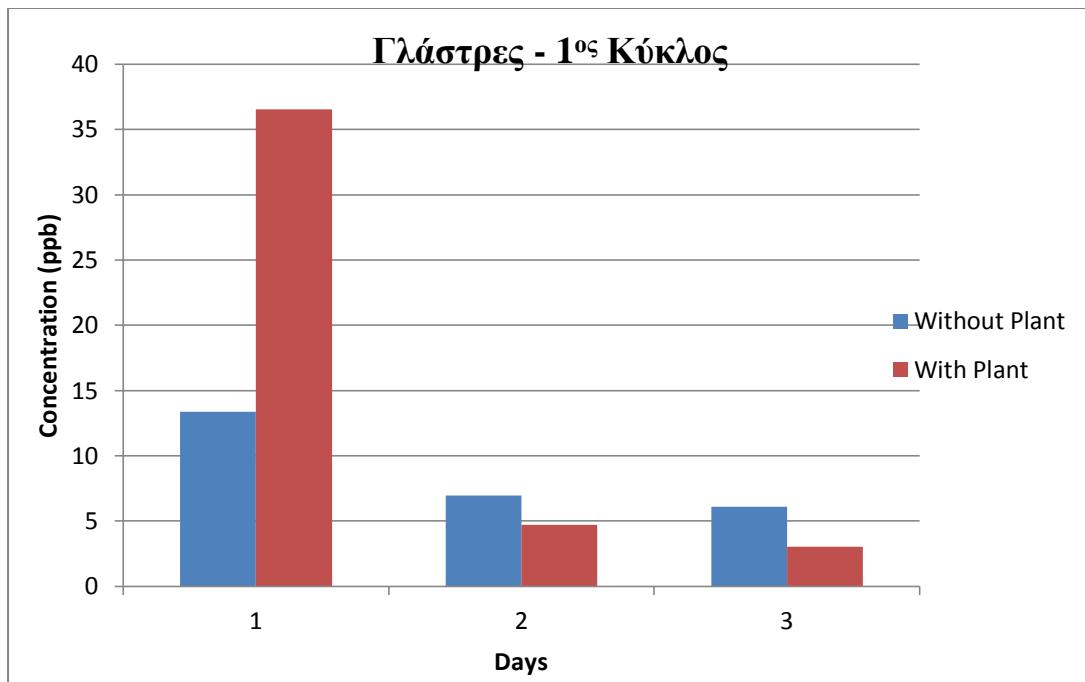
Στα διαγράμματα 6.1.4 και 6.1.5, που αφορούν την μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA στην υγρή φάση για τη διάταξη της δεξαμενής συναρτήσει του χρόνου, φαίνεται πως για διάστημα περίπου 4 με 5 ημερών η συγκέντρωση αυξάνεται συνεχώς, ενώ στη συνέχεια μειώνεται. Η ουσία εισάγεται από τον πυθμένα της δεξαμενής, ενώ η δειγματοληψία γίνεται από την επιφάνεια της. Για το λόγο αυτό εξηγείται και η αύξηση της με το πέρας των ημερών καθώς χρειάζεται χρόνος ώστε η ουσία να ανιχνευτεί στο στρώμα της επιφάνειας.

Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας BPA είναι ανάλογος της διαφοράς δυναμικού. Στην περίπτωση μας έχουμε τη διαφορά συγκέντρωσης BPA μεταξύ υγρού και στερεού (έδαφος). Όσο μεγαλύτερη η διαφορά αυτή τόσο υψηλότερος ο ρυθμός μεταφοράς της ένωσης από το υψηλό δυναμικό (νερό) στο χαμηλό (έδαφος).

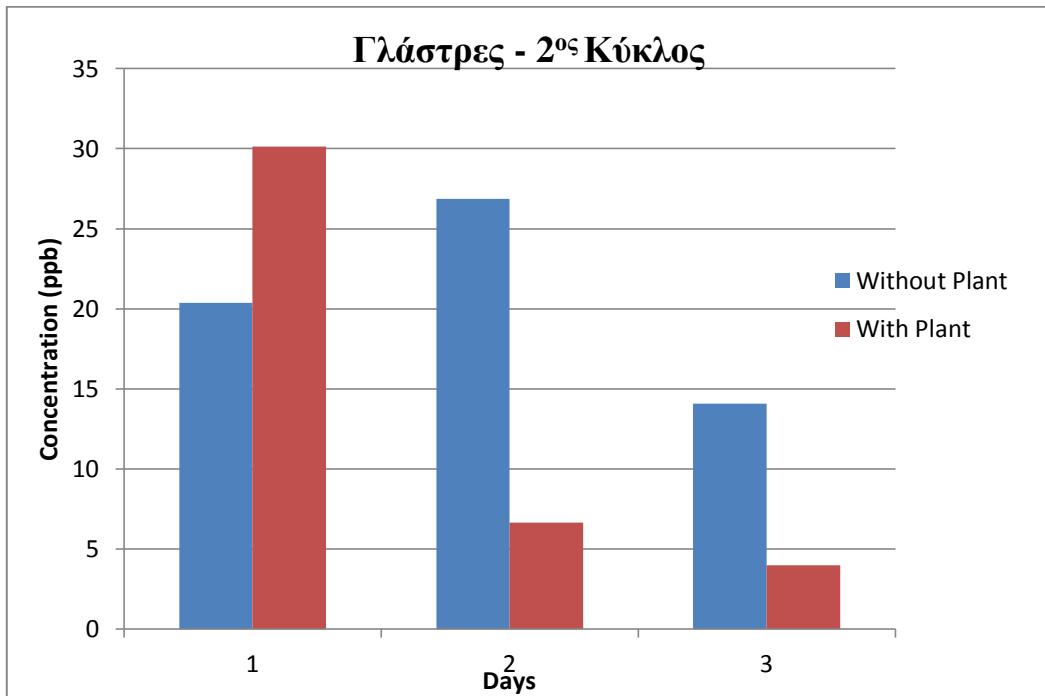
Όταν ξεκινάει η είσοδος της BPA στο σύστημα, το νερό έχει την μέγιστη συγκέντρωση ενώ το χώμα μηδενική, συνεπώς η μεταφορά-προσρόφηση από το νερό στο έδαφος είναι μέγιστη. Έτσι στην αρχή των μετρήσεων η συγκέντρωση της BPA είναι μηδενική ενώ μετά που η προσρόφηση αρχίζει να μειώνεται και να σταθεροποιείται, αρχίζει να αυξάνει και η συγκέντρωση της μετρούμενης BPA. Παράλληλα με την προσρόφηση συμβαίνει και αποδόμηση της, ο ρυθμός της οποίας όμως είναι μικρότερος με αποτέλεσμα η συγκέντρωση να αυξάνεται έως ότου φτάσει την μέγιστη τιμή της. Από το σημείο αυτό και έπειτα παρατηρείται η μείωση της συγκέντρωσης της λόγω ενεργοποίησης και υπερίσχυσης της αποδόμησης.

Η απομάκρυνση της BPA θεωρούμε ότι συμβαίνει κυρίως λόγο ριζοδιάσπασης δηλαδή λόγο παρουσίας μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας ή και πρόσληψης της μέσα στους ιστούς του φυτού.

Στη συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη τους μέσους όρους των συγκεντρώσεων για κάθε σειρά γλαστρών, κατασκευάζονται τα διαγράμματα 6.1.6 και 6.1.7 που αφορούν κάθε έναν πειραματικό κύκλο στις γλάστρες.



*Διάγραμμα 6.1.6.: Μεταβολή συγκέντρωσης BPA στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου για τις γλάστρες κατά τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο*



*Διάγραμμα 6.1.7.: Μεταβολή συγκέντρωσης BPA στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου για τις γλάστρες κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο*

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 6.1.6 και 6.1.7 φαίνεται πως η συγκέντρωση της ουσίας κατά τη διάρκεια και των 2 πειραματικών κύκλων και για τις δύο περιπτώσεις (παρουσία φυτού και μη) μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Στην περίπτωση παρουσίας του φυτού, η συγκέντρωση της BPA στο νερό είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση στις γλάστρες χωρίς φυτό. Αυτό γίνεται αντιληπτό και από τα δύο παραπάνω διαγράμματα για τη δεύτερη και τρίτη μέρα των πειραματικών κύκλων. Το ίδιο, δε συμβαίνει και για την πρώτη ημέρα των πειραμάτων, καθώς φαίνεται πως η συγκέντρωση της BPA στην περίπτωση παρουσίας των φυτών στη γλάστρα είναι αρκετά μεγαλύτερη. Τέλος, παρατηρείται στο διάγραμμα 6.1.7 για τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο πως η συγκέντρωση της BPA στις γλάστρες χωρίς φυτό αυξάνεται κατά τη δεύτερη μέρα γεγονός που αποδίδεται σε πειραματικό σφάλμα.

## 6.2 Πειραματικός υπολογισμός προσροφημένης BPA στο χώμα και συνολικής BPA

Στην ενότητα αυτή θα γίνει ο υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας BPA στο χώμα με βάση τη συγκέντρωση της στην υγρή φάση πράγμα. Για να γίνει αυτό απαραίτητη είναι η εκτίμηση του συντελεστή κατανομής  $K_{sd}$ , ο οποίος μπορεί να υπολογιστεί βάσει της ακόλουθης εξίσωσης (Εξίσωση 6.2.1).

$$K_{sd} = \frac{S}{C_L} \quad (6.2.1)$$

Όπου  $S$ : η συγκέντρωση της BPA στο χώμα ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )

$C_L$ : η συγκέντρωση της BPA στην υγρή φάση ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )

Το  $S$  μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από την εξίσωση 6.2.2 :

$$S = (Co - C) * V_L / M_{soil} \quad (6.2.2)$$

Όπου Co: η αρχική συγκέντρωση της BPA ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )

$V_L$ : ο συνολικός όγκος νερού (L)

$M_{soil}$ : η συνολική μάζα του εδάφους (Kg)

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να σημειωθεί ότι ο υπολογισμός του  $K_{sd}$  μπορεί να γίνει μόνο για την 1<sup>η</sup> ημέρα πειραμάτων καθώς γι' αυτή την μέρα είναι γνωστή η αρχική συγκέντρωση της δισφαινόλης A με την οποία ρυπάνθηκαν οι γλάστρες και η οποία όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως ήταν 150  $\mu\text{g}$ .

Για τον υπολογισμό του συντελεστή κατανομής  $K_{sd}$  χρειάζεται να είναι γνωστός ο συνολικός όγκος του νερού σε κάθε γλάστρα. Για το λόγο αυτό, μετρήθηκε έπειτα από δοκιμές ο όγκος τους νερού που μπορεί να κατακρατηθεί από το χώμα κάθε γλάστρας και αυτός προέκυψε 0,288 L νερό.

Τέλος, γνωρίζοντας και τους όγκους των υπό ανάλυση δειγμάτων μπορεί να υπολογιστεί ο συνολικός όγκος του νερού ( $V_w+V$ , (L)) σε κάθε γλάστρα.

Στον πίνακα 6.2.1 που ακολουθεί έχει γίνει ο υπολογισμός του  $K_{sd}$  κατά την 1<sup>η</sup> ημέρα των πειραμάτων και συνεπώς μέσω αυτού υπολογίζεται η μάζα της BPA στο χώμα (S) και η συνολική σε κάθε γλάστρα για τις υπόλοιπες ημέρες των πειραμάτων.

#### Πίνακας 6.2.1 : Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα

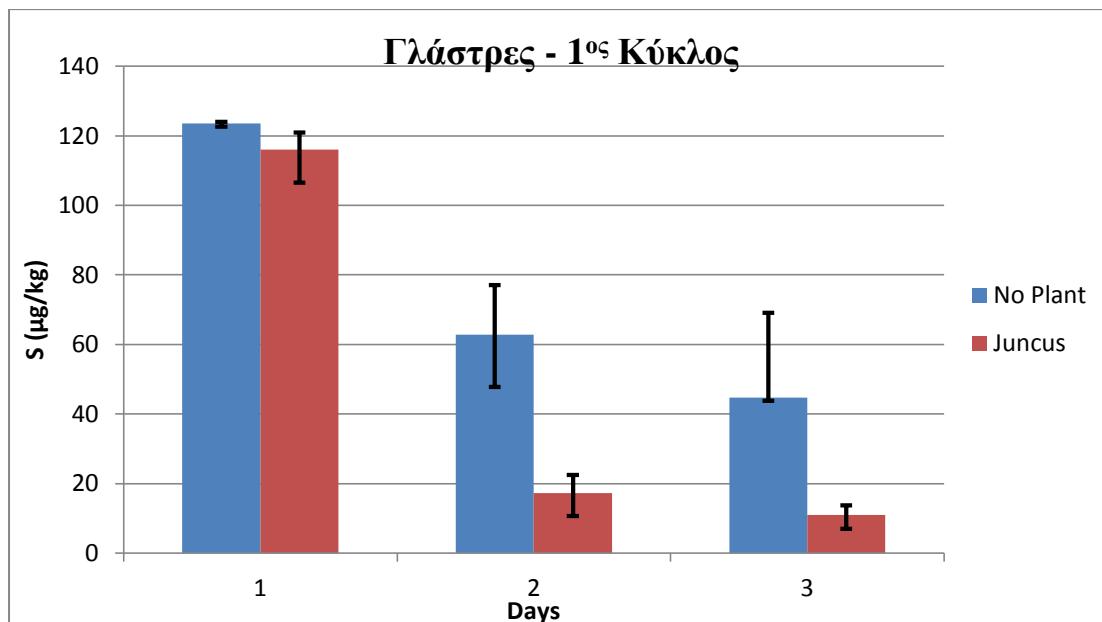
Day 1	Cl (ppb)	Volume (L)	Vw+V (L)	S ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )	Ksd (L/Kg)	Total Mass BPA ( $\mu\text{g}$ )
Q1A	11,7	0,085	0,373	124,05	10,6	150
Q1B	12,8	0,072	0,36	123,84	9,68	150
Q1Γ	15,6	0,1	0,388	122,61	7,86	150
Q5A	22,1	0,0725	0,3605	120,98	5,47	150
Q5B	22,6	0,082	0,37	120,65	5,34	150
Q5Γ	65	0,0955	0,3835	106,54	1,64	150
Day 2	Conc. (ppb)	Volume (L)	Vw+V (L)	S ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )	Ksd (L/Kg)	Total Mass BPA ( $\mu\text{g}$ )
Q1A	4,5	0,099	0,387	47,71	10,6	57,76
Q1B	6,6	0,099	0,387	63,86	9,68	77,52
Q1Γ	9,8	0,099	0,387	77,03	7,86	94,22

Q5A	3,4	0,117	0,405	18,61	5,47	23,23
Q5B	4,2	0,122	0,41	22,42	5,34	28,04
Q5Γ	6,5	0,111	0,399	10,65	1,64	15,10
Day 3	Conc. (ppb)	Volume (L)	Vw+V (L)	S (μg/Kg)	Ksd (L/Kg)	Total Mass BPA (μg)
Q1A	4,3	0,061	0,349	45,59	10,6	55,03
Q1B	5,2	0,061	0,349	50,31	9,68	60,88
Q1Γ	8,8	0,061	0,349	69,17	7,86	84,27
Q5A	2,5	0,056	0,344	13,69	5,47	16,93
Q5B	2,3	0,082	0,37	12,28	5,34	15,27
Q5Γ	4,3	0,072	0,36	7,05	1,64	9,82
Day 4	Conc. (ppb)	Volume (L)	Vw+V (L)	S (μg/Kg)	Ksd (L/Kg)	Total Mass BPA (μg)
Q1A	16,1	0,04	0,328	170,7	10,6	355,03
Q1B	26,5	0,04	0,328	256,39*	9,68	360,88
Q1Γ	18,5	0,04	0,328	145,41	7,86	384,27
Q5A	24,5	0,047	0,335	134,12	5,47	316,93
Q5B	14	0,066	0,354	74,74	5,34	315,27
Q5Γ	50,6	0,041	0,329	82,93	1,64	309,82
Day 5	Conc. (ppb)	Volume (L)	Vw+V (L)	S (μg/Kg)	Ksd (L/Kg)	Total Mass BPA (μg)
Q1A	15,4	0,1	0,388	163,28	10,6	197,67
Q1B	46,4	0,1	0,388	448,93*	9,68	545,05*
Q1Γ	18,8	0,1	0,388	147,76	7,86	180,77
Q5A	5,2	0,049	0,337	28,47	5,47	35,17
Q5B	5,7	0,081	0,369	30,43	5,34	37,83
Q5Γ	9,1	0,05	0,338	14,91	1,64	20,59
Day 6	Conc. (ppb)	Volume (L)	Vw+V (L)	S (μg/Kg)	Ksd (L/Kg)	Mass BPA (μg)
Q1A	11,1	0,16	0,448	117,69	10,6	143,14
Q1B	24,4	0,16	0,448	236,08*	9,68	288,08*
Q1Γ	6,7	0,16	0,448	52,66	7,86	64,83
Q5A	1,6	0,119	0,407	8,76	5,47	10,93
Q5B	4,6	0,119	0,407	24,56	5,34	30,70
Q5Γ	5,8	0,124	0,412	9,51	1,64	13,55

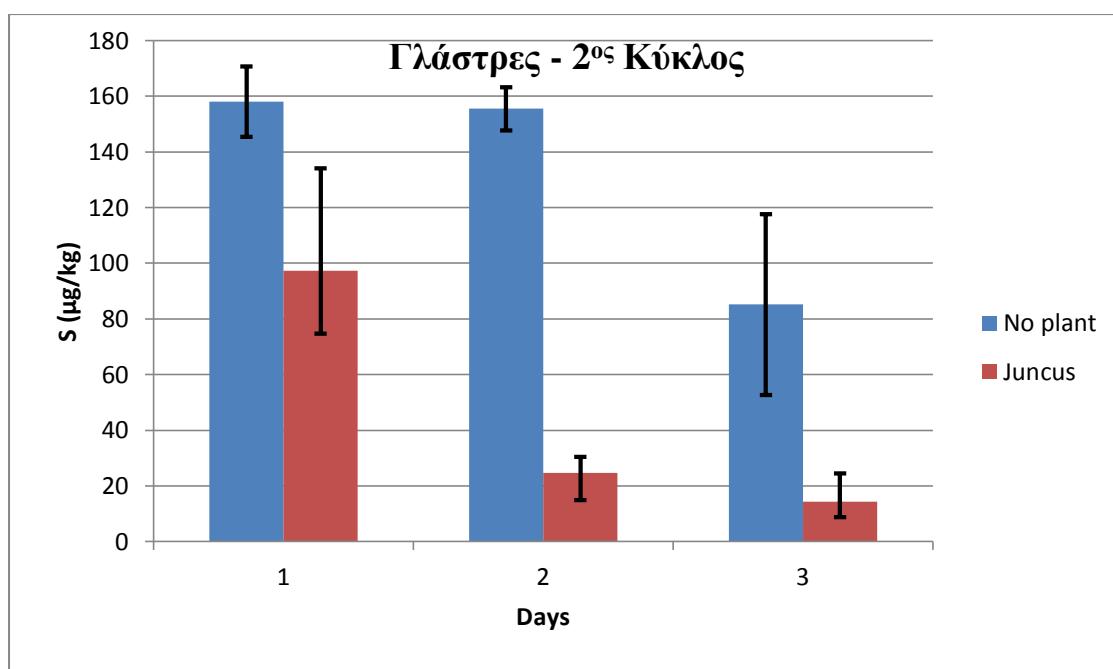
Σημείωση: Οι τιμές με \* είναι οι ακραίες

Έχοντας τα παραπάνω δεδομένα κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα 6.2.2, 6.2.3 που απεικονίζουν την χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA η οποία είναι προσροφημένη στο έδαφος, καθώς και τα διαγράμματα 3.2.4. και 6.2.5 που δείχνουν την μεταβολή της συνολικής μάζας της BPA (διαλυμένη και προσροφημένη) στην πάροδο του χρόνου.

Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι για την κατασκευή των διαγραμμάτων δεν λήφθηκαν υπόψη οι ακραίες τιμές στον πίνακα 6.2.1. Οι τιμές αυτές πιθανότατα οφείλονται σε σφάλμα της πειραματικής διαδικασίας.



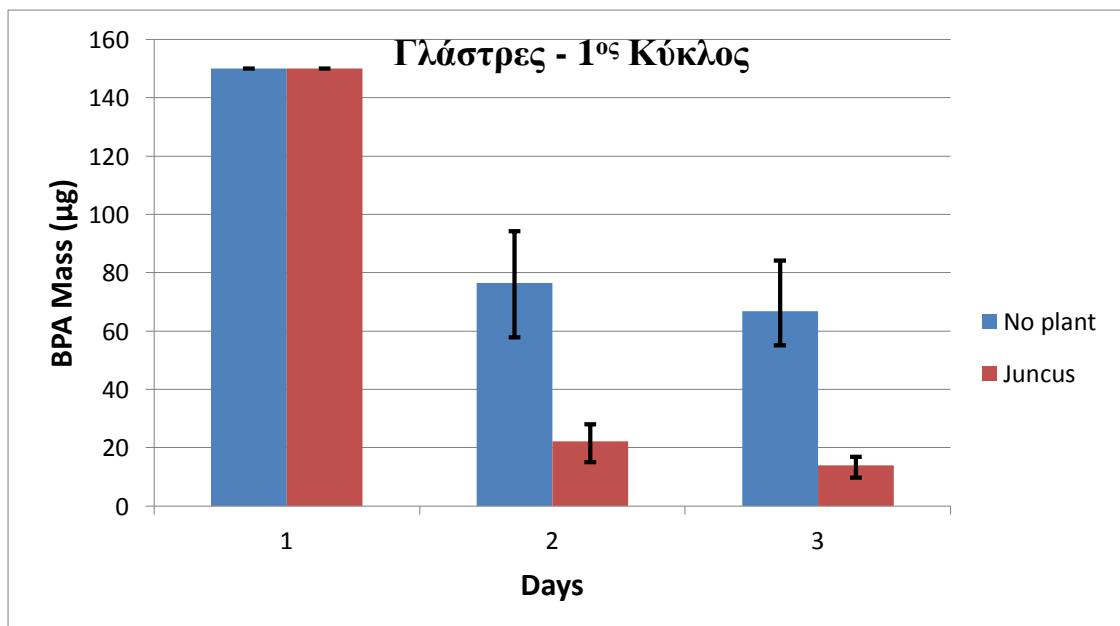
Διάγραμμα 6.2.2: Μεταβολή της προσροφημένης στο έδαφος BPA κατά τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο



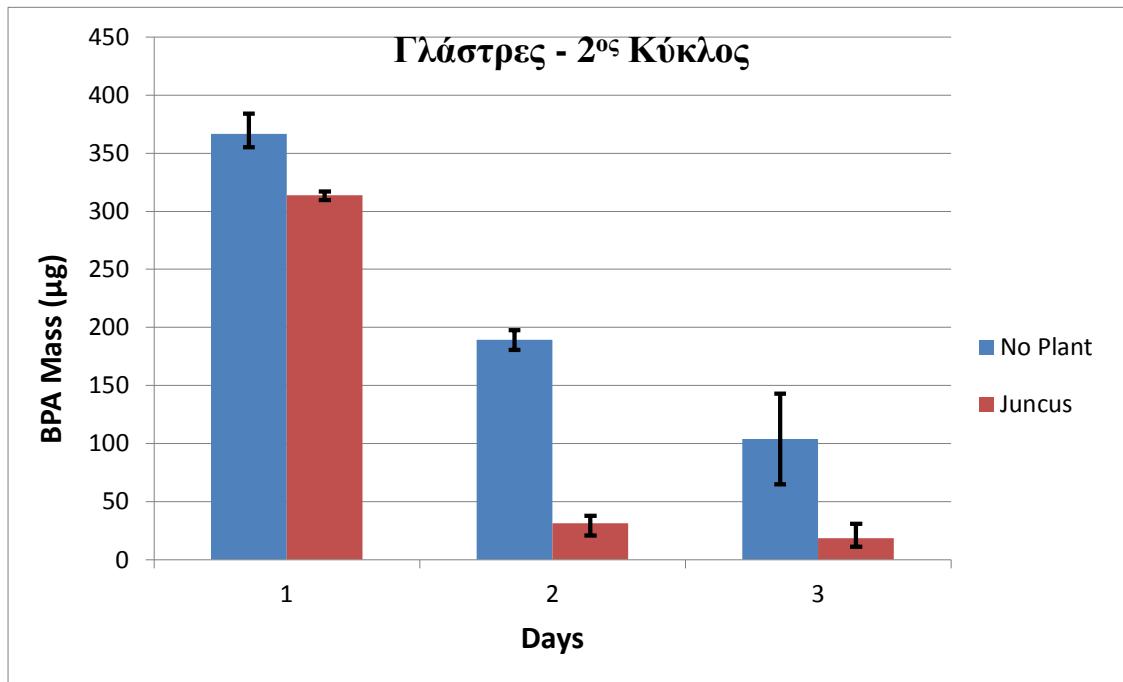
*Διάγραμμα 6.2.3: Μεταβολή της προσροφημένης στο έδαφος BPA κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο*

Όπως διαπιστώνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η συμβολή των φυτών στην αποκατάσταση του εδάφους παίζει σημαντικό ρόλο καθώς η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου στο έδαφος είναι σημαντική. Συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια του 1<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου το ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης της BPA στις γλάστρες χωρίς φυτά είναι 49% από την πρώτη έως τη δεύτερη μέρα, ενώ μεταξύ της δεύτερης και τρίτης μέρας η συγκέντρωση μειώνεται κατά 29%. Το συνολικό ποσοστό μείωσης για όλη τη διάρκεια του πειραματικού κύκλου στην περίπτωση των γλαστρών χωρίς φυτό είναι 63,8%. Στις φυτεμένες γλάστρες τα αποτελέσματα ήταν προφανώς πιο ικανοποιητικά. Από την πρώτη στη δεύτερη μέρα, η συγκέντρωση μειώθηκε κατά 85%, ενώ από τη δεύτερη στην τελευταία μέρα του 1<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου η συγκέντρωση μειώθηκε κατά 36%. Η συνολική μείωση της συγκέντρωσης BPA με τη βοήθεια των φυτών ήταν 90,5%. Φαίνεται επομένως και ποσοτικά η συμβολή των φυτών στην εξυγίανση του ρυπασμένου χώματος.

Κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο όπως είναι γνωστό η συγκέντρωση με την οποία ρυπάνθηκε το χώμα ήταν διπλάσια από εκείνη του 1<sup>ου</sup> κύκλου. Βέβαια και σε αυτόν τον κύκλο διαπιστώθηκε ο σημαντικός ρόλος των φυτών με τη βοήθεια των οποίων επιτεύχθηκε συνολική μείωση της τάξης του 85%, ενώ χωρίς φύτευση η συνολική μείωση υπολογίστηκε 46%. Από τα αποτελέσματα αυτά και συγκρίνοντας τα με τα αντίστοιχα του 1<sup>ου</sup> κύκλου συμπεραίνεται πως σημαντικό ρόλο για την αποκατάσταση του εδάφους παίζει η συγκέντρωση του ρύπου, καθώς αυξάνοντας την και το έδαφος από μόνο του αλλά και το έδαφος με φυτά δεν μπορούν να τη διαχειριστούν το ίδιο ικανοποιητικά.



Διάγραμμα 6.2.4: Μεταβολή συνολικής μάζας BPA κατά τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο



Διάγραμμα 6.2.5: Μεταβολή συνολικής μάζας BPA κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο

Εξετάζοντας τα διαγράμματα 6.2.4 και 6.2.5 γίνεται εύκολα αντιληπτό πως η συνολική μάζα της BPA κατά τη διάρκεια και των 2 πειραματικών κύκλων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Σημαντικότερη και ταχύτερη μείωση παρατηρείται στις γλάστρες με φυτό, όπου η διάσπαση του ρύπου ενισχύεται με την παρουσία των φυτών, τα οποία εξαιτίας των διαφόρων μηχανισμών λειτουργίας και ανάπτυξης τους αποικοδομούν την οργανική ένωση.

Πιο συγκεκριμένα κατά την διάρκεια του 1<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου όπου γίνεται ρύπανση των γλαστρών με 150 µg BPA από την 1<sup>η</sup> μέχρι τη 2<sup>η</sup> ημέρα η ποσότητα της συνολικής BPA στις γλάστρες χωρίς φυτό έχει μειωθεί κατά 49% ενώ σε αυτές όπου υπάρχει φυτό η μείωση αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη φτάνοντας το 86%. Αντίστοιχα στον δεύτερο πειραματικό κύκλο όπου έγινε ρύπανση με διπλάσια ποσότητα δισφαινόλης A δηλαδή 300 µg την 1<sup>η</sup> με 2<sup>η</sup> ημέρα οι γλάστρες χωρίς φυτό παρουσιάζουν 48% μείωση ενώ σ' αυτές με φυτό η μείωση είναι της τάξης του 90%.

Τελικά, χωρίς την παρουσία φυτών στις γλάστρες επιτεύχθηκε συνολική μείωση της μάζας της BPA 55% για τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο και 72% για τον

δεύτερο πειραματικό κύκλο, ενώ με την παρουσία των φυτών τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικότερα καθώς η μείωση ήταν αντίστοιχα για τους 2 πειραματικούς κύκλους 91% και 94%.

### **6.3 Θεωρητικός υπολογισμός προσροφημένης BPA στο χώμα και συνολικής BPA**

Στην προηγούμενη ενότητα παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω του υπολογισμού της τιμής του συντελεστή κατανομής  $K_{sd}$  για κάθε γλάστρα με βάση την συγκέντρωση της στην υγρή και στερεή φάση.

Σε αυτή την περίπτωση θα γίνει υπολογισμός της συγκέντρωσης της BPA στο χώμα με βάση εμπειρικής σχέσης για τον συντελεστή κατανομής  $K_{sd}$  και συνεπώς στην συνέχεια ο υπολογισμός της συνολικής BPA στις γλάστρες με βάση αυτόν.

Ο υπολογισμός του  $K_{sd}$  γίνεται με χρήση της εξίσωσης:

$$K_{sd} = 6.3 * 10^{-7} f_{oc} K_{ow} \quad (6.3.1)$$

Όπου:  $f_{oc}$  : Το ποσοστό οργανικού άνθρακα στο χώμα

$K_{ow}$ : Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού της BPA

Συνεπώς για  $f_{oc}=0,5\% = 0,005$  και  $K_{ow}=2089$  προκύπτει ότι :

$$\mathbf{K_{sd}= 6.58 \text{ L/Kg}}$$

Επομένως με βάση την θεωρητική αυτή τιμή του  $K_{sd}$  κατασκευάζεται ο παρακάτω πίνακας 6.3.2 όπου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές της συγκέντρωσης της BPA στο χώμα όπως και η συνολική της μάζα σε κάθε γλάστρα.

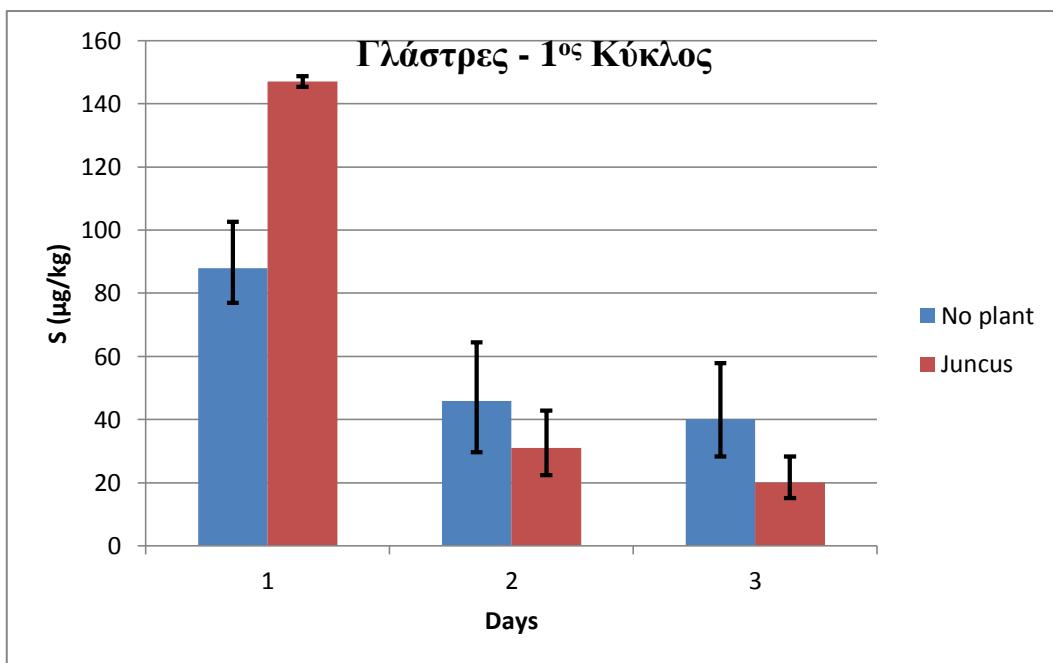
**Πίνακας 6.3.2: Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα με βάση το θεωρητικό υπολογισμό του  $K_{sd}$**

<b>Day 1</b>	<b>C<sub>l</sub> (ppb)</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Vw+V (L)</b>	<b>S (µg/Kg)</b>	<b>K<sub>sd</sub> (L/Kg)</b>	<b>Total Mass BPA (µg)</b>
Q1A	11,7	0,085	0,373	76,99	6,58	150
Q1B	12,8	0,072	0,36	84,22	6,58	150
Q1Γ	15,6	0,1	0,388	102,65	6,58	150
Q5A	22,1	0,0725	0,3605	145,43	6,58	150
Q5B	22,6	0,082	0,37	148,71	6,58	150
Q5Γ	65	0,0955	0,3835	427,70	6,58	150
<b>Day 2</b>	<b>C<sub>l</sub> (ppb)</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Vw+V (L)</b>	<b>S (µg/Kg)</b>	<b>K<sub>sd</sub> (L/Kg)</b>	<b>Total Mass BPA (µg)</b>
Q1A	4,5	0,099	0,387	29,61	6,58	36,50
Q1B	6,6	0,099	0,387	43,43	6,58	53,54
Q1Γ	9,8	0,099	0,387	64,48	6,58	79,50
Q5A	3,4	0,117	0,405	22,37	6,58	27,64
Q5B	4,2	0,122	0,41	27,64	6,58	34,17
Q5Γ	6,5	0,111	0,399	42,77	6,58	52,81
<b>Day 3</b>	<b>C<sub>l</sub> (ppb)</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Vw+V (L)</b>	<b>S (µg/Kg)</b>	<b>K<sub>sd</sub> (L/Kg)</b>	<b>Total Mass BPA (µg)</b>
Q1A	4,3	0,061	0,349	28,29	6,58	34,72
Q1B	5,2	0,061	0,349	34,22	6,58	41,98
Q1Γ	8,8	0,061	0,349	57,90	6,58	71,05
Q5A	2,5	0,056	0,344	16,45	6,58	20,17
Q5B	2,3	0,082	0,37	15,13	6,58	18,62
Q5Γ	4,3	0,072	0,36	28,29	6,58	34,77
<b>Day 4</b>	<b>C<sub>l</sub> (ppb)</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Vw+V (L)</b>	<b>S (µg/Kg)</b>	<b>K<sub>sd</sub> (L/Kg)</b>	<b>Total Mass BPA (µg)</b>
Q1A	16,1	0,04	0,328	105,94	6,58	334,72
Q1B	26,5	0,04	0,328	174,37	6,58	341,98
Q1Γ	18,5	0,04	0,328	121,73	6,58	371,05
Q5A	24,5	0,047	0,335	161,21	6,58	320,17
Q5B	14	0,066	0,354	92,12	6,58	318,62
Q5Γ	50,6	0,041	0,329	332,95	6,58	334,77
<b>Day 5</b>	<b>C<sub>l</sub> (ppb)</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Vw+V (L)</b>	<b>S (µg/Kg)</b>	<b>K<sub>sd</sub> (L/Kg)</b>	<b>Total Mass BPA (µg)</b>
Q1A	15,4	0,1	0,388	101,33	6,58	124,94
Q1B	46,4	0,1	0,388	305,31*	6,58	376,44*

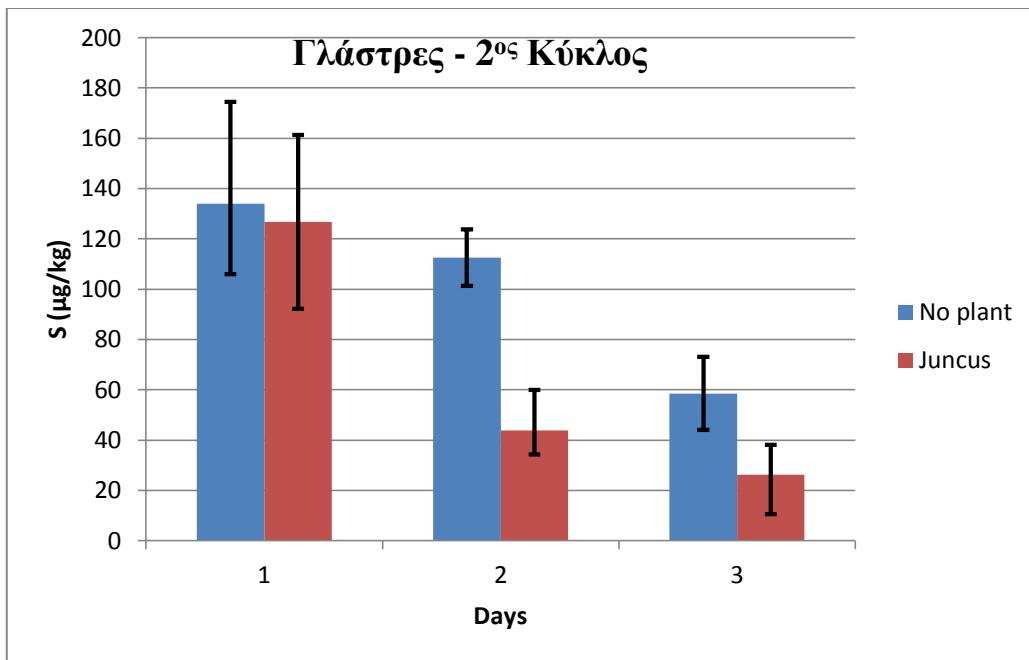
Q1Γ	18,8	0,1	0,388	123,70	6,58	152,52
Q5A	5,2	0,049	0,337	34,21	6,58	41,92
Q5B	5,7	0,081	0,369	37,51	6,58	46,14
Q5Γ	9,1	0,05	0,338	59,88	6,58	73,37
Day 6	C <sub>l</sub> (ppb)	Volume (L)	Vw+V (L)	S (μg/Kg)	K <sub>sd</sub> (L/Kg)	Total Mass BPA (μg)
Q1A	11,1	0,16	0,448	73,04	6,58	90,72
Q1B	24,4	0,16	0,448	160,55*	6,58	199,42*
Q1Γ	6,7	0,16	0,448	44,09	6,58	54,76
Q5A	1,6	0,119	0,407	10,53	6,58	13,01
Q5B	4,6	0,119	0,407	30,27	6,58	37,41
Q5Γ	5,8	0,124	0,412	38,16	6,58	47,19

Σημείωση: Οι τιμές με \* είναι οι ακραίες

Με βάση την θεωρητική τιμή του συντελεστή κατανομής, υπολογίστηκε η συγκέντρωση της BPA στο χώμα και τα διαγράμματα που απεικονίζουν την μεταβολή της σε σχέση με το χρόνο (Διαγράμματα 6.3.3, 6.3.4) παρατίθενται παρακάτω. Επίσης παρουσιάζονται σε διαγραμματα και η μεταβολή της συνολικής μάζας της BPA (Διαγράμματα 6.3.5, 6.3.6) για τη διάρκεια των 2 πειραματικών κύκλων.

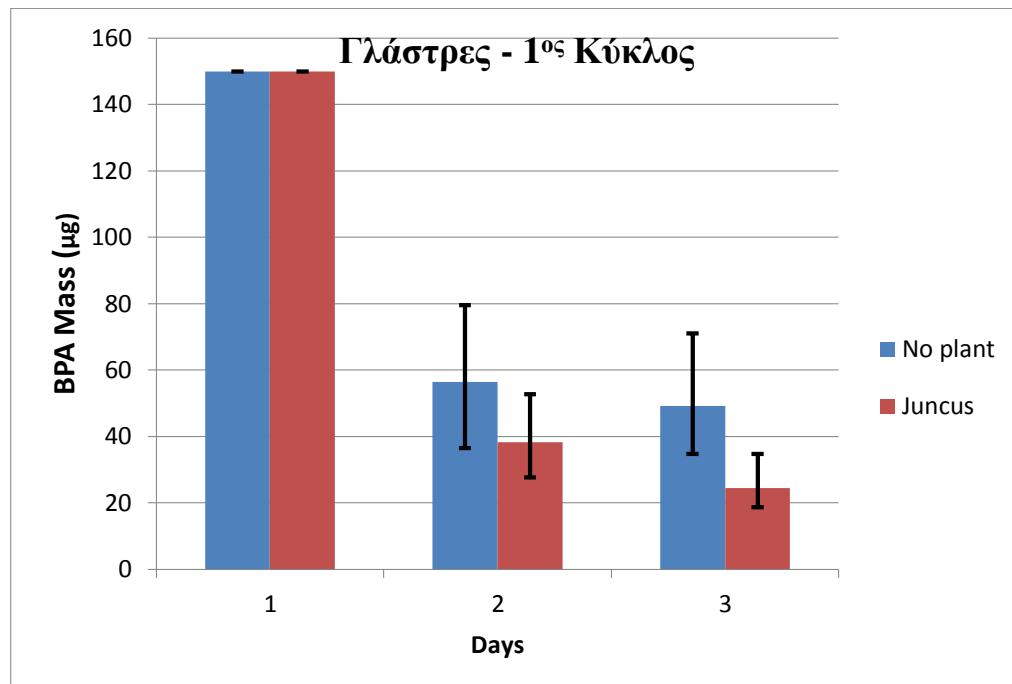


Διάγραμμα 6.3.3 : Μεταβολή της προσροφημένης BPA στο χώμα των 1<sup>o</sup> κύκλο

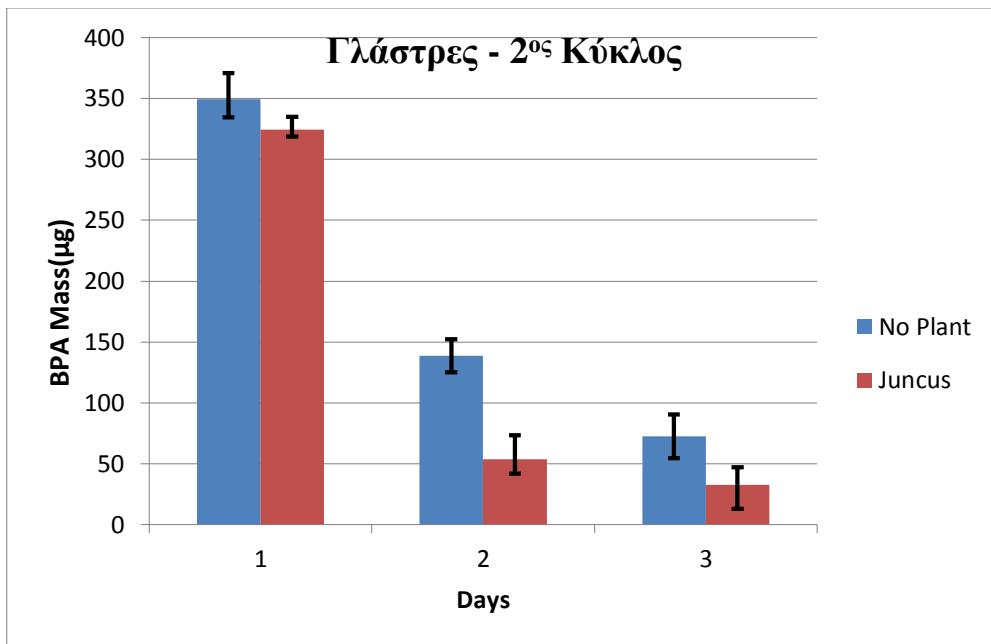


Διάγραμμα 6.3.4 : Μεταβολή της προσροφημένης BPA στο χώμα τον 2<sup>ο</sup> κύκλο

Υπολογίζοντας της συγκέντρωση της προσροφημένης BPA στο χώμα λαμβάνοντας υπόψη την θεωρητική τιμή του συντελεστή  $K_{sd}$ , προκύπτει πως στην περίπτωση απουσίας των φυτών επιτεύχθηκε συνολική μείωση της συγκέντρωσης κατά 55%, ενώ παρουσίας των φυτών η μείωση είναι 86% για τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο είναι 56% και 79%.



Διάγραμμα 6.3.5 : Μεταβολή της συνολικής μάζας BPA στο χώμα τον 1<sup>ο</sup> κύκλο



Διάγραμμα 6.3.6: Μεταβολή της συνολικής μάζας BPA στο χώμα τον 2<sup>ο</sup> κύκλο

Για τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο, συνολική μείωση της συνολικής μάζας της BPA είναι 67% για τις γλάστρες χωρίς φυτό και 84% για τις γλάστρες με φυτό. Για τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα 79% και 90%.

Τα αποτελέσματα και με βάση την θεωρητική τιμή του  $K_{sd}$  αποδεικνύουν την συμβολή των φυτών στην αποικοδόμηση της BPA καθώς είναι μεγαλύτερη σε αυτή την περίπτωση. Βέβαια τα ποσοστά μείωσης που προέκυψαν είναι μικρότερα από εκείνα που υπολογίστηκαν με την πειραματική τιμή του συντελεστή. Με τον πειραματικό προσδιορισμό του  $K_{sd}$  προέκυψαν ευνοϊκότερα αποτελέσματα.

#### 6.4 Υπολογισμός του ρυθμού διάσπασης

Σε αυτό το τμήμα της εργασίας θα γίνει ο υπολογισμός του συνολικού ρυθμού αποικοδόμησης της BPA, k, στις γλάστρες χωρίς και με τα φυτά Juncus. Έτσι θα είναι δυνατόν να συγκριθεί και να αξιολογηθεί ο συνολικός ρυθμός μείωσης της δισφαινόλης στα δύο συστήματα.

Η συνολική μάζα της BPA στις γλάστρες μειώνεται με βάση την σχέση :

$$\frac{dm_{tot}}{dt} = -k * m_{tot} \Leftrightarrow \frac{dm_{tot}}{dt} = -k * C_L * V_L$$

$$\Leftrightarrow \frac{d(m_{BPAliq} + m_{BPAsoil})}{dt} = -k * C_L * V_L$$

$$\Leftrightarrow \frac{d(C_L * V_L + C_L * Ksd * m_{soil})}{dt} = -k * C_L * V_L$$

$$\Leftrightarrow (V_L + Ksd * m_{soil}) * \frac{dC_L}{dt} = -k * C_L * V_L$$

$$\Leftrightarrow \frac{dC_L}{dt} = -\left(\frac{k}{1+Ksd*\frac{m_{soil}}{V_L}}\right) * C_L \quad (6.4.1)$$

Όπου:

$m_{tot}$ : Η συνολική μάζα της BPA στο σύστημα

$m_{BPAliq}$ : Η μάζα της BPA στο νερό

$m_{BPAsoil}$ : Η μάζα της BPA στο χώμα

$m_{soil}$ : Η μάζα του χώματος της γλάστρας

$C_L$ : Η συγκέντρωση της BPA στο νερό

$V_L$ : Ο όγκος του συνολικού νερού

Κάνοντας την ακόλουθη αντικατάσταση στην εξίσωση 6.4.1

$$\frac{k}{1+Ksd*\frac{m_{soil}}{V_L}} = k' \quad (6.4.2)$$

Προκύπτει η εξίσωση 6.4.3:

$$\frac{dC_L}{dt} = -k' * C_L \quad (6.4.3)$$

Λογαριθμίζοντας την παραπάνω σχέση, προκύπτει η εξίσωση 6.4.4:

$$\ln \frac{C_L}{C_0} = -k' t \quad (6.4.4)$$

Για τον υπολογισμού του  $k'$ , αρχικά πρέπει να υπολογιστούν οι παρακάτω παράμετροι για κάθε γλάστρα για όλες τις μέρες και των 2 πειραματικών κύκλων.

$$C_{0\text{total}} = \frac{150}{V_{total}} \text{ για τον } 1^{\circ} \text{ κύκλο}$$

$$C_{0\text{total}} = \frac{300}{V_{total}} \text{ για τον } 2^{\circ} \text{ κύκλο}$$

$$C_{0\text{liq}} = \frac{C_{0\text{total}}}{1 + \frac{m_{soil}}{V_{total} * Ksd}}$$

Όπου,

$$Ksd = 6.58 \text{ L/Kg} \text{ και } m_{soil} = 1.174 \text{ gr}$$

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 6.4.1.

#### Πίνακας 6.4.1: Υπολογισμοί και αποτελέσματα

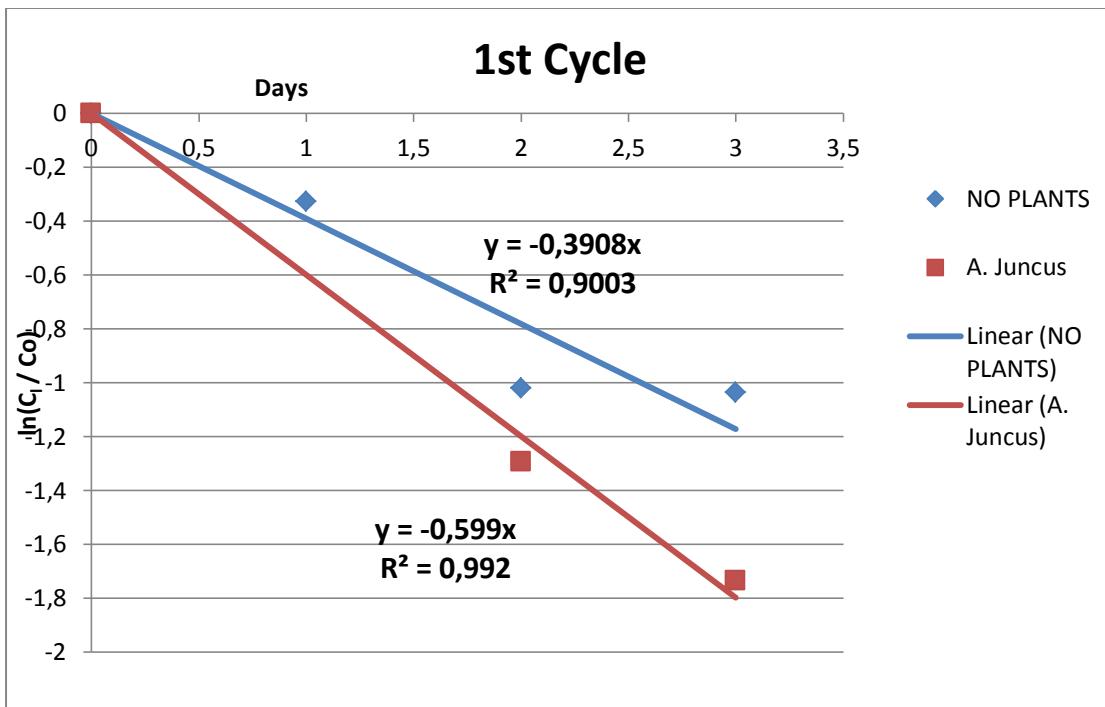
Day 1	V <sub>ποτ.</sub> (ml)	V <sub>total</sub> (ml)	C <sub>0total</sub> (ppb)	C <sub>0liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub>	ln(C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub> )
1A	150	438	342,47	18,38	11,7	0,637	-0,451
1B	150	438	342,47	18,38	12,8	0,697	-0,362
1C	150	438	342,47	18,38	15,6	0,849	-0,164
5A	200	488	307,38	18,26	22,1	1,21	0,190
5B	200	488	307,38	18,26	22,6	1,237	0,213
5C	200	488	307,38	18,26	65	3,559	1,269
Day 2	V <sub>ποτ.</sub> (ml)	V <sub>total</sub> (ml)	C <sub>0total</sub> (ppb)	C <sub>0liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub>	ln(C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub> )
1A	150	438	342,47	18,38	4,5	0,245	-1,407
1B	150	438	342,47	18,38	6,6	0,359	-1,024
1C	150	438	342,47	18,38	9,8	0,533	-0,629
5A	150	438	307,38	16,49	3,4	0,206	-1,579
5B	150	438	307,38	16,49	4,2	0,255	-1,368
5C	150	438	307,38	16,49	6,5	0,394	-0,931
Day 3	V <sub>ποτ.</sub> (ml)	V <sub>total</sub> (ml)	C <sub>0total</sub> (ppb)	C <sub>0liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub>	ln(C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub> )
1A	100	388	342,47	16,38	4,3	0,263	-1,337
1B	100	388	342,47	16,38	5,2	0,317	-1,147

1C	100	388	342,47	16,38	8,8	0,5373	-0,621
5A	150	438	307,38	16,49	2,5	0,151	-1,887
5B	150	438	307,38	16,49	2,3	0,139	-1,970
5C	150	438	307,38	16,49	4,3	0,261	-1,344
Day 4	V <sub>ποτ.</sub> (ml)	V <sub>total</sub> (ml)	C <sub>0total</sub> (ppb)	C <sub>0liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub>	ln(C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub> )
1A	100	388	773,2	36,98	16,1	0,435	-0,831
1B	100	388	773,2	36,98	26,5	0,717	-0,333
1C	100	388	773,2	36,98	18,5	0,500	-0,692
5A	150	438	684,93	36,75	24,5	0,667	-0,406
5B	150	438	684,93	36,75	14	0,380	-0,965
5C	150	438	684,93	36,75	50,6	1,377	0,319*
Day 5	V <sub>ποτ.</sub> (ml)	V <sub>total</sub> (ml)	C <sub>0total</sub> (ppb)	C <sub>0liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub>	ln(C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub> )
1A	200	488	773,2	45,94	15,4	0,335	-1,093
1B	200	488	773,2	45,94	46,4	1,001	0,099*
1C	200	488	773,2	45,94	18,8	0,410	-0,894
5A	300	588	684,93	48,45	5,2	0,107	-2,232
5B	300	588	684,93	48,45	5,7	0,118	-2,140
5C	300	588	684,93	48,45	9,1	0,188	-1,672
Day 6	V <sub>ποτ.</sub> (ml)	V <sub>total</sub> (ml)	C <sub>0total</sub> (ppb)	C <sub>0liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> (ppb)	C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub>	ln(C <sub>liq</sub> / C <sub>0liq</sub> )
1A	200	488	773,2	45,94	11,1	0,242	-1,420
1B	200	488	773,2	45,94	24,4	0,531	-0,633*
1C	200	488	773,2	45,94	6,7	0,146	-1,925
5A	200	488	684,93	40,70	1,6	0,039	-3,23617
5B	200	488	684,93	40,70	4,6	0,113	-2,180
5C	200	488	684,93	40,70	5,8	0,143	-1,948

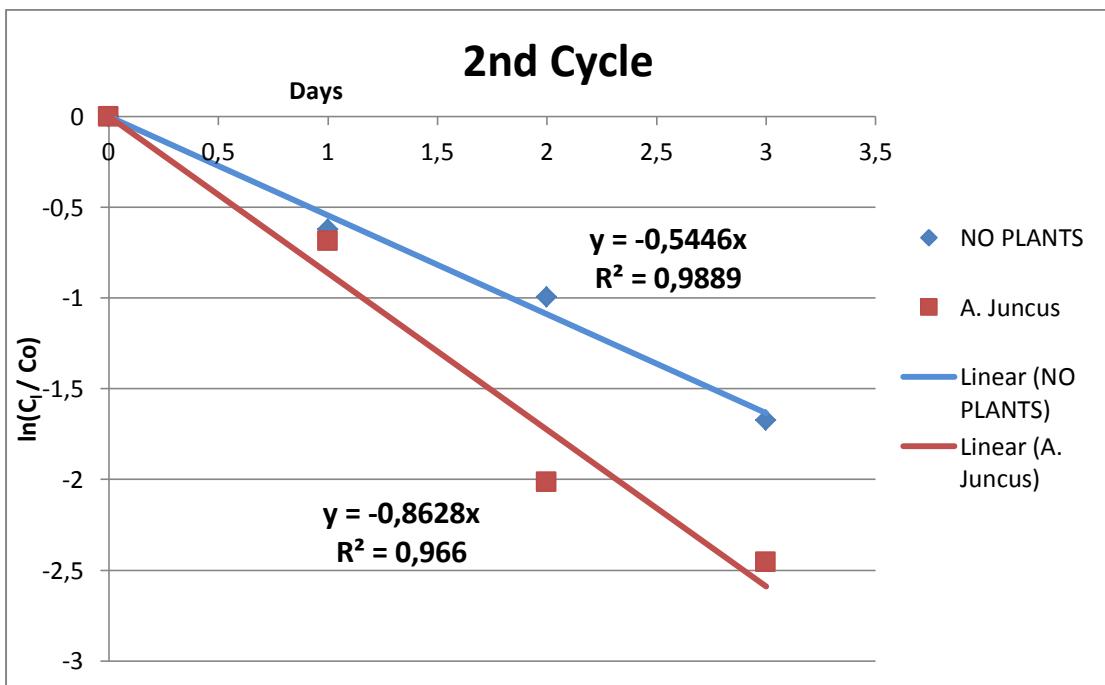
Σημείωση: Οι τιμές με \* δεν συμπεριλαμβάνονται στην κατασκευή των διαγραμμάτων

Με τους μέσους όρους των υπολογιζόμενων τιμών  $\ln \frac{C_{liq}}{C_{0liq}}$  κατασκευάζονται τα

διαγράμματα 6.4.2 και 6.4.3. Χαράσσοντας την βέλτιστη ευθεία, προκύπτει η σχέση που συνδέει τη μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA στην υγρή φάση με το χρόνο κάθε πειραματικού κύκλου.



Διάγραμμα 6.4.2: Μεταβολή του λόγου συγκεντρώσεων BPA στην υγρή φάση με το χρόνο στον 1<sup>o</sup> κύκλο.



Διάγραμμα 6.4.3: Μεταβολή του λόγου συγκεντρώσεων BPA στην υγρή φάση με το χρόνο στον 2<sup>o</sup> κύκλο.

Στα δύο παραπάνω διαγράμματα κατ' αρχάς παρατηρείται ότι η καλύτερη ευθεία σε όλες τις περιπτώσεις είναι πολύ κοντά στα πειραματικά δεδομένα. Αυτό αποδεικνύεται και από τον συντελεστή  $R^2$ , η τιμή του οποίου είναι πολύ

κοντά στη μονάδα (βέλτιστη). Συνεπώς τα αποτελέσματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως έγκυρα.

Παραπάνω αποδείχθηκε η εξίσωση  $\ln \frac{C_1}{C_0} = -k' t$  (εξίσωση 6.4.4), βάσει της οποίας μπορεί να υπολογιστεί το  $k'$ . Σχετίζοντας την εξίσωση 6.4.4 με την εξίσωση της καλύτερης ευθείας που είναι της μορφής  $y=ax$  για κάθε πειραματικό κύκλο προκύπτουν οι ακόλουθες τιμές για την παράμετρο  $k'$ .

### 1<sup>st</sup> Cycle

$$k'_{\text{noplant}} = 0,3908 \text{ day}^{-1}$$

$$k'_{\text{plant}} = 0,599 \text{ day}^{-1}$$

### 2<sup>nd</sup> Cycle

$$k'_{\text{noplant}} = 0,5446 \text{ day}^{-1}$$

$$k'_{\text{plant}} = 0,8628 \text{ day}^{-1}$$

Ο ρυθμός διάσπασης της BPA συνδέεται με την παράμετρο  $k'$  βάσει της ακόλουθης εξίσωσης.

$$\frac{k}{1+K_{sd} * \frac{m_{soil}}{V_L}} = k' \quad (6.4.2)$$

Αντικαθιστώντας τις γνωστές παραμέτρους και λαμβάνοντας υπόψη την θεωρητική τιμή του συντελεστή  $K_{sd}$  ( $K_{sd}=6,58 \text{ L/kg}$ ) προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα για το ρυθμό διάσπασης της BPA.

### 1<sup>st</sup> Cycle

$$k_{\text{noplant}} = 10.87 \text{ day}^{-1}$$

$$k_{\text{plant}} = 16.66 \text{ day}^{-1}$$

### 2<sup>nd</sup> Cycle

$$k_{\text{noplant}} = 15.15 \text{ day}^{-1}$$

$$k_{\text{plant}} = 24 \text{ day}^{-1}$$

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι ο ρυθμός διάσπασης της BPA στην περίπτωση των γλαστρών με φυτά είναι μεγαλύτερος από ότι στις γλάστρες χωρίς φυτά.

Τα αποτελέσματα αυτά προκύπτουν λαμβάνοντας υπόψη την θεωρητική τιμή του συντελεστή κατανομής και υπολογίζοντας την αρχική συγκέντρωση της ουσίας για κάθε γλάστρα, κάθε ημέρα βάσει αυτού. Σε προηγούμενη ενότητα είχε υπολογιστεί πειραματικά ο συντελεστής  $K_{sd}$  και προέκυψε πως δεν έχει

την ίδια τιμή για όλες τις γλάστρες και μάλιστα οι τιμές διέφεραν αρκετά μεταξύ τους. Στη συνέχεια ο ίδιος συντελεστής εμπεριέχεται στην εξίσωση υπολογισμού του ρυθμού διάσπασης (Εξίσωση 6.4.2).

Επομένως τα αποτελέσματα που προέκυψαν παραπάνω για το ρυθμό διάσπασης εμπεριέχουν σφάλμα καθώς η θεωρητική τιμή του  $K_{sd}$  λαμβάνεται υπόψη και μάλιστα δύο φορές.

Για το λόγο αυτό υπολογίζεται ξανά ο ρυθμός διάσπασης θεωρώντας για όλες τις γλάστρες ως αρχική συγκέντρωση την τιμή της μέτρησης της 1<sup>ης</sup> ημέρας κάθε κύκλου (δεν υπολογίζεται δηλαδή κάθε φορά με βάση το  $K_{sd}$ ).

Συγκεντρωτικά η διαδικασία και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα Πίνακας 6.4.4

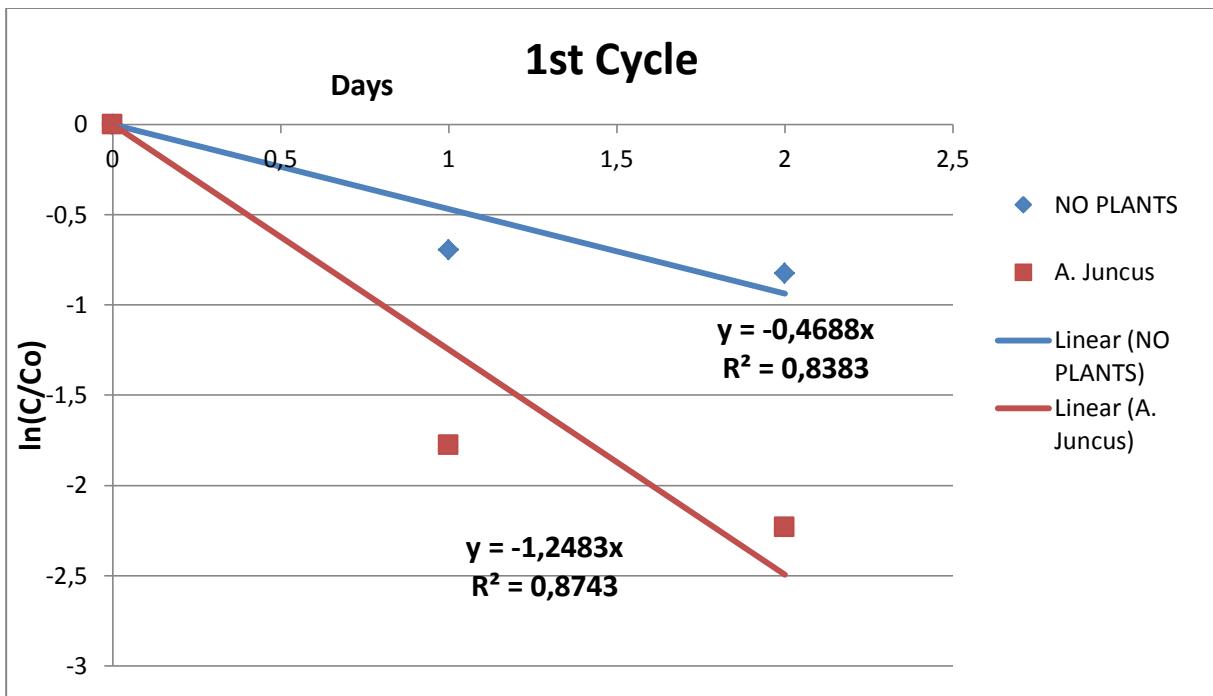
**Πίνακας 6.4.4 Αποτελέσματα για τον υπολογισμό του k' χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο συντελεστής  $K_{sd}$  στον υπολογισμό της αρχικής συγκέντρωσης**

Day 1	Conc. (ppb)	C/Co	ln(C/Co)
1A	11,7	1	0
1B	12,8	1	0
1C	15,6	1	0
5A	22,1	1	0
5B	22,6	1	0
5C	65	1	0
Day 2	Conc. (ppb)	C/Co	ln(C/Co)
1A	4,5	0,385	-0,956
1B	6,6	0,516	-0,662
1C	9,8	0,628	-0,465
5A	3,4	0,154	-1,872
5B	4,2	0,186	-1,683
5C	6,5	0,1	-2,303*
Day 3	Conc. (ppb)	C/Co	ln(C/Co)
1A	4,3	0,368	-1,00
1B	5,2	0,406	-0,900

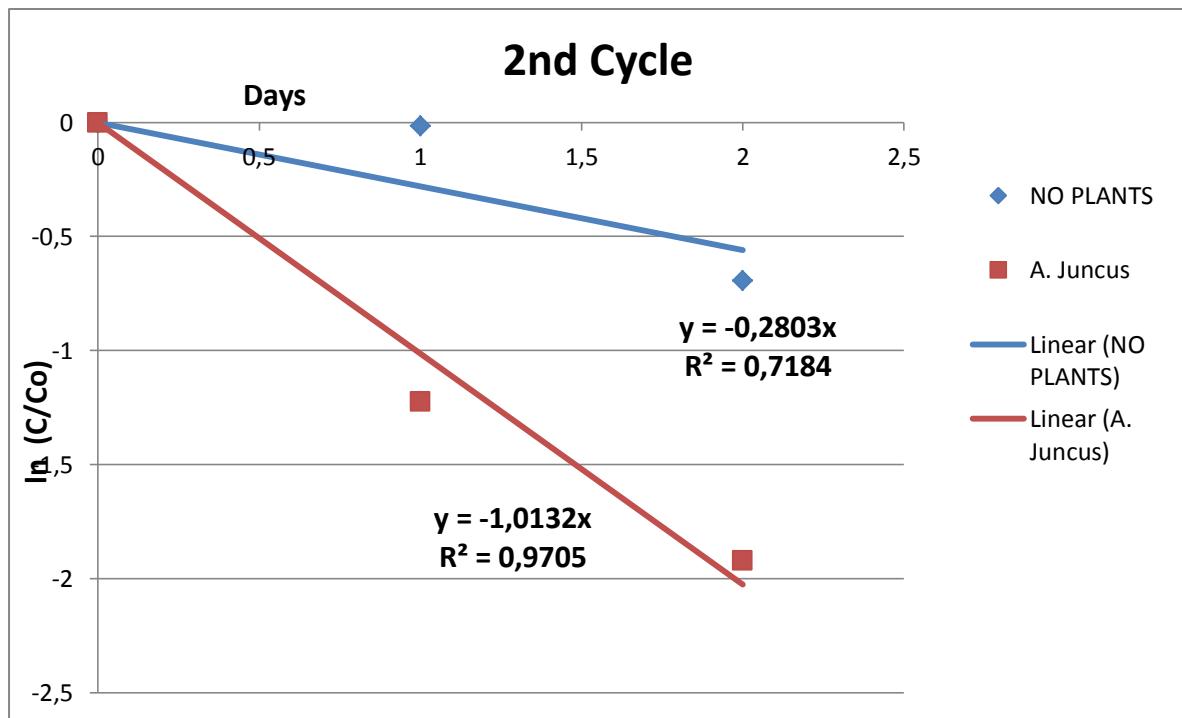
1C	8,8	0,564	-0,573
5A	2,5	0,113	-2,180
5B	2,3	0,102	-2,285
5C	4,3	0,066	-2,718*
Day 4	Conc. (ppb)	C/Co	ln(C/Co)
1A	16,1	1	0
1B	26,5	1	0
1C	18,5	1	0
5A	24,5	1	0
5B	14	1	0
5C	50,6	1	0
Day 5	Conc. (ppb)	C/Co	ln(C/Co)
1A	15,4	0,957	-0,044
1B	46,4	1,751	0,56*
1C	18,8	1,016	0,016
5A	5,2	0,212	-1,550
5B	5,7	0,407	-0,899
5C	9,1	0,180	-1,715*
Day 6	Conc. (ppb)	C/Co	ln(C/Co)
1A	11,1	0,689	-0,372
1B	24,4	0,921	-0,082*
1C	6,7	0,362	-1,016
5A	1,6	0,065	-2,729
5B	4,6	0,329	-1,113
5C	5,8	0,115	-2,163*

*Σημείωση: Οι τιμές με \* δεν χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των διαγραμμάτων*

Υπολογίζοντας τον μέσο όρο της παραμέτρου  $\ln(C/Co)$  κάθε ημέρας όλων των γλαστρών χωρίς φυτά και αντίστοιχα όλων των γλαστρών με φυτά κατασκευάζονται τα διαγράμματα 6.4.5 και 6.4.6.



Διάγραμμα 6.4.5: Μεταβολή του λόγου συγκεντρώσεων BPA στην υγρή φάση με το χρόνο στον 1<sup>o</sup> κύκλο.



Διάγραμμα 6.4.6: Μεταβολή του λόγου συγκεντρώσεων BPA στην υγρή φάση με το χρόνο στον 2<sup>o</sup> κύκλο.

Χρησιμοποιώντας και πάλι την εξίσωση  $\ln \frac{C_1}{C_0} = -k' t$  (6.4.4) προκύπτουν τα ακόλουθα:

### 1<sup>st</sup> Cycle

$$k'_{\text{noplant}} = 0,4688 \text{ day}^{-1}$$

$$k'_{\text{plant}} = 1,2483 \text{ day}^{-1}$$

### 2<sup>nd</sup> Cycle

$$k'_{\text{noplant}} = 0,2803 \text{ day}^{-1}$$

$$k'_{\text{plant}} = 1,0132 \text{ day}^{-1}$$

$$\text{Αντικαθιστώντας τις γνωστές παραμέτρους στην εξίσωση } \frac{k}{1+K_{sd} * \frac{m_{soil}}{V_L}} = k'$$

(Εξίσωση 6.4.2) και λαμβάνοντας υπόψη την θεωρητική τιμή του συντελεστή  $K_{sd}$  ( $K_{sd}=6,58 \text{ L/kg}$ ) προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα για το ρυθμό διάσπασης της BPA.

### 1<sup>st</sup> Cycle

$$k_{\text{noplant}} = 13 \text{ day}^{-1}$$

$$k_{\text{plant}} = 34,7 \text{ day}^{-1}$$

### 2<sup>nd</sup> Cycle

$$k_{\text{noplant}} = 7,8 \text{ day}^{-1}$$

$$k_{\text{plant}} = 28,2 \text{ day}^{-1}$$

Ο ρυθμός διάσπασης της BPA και σε αυτή την περίπτωση προκύπτει πως είναι μεγαλύτερος για τις γλάστρες με φυτά σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό που υπολογίστηκε για τις γλάστρες χωρίς φυτά.

Τέλος επειδή σε αυτή την περίπτωση δεν έχει ληφθεί υπόψη η θεωρητική τιμή του  $K_{sd}$ , δύο φορές στη διαδικασία υπολογισμού, συμπεραίνεται πως οι παραπάνω τιμές ανταποκρίνονται περισσότερο στην πραγματικότητα καθώς βασίζονται μόνο σε πειραματικές μετρήσεις.

## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και Προτάσεις

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξέταζε τη συμβολή αλόφυτων στην αποδόμηση οργανικού ρύπου και συγκεκριμένα της δισφαινόλης – A (BPA). Όπως προέκυψε από τις πειραματικές μετρήσεις και τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε πως η αποδόμηση της ένωσης επιτυγχάνεται σε σημαντικό βαθμό και ταχύτερα σε χώμα που έχει φυτευτεί φυτό. Τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά και για να μπορούν να αξιολογηθούν συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από δείγματα, τα οποία λήφθηκαν από γλάστρες χωρίς φυτό.

Συγκεκριμένα προέκυψε πως η συνολική μείωση της προσροφημένης στο χώμα συγκέντρωσης της BPA στην περίπτωση των γλαστρών χωρίς φυτά είναι 63,8% ενώ η αντίστοιχη για τις γλάστρες με φυτό ήταν 90,5% για τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο. Αντίστοιχα αποτελέσματα διεξήχθησαν και για τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο. Συγκρίνοντας τα ποσοστά γίνεται εύκολα αντιληπτό πως οι τεχνολογίες φυτοεξυγίανσης είναι αποτελεσματικές στην αποκατάσταση εδαφών από οργανικούς ρύπους. Βέβαια, όπως προκύπτει από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των δύο πειραματικών κύκλων, σημαντική παράμετρος για την εφαρμογή μιας μεθόδου βιοεξυγίανσης αποτελεί η αρχική συγκέντρωση του ρύπου.

Εκτός από τον υπολογισμό της μείωσης της συγκέντρωσης μελετήθηκε και ο ρυθμός διάσπασης της δισφαινόλης – A για τις δύο περιπτώσεις (γλάστρες με φυτό – γλάστρες χωρίς φυτό), ώστε να διαπιστωθεί σε ποια από τις δύο, ο οργανικός ρύπος διασπάται γρηγορότερα. Μετά από μια διαδικασία υπολογισμών προέκυψε πως ο ρυθμός διάσπασης στην περίπτωση των φυτεμένων γλαστρών είναι μεγαλύτερος. Επομένως, ένα ακόμα πλεονέκτημα της εξυγίανσης με φυτά έναντι της φυσικής αποδόμησης των ρύπων είναι η ταχύτερη αποκατάσταση.

Η αποκατάσταση του εδάφους μελετήθηκε και σε μονάδα μεγαλύτερης κλίμακας (μεγάλη δεξαμενή). Τα αποτελέσματα ήταν αντίστοιχα με εκείνα των γλαστρών, δηλαδή και εδώ συμπεραίνεται πως η τεχνική της ριζοδιάσπασης αποτελεί μια καλή τεχνική αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένα από οργανικούς ρύπους.

Τέλος, ως μελλοντικές προτάσεις προτείνεται η μελέτη της τεχνολογίας της ριζοδιάσπασης σε περίπτωση ρύπανσης από μίγμα ουσιών, καθώς και πως επηρεάζονται τα αποτελέσματα της σε περιπτώσεις εδαφών με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και διαφορετική σύσταση.

## Βιβλιογραφία

1. Καλογεράκης Νικόλαος, Βιολογικές μέθοδοι εξυγίανσης περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Χανιά, 2013
2. Γιδαράκος Ευάγγελος & Αϊβαλιώτη Μαρία, Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2005
3. Σάββας Δ., Γενική Ανθοκομία, Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα 2003
4. Καράταγλης Στ., Κωνσταντίνου Μ., Βοτανική: Μορφολογία/Ανατομία, Εκδόσεις Χάρις, Θεσσαλονίκη 2004
5. Χριστοφιλόπουλος Σταύρος, Μονάδα SBR με αλόφυτα για επεξεργασία Δισφαινόλης Α, Πολυτεχνείο Κρήτης, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Χανιά 2012
6. Γιαντζη Ευαγγελία, Προσδιορισμός δισφαινόλης Α, οκτυλφαινόλης και νονυλφαινόλης σε υδατικά διαλύματα με χρήση της τεχνικής μικροεκχύλισης με ελεύθερη σταγόνα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Χανιά 2007
7. Καλογεράκη Βασιλική, Πιλοτική μονάδα φυτοεξυγιανσης υπογείων υδάτων με υδροχαρή φυτά, Πολυτεχνείο Κρήτης, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Χανιά 2012
8. Ζαμπετάκης Α. Λεωνίδας, Αποκατάσταση εδαφών δια της μεθόδου της φυτοξυγίανσης. Παρουσίαση μαθηματικού μοντέλου για την πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά, Πολυτεχνείο Κρήτης, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Χανιά 2000
9. Μαστρομιχαλη. Α, (2009), “Πειραματικός προσδιορισμός συντελεστών οκτανόλης νερού με χρήση υγρής μικροεκχύλισης”, Πολυτεχνείο Κρήτης.
10. Itziar Alkorta & Carlos Garbisu, Phytoremediation of organic contaminants in soils, Journal of Bioresource Technology 79 (2001) 273-276
11. U.S. Environmental Protection Agency, Introduction to Phytoremediation, February 2000
12. Whipps J.M.,(2001),“Microbial interactions in and biocontrol in the rhizosphere”, Journal of Experimental Botany, vol. 52, Issue 1, pp 487-511
13. E. Kudjo Dzantor.(2007).“Perspective Phytoremediation: the state of rhizosphere ‘engineering’ for accelerated rhizodegradation of xenobiotic contaminants”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 82, pp 228–232.

14. R.I. Dams, G.I. Paton & K. Killham, Rhizoremediation of pentachlorophenol by *Sphingolium chlorophenolicum* ATCC 39723, Journal of chemosphere 68 (2007) 864 – 870
15. Lucy St. Omer, Small scale resource heterogeneity among halophytic plant species in an upper salt marsh community, Journal of aquatic botany 78 (2004) 337 – 448
16. Society of the plastics & Association of plastics manufactures in Europe, A safety and Handling Guide, Bisphenol A
17. Gary M. Klecka, Stanley J. Gonsior, Robert J. West, Patrick A. Goodwin & Dan A. Markham, Biodegradation of bisphenol A in aquatic environments: River Die-Away, Journal of environmental toxicology and chemistry, vol. 20, No 12, pp. 2725-2735, 2001
18. Charles Staples, Urs Friederich, Tilchman Hall, Gary Klecka, Ellen Mihaich, Lisa Ortego, Norbert Caspers & Steven Hentges, Estimating potential risks to terrestrial invertebrates and plants exposed to bisphenol A in soil amended with activated sludge biosolids, Journal of environmental toxicology and chemistry, vol. 29, No 2, pp. 467-475, 2010
19. N. Schmidt, V. Garcia-Mata, A. Tiehm, Batch and soil column studies on the removal of Bisphenol A, Carbamazepine and Diclofenac, Water Technology Center
20. Gunnar Fent, Werner J. Hein, Martin J. Moendek & Roland Kubiak, Fate of C-bisphenol A in soils, Journal of chemosphere 51 (2003) 735-746
21. Kaliszan, R.,(1998), "Effect of separation conditions on chromatographic determination of hydrophobicity of acidic xenobiotics", Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, vol. 717, Issues 1-2, pp 125–134