



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

« ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ »

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΥΧΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΙΝΑ
ΣΩΜΑΤΑ ΜΕΣΩ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ**

Βασίλειος Σαραντόπουλος

Αθήνα, Ιούνιος 2018

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Κ. Νουτσόπουλος



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

« ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ »

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΥΧΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΙΝΑ
ΣΩΜΑΤΑ ΜΕΣΩ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ**

Βασίλειος Σαραντόπουλος

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Αθήνα, Ιούνιος 2018

Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Κ. Νουτσόπουλος

Το περιεχόμενο της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η αναφορά, ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται καλοπίστως με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

Copyright © Σαραντόπουλος Βασίλειος, 2018.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσεως, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διεπιστημονικού-Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων.

Ολοκληρώνοντας αυτόν τον κύκλο σπουδών, οφείλω να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την ανάθεση της εργασίας, καθώς και για την αμέριστη βοήθεια και συνεχή καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους υπόλοιπους καθηγητές που στελέχωσαν το μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών για την ευκαιρία που μου έδωσαν να βρίσκομαι σε αυτό και για τις πολύπλευρες γνώσεις που μου προσέφεραν.

Τέλος, θα ήθελα να απευθύνω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, που όλα αυτά τα χρόνια πιστεύει στις δυνατότητές μου και στηρίζει κάθε μου προσπάθεια. Στους φίλους μου για το ενδιαφέρον, την υπομονή και την υποστήριξή τους όλο αυτό το διάστημα.

Σαραντόπουλος Βασίλης
Ιούνιος, 2018

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
EXTENDED ABSTRACT.....	xviii
1. Εισαγωγή.....	3
1.1 Αντικείμενο εργασίας.....	3
1.2 Διάρθρωση εργασίας.....	3
2. Θεωρητική Ανασκόπηση.....	7
2.1 Ιστορική εξέλιξη μοντέλων.....	7
2.2 Περιγραφή μοντέλων ποιότητας υδάτων ποταμών.....	9
2.2.1 Απλή προσομοίωση Streeter-Phelps.....	9
2.2.2 Γενικευμένη προσομοίωση Streeter-Phelps.....	10
2.2.3 Μοντέλο DUFLOW.....	13
2.2.4 Μοντέλο RWQM1.....	15
2.3 Περιγραφή μοντέλων για τη διερεύνηση μικροοργανικών ενώσεων.....	20
2.3.1 Μοντέλο PhATE.....	20
2.3.2 Μοντέλο GREAT-ER.....	21
2.3.3 Μοντέλο RM1GC.....	23
2.3.4 Μοντέλο IUWS_MP.....	26
2.4 Εξεταζόμενοι αναδυσόμενοι ρύποι προτεραιότητας.....	27
2.4.1 Γενικά.....	27
2.4.2 Μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη.....	28
2.4.2.1 Γενικά.....	28
2.4.2.2 Ναπροξένη.....	30
2.4.2.3 Ιβουπροφαίνη.....	31
2.4.2.4 Κετοπροφαίνη.....	32
2.4.2.5 Δικλοφαινάκη.....	33
2.4.3 Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	34
2.4.3.1 Γενικά.....	34
2.4.3.2 Βισφαινόλη-A.....	36
2.4.3.3 Εννεύλοφαινόλη-4.....	37
2.4.3.4 Μονό- και Δι- αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη.....	38
2.4.3.5 Τρικλοζάνη.....	39
3. Περιγραφή Μοντέλου.....	43
3.1 Εισαγωγή.....	43

3.2 Γενικευμένη εξίσωση.....	43
3.3 Παραδοχές μοντέλου	44
3.4 Φυσικοχημικό υπομοντέλο.....	46
3.4.1 Εισαγωγή	46
3.4.2 Οργανικός άνθρακας.....	46
3.4.3 Αμμωνιακό άζωτο.....	47
3.4.4 Νιτρικό άζωτο.....	48
3.4.5 Διαλυμένο οξυγόνο.....	50
3.5 Υπομοντέλο ποιότητας αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας	55
3.5.1 Εισαγωγή	55
3.5.2 Διεργασίες μοντέλου.....	55
3.5.2.1 Προσρόφηση	55
3.5.2.2 Βιοδιάσπαση.....	56
3.5.2.3 Φωτοδιάσπαση.....	57
3.5.2.4 Βιομετασχηματισμός.....	59
3.5.3 Αναλυτική καταγραφή των εξισώσεων του ECQM.....	59
3.5.3.1 Γενικά	59
3.5.3.2 Ναπροξένη	60
3.5.3.3 Ιβουπροφαίνη	60
3.5.3.4 Κετοπροφαίνη.....	61
3.5.3.5 Δικλοφαινάκη.....	61
3.5.3.6 Βισφαινόλη-A.....	62
3.5.3.7 Τρικλοζάνη.....	62
3.5.3.8 Διαιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη	63
3.5.3.9 Μονοαιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη.....	63
3.5.3.10 Εννεύλοφαινόλη.....	64
4. Περιγραφή Προσομοιούμενης Περιοχής	69
4.1 Περιοχή μελέτης.....	69
4.2 Ανάλυση ανθρωπογενών πιέσεων.....	71
4.2.1 Γενικά	71
4.2.2 Σημειακές πιέσεις	74
4.2.2.1 Αστικά λύματα.....	74
4.2.2.2 Βιομηχανίες.....	75
4.2.2.3 Εσταβλισμένη κτηνοτροφία	76
4.2.2.4 Στραγγίδια από ΧΥΤΑ	77
4.2.2.5 Υδατοκαλλιέργειες.....	77

4.2.2.6 Μεταλλεία-Λατομεία	77
4.2.3 Μη σημειακές πιέσεις	77
4.2.3.1 Αστικά λύματα.....	77
4.2.3.2 Αγροτική δραστηριότητα	79
4.2.3.3 Μη εσταβλισμένη κτηνοτροφία.....	81
4.2.3.4 Συνολικές διάχυτες πιέσεις.....	81
4.3 Εκτίμηση παροχών	86
4.4 Εκτίμηση φυσικών παραμέτρων	87
5. Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	91
5.1 Μεθοδολογία.....	91
5.2 Παρουσία φυσικοχημικών παραμέτρων και αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας στα υδάτινα σώματα.....	92
5.3 Ανάλυση ευαισθησίας	95
5.3.1 Γενικά	95
5.3.2 Υπομοντέλο TWQM	96
5.3.3 Υπομοντέλο ECQM	99
5.4 Βαθμονόμηση και επαλήθευση μοντέλου.....	105
5.4.1 Γενικά	105
5.4.2 Υπομοντέλο TWQM	106
5.4.2.1 Βαθμονόμηση	106
5.4.2.2 Επαλήθευση	111
5.4.3 Υπομοντέλο ECQM	120
5.4.3.1 Δεδομένα Εισόδου	120
5.4.3.2 Βαθμονόμηση	121
5.4.3.3 Επαλήθευση	125
5.5 Εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου	129
5.6 Ανάλυση αβεβαιότητας	132
5.6.1 Γενικά	132
5.6.2 Δεδομένα εφαρμογής	132
5.6.3 Υπομοντέλο TWQM	135
5.6.4 Υπομοντέλο ECQM	138
6. Συμπεράσματα.....	149
7. Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	155

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Στοιχειομετρικός πίνακας μοντέλου DUFLOW.....	15
Πίνακας 2.2: Στοιχειομετρικός πίνακας μοντέλου RWQM1	19
Πίνακας 2.3: Στοιχειομετρικός πίνακας μοντέλου IUWS_MP για τον υδάτινο αποδέκτη.....	27
Πίνακας 2.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή των εξεταζόμενων NSAIDs	30
Πίνακας 2.5: Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή των εξεταζόμενων EDCs ..	36
Πίνακας 3.1: Τυπικές τιμές του ρυθμού K_1 στους 20°C	47
Πίνακας 3.2: Τυπικές τιμές του ρυθμού K_2 στους 20 °C	54
Πίνακας 3.3: Διεργασίες απομάκρυνσης για κάθε εξεταζόμενη ένωση.....	59
Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά εξεταζόμενων υδατικών σωμάτων	72
Πίνακας 4.2: Παραγόμενα και απορριπτόμενα φορτία από ΕΕΛ Λαμίας.....	75
Πίνακας 4.3: Αριθμός βιομηχανικών μονάδων στις μελετούμενες υπολεκάνες απορροής.....	75
Πίνακας 4.4: Παραγόμενα και απορριπτόμενα φορτία λόγω κτηνοτροφίας	76
Πίνακας 4.5: Ετήσια ρυπαντικά φορτία οικισμών που δεν εξυπηρετούνται από ΕΕΛ.....	78
Πίνακας 4.6: Ημερήσια ρυπαντικά φορτία οικισμών που δεν εξυπηρετούνται από ΕΕΛ.....	79
Πίνακας 4.7: Ετήσια απορριπτόμενα φορτία αζώτου λόγω καλλιεργειών.....	80
Πίνακας 4.8: Ημερήσια απορριπτόμενα φορτία αζώτου λόγω καλλιεργειών στην υπολεκάνη GR1820.....	80
Πίνακας 4.9: Ετήσια ρυπαντικά φορτία λόγω μη εσταβλισμένης κτηνοτροφίας ..	81
Πίνακας 4.10: Ημερήσια ρυπαντικά φορτία λόγω μη εσταβλισμένης κτηνοτροφίας	81
Πίνακας 4.11: Μη σημειακές πιέσεις υπολεκάνης GR1820.....	82
Πίνακας 4.12: Μη σημειακές πιέσεις υπολεκάνης GR1807	83
Πίνακας 4.13: Μη σημειακές πιέσεις υπολεκάνης GR1830.....	84
Πίνακας 4.14: Μη σημειακές πιέσεις υπολεκάνης GR1814	85
Πίνακας 5.1: Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων για το Μάρτιο.....	93
Πίνακας 5.2: Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων για τον Ιούνιο.....	93
Πίνακας 5.3: Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων για το Νοέμβριο.....	94
Πίνακας 5.4: Μετρημένες συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων NSAIDs.....	94
Πίνακας 5.5: Μετρημένες συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων EDCs	95

Πίνακας 5.6: Χαρακτηρισμός απόδοσης του μοντέλου βάσει των στατιστικών δεικτών NSE και PBIAS	106
Πίνακας 5.7: Δεδομένα εισόδου υπομοντέλου TWQM για το μήνα Ιούνιο	107
Πίνακας 5.8: Επιλεγμένες τιμές παραμέτρων του φυσικοχημικού υπομοντέλου.....	111
Πίνακας 5.9: Δεδομένα εισόδου υπομοντέλου TWQM για το μήνα Μάρτιο	112
Πίνακας 5.10: Δεδομένα εισόδου υπομοντέλου TWQM για το μήνα Νοέμβριο.....	115
Πίνακας 5.11: Δεδομένα εισόδου υπομοντέλου ECQM.....	120
Πίνακας 5.12 : Επιλεγμένες τιμές παραμέτρων του υπομοντέλου ECQM	124
Πίνακας 5.13: Τιμές PNEC κάθε ένωσης για τα τρία τροφικά επίπεδα	130
Πίνακας 5.14: Λόγος RQ για τα τρία τροφικά επίπεδα	131
Πίνακας 5.15: Χαρακτηριστικά κατανομών των παροχών	133
Πίνακας 5.16: Χαρακτηριστικά κατανομών των διάχυτων πιέσεων	133
Πίνακας 5.17: Χαρακτηριστικά κατανομών της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων	134
Πίνακας 5.18: Χαρακτηριστικά κατανομών των αρχικών συγκεντρώσεων	134

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση διεργασιών του μοντέλου RM1GC	24
Εικόνα 2.2: Οδοί εισόδου φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον.....	29
Εικόνα 2.3: Οδοί εισόδου ενδοκρινικών διαταρακτών στο υδάτινο περιβάλλον..	35
Εικόνα 4.1: Δορυφορική απεικόνιση του Σπερχειού ποταμού.....	69
Εικόνα 4.2: Δορυφορική απεικόνιση της προσομοιούμενης περιοχής.....	70
Εικόνα 4.3: Κατανομή βιομηχανιών στην προσομοιούμενη περιοχή.....	76
Εικόνα 4.4: Στιγμιότυπο της πλατφόρμας wPRISMA	86
Εικόνα 4.5: Στιγμιότυπο του wPRISMA από προσομοίωση της Τάφρου Λαμίας 2.	87
Εικόνα 5.1 Θέσεις δειγματοληψιών.....	92

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Ανάπτυξη, αξιολόγηση και συντήρηση μοντέλων ποιότητας υδάτων ποταμών για τις δεκαετίες 1970 και 1980	7
Σχήμα 2.2: Κατανομή DO κατά μήκος του ποταμού	10
Σχήμα 4.1: Κατανομή χρήσεων γης στη ΛΑΠ Σπερχειού	79
Σχήμα 5.1: Σχετική ευαισθησία του BOD στις παραμέτρους του μοντέλου	96
Σχήμα 5.2: Σχετική ευαισθησία του NH στις παραμέτρους του μοντέλου	97
Σχήμα 5.3: Σχετική ευαισθησία του NO στις παραμέτρους του μοντέλου.....	98
Σχήμα 5.4: Σχετική ευαισθησία του DO στις παραμέτρους του μοντέλου.....	98
Σχήμα 5.5: Σχετική ευαισθησία του NPX στις παραμέτρους του μοντέλου.....	99
Σχήμα 5.6: Σχετική ευαισθησία του IBU στις παραμέτρους του μοντέλου	100
Σχήμα 5.7: Σχετική ευαισθησία του KTP στις παραμέτρους του μοντέλου	101
Σχήμα 5.8: Σχετική ευαισθησία του DCF στις παραμέτρους του μοντέλου.....	101
Σχήμα 5.9: Σχετική ευαισθησία του BPA στις παραμέτρους του μοντέλου	102
Σχήμα 5.10: Σχετική ευαισθησία του NP2EO στις παραμέτρους του μοντέλου.....	102
Σχήμα 5.11: Σχετική ευαισθησία του NP1EO στις παραμέτρους του μοντέλου.....	103
Σχήμα 5.12: Σχετική ευαισθησία του NP στις παραμέτρους του μοντέλου	103
Σχήμα 5.13: Σχετική ευαισθησία του TCS στις παραμέτρους του μοντέλου	104
Σχήμα 5.14: Κατανομή της συγκέντρωσης του BOD (Ιούνιος).....	108
Σχήμα 5.15: Κατανομή της συγκέντρωσης του NH (Ιούνιος).....	109
Σχήμα 5.16: Κατανομή της συγκέντρωσης του NO (Ιούνιος)	110
Σχήμα 5.17: Κατανομή της συγκέντρωσης του DO (Ιούνιος)	110
Σχήμα 5.18: Κατανομή της συγκέντρωσης του BOD (Μάρτιος)	113
Σχήμα 5.19: Κατανομή της συγκέντρωσης του NH (Μάρτιος).....	114
Σχήμα 5.20: Κατανομή της συγκέντρωσης του NO (Μάρτιος).....	114
Σχήμα 5.21: Κατανομή της συγκέντρωσης του DO (Μάρτιος).....	115
Σχήμα 5.22: Κατανομή της συγκέντρωσης του BOD (Νοέμβριος).....	117
Σχήμα 5.23: Κατανομή της συγκέντρωσης του NH (Νοέμβριος)	118
Σχήμα 5.24: Κατανομή της συγκέντρωσης του NO (Νοέμβριος).....	118
Σχήμα 5.25: Κατανομή της συγκέντρωσης του DO (Νοέμβριος).....	119
Σχήμα 5.26: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP κατά μήκος του ποταμού.....	121
Σχήμα 5.27: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP1EO κατά μήκος του ποταμού.....	123
.....	
Σχήμα 5.28: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP2EO κατά μήκος του ποταμού.....	124
.....	
Σχήμα 5.29: Κατανομή της συγκέντρωσης του NPX κατά μήκος του ποταμού	125

Σχήμα 5.30: Κατανομή της συγκέντρωσης του IBU κατά μήκος του ποταμού.....	126
Σχήμα 5.31: Κατανομή της συγκέντρωσης του KTP κατά μήκος του ποταμού.....	127
Σχήμα 5.32: Κατανομή της συγκέντρωσης του DCF κατά μήκος του ποταμού	127
Σχήμα 5.33: Κατανομή της συγκέντρωσης του BPA κατά μήκος του ποταμού	128
Σχήμα 5.34: Κατανομή της συγκέντρωσης του TCS κατά μήκος του ποταμού	128
Σχήμα 5.35: Κατανομή του RQ της ένωσης NP2EO για τα ψάρια.....	132
Σχήμα 5.36: Κατανομή της συγκέντρωσης του BOD (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	135
Σχήμα 5.37: Κατανομή της συγκέντρωσης του NH (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	136
Σχήμα 5.38: Κατανομή της συγκέντρωσης του NO (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	137
Σχήμα 5.39: Κατανομή της συγκέντρωσης του DO (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	138
Σχήμα 5.40: Κατανομή της συγκέντρωσης του NPX (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	138
Σχήμα 5.41: Κατανομή της συγκέντρωσης του IBU (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	139
Σχήμα 5.42: Κατανομή της συγκέντρωσης του KTP (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	140
Σχήμα 5.43: Κατανομή της συγκέντρωσης του DCF (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	140
Σχήμα 5.44: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	141
Σχήμα 5.45: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP1EO (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	142
Σχήμα 5.46: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP2EO (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	142
Σχήμα 5.47: Κατανομή της συγκέντρωσης του BPA (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	143
Σχήμα 5.48: Κατανομή της συγκέντρωσης του TCS (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες	143
Σχήμα 5.49: Κατανομή του RQ του NP2EO για (α) άλγη, (β) <i>Daphnia magna</i> και (γ) ψάρια	145
Σχήμα 5.50: Κατανομή του RQ του BPA για (α) άλγη, (β) <i>Daphnia magna</i> και (γ) ψάρια	145

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως θέμα τη μελέτη της τύχης μικροοργανικών ενώσεων σε επιφανειακά υδάτινα σώματα μέσω μαθηματικής προσομοίωσης. Οι εξεταζόμενες ενώσεις ανήκουν στην κατηγορία των «αναδυσόμενων ρύπων προτεραιότητας», και, ειδικότερα, πρόκειται για μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (naproxen, ibuprofen, ketoprofen, diclofenac) και ενδοκρινικούς διαταράκτες (nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate, bisphenol A, triclosan). Για την προσομοίωση της τύχης των χημικών ενώσεων αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο, το οποίο λαμβάνει υπόψη διεργασίες προσρόφησης, βιοδιάσπασης, φωτοδιάσπασης και βιομετασχηματισμού, οι οποίες θεωρούνται οι κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης των ενώσεων από το υδάτινο περιβάλλον. Η περιγραφή των παραπάνω φαινομένων εντός του οικοσυστήματος επιτυγχάνεται με χρήση κινητικών πρώτης τάξης. Εκτός του υπομοντέλου αναδυσόμενων ρύπων προτεραιότητας (ECQM), το μοντέλο περιλαμβάνει και ένα φυσικοχημικό υπομοντέλο (TWQM). Το φυσικοχημικό υπομοντέλο βασίζεται στην απλή εξίσωση Streeter-Phelps και τα φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία που μελετώνται είναι ο οργανικός άνθρακας (σε όρους BOD₅), το αμμωνιακό άζωτο (NH), το νιτρικό άζωτο (NO) και το διαλυμένο οξυγόνο (DO). Το μοντέλο εφαρμόζεται στα υδάτινα σώματα της Τάφρου Λαμίας και ενός τμήματος του Σπερχείου ποταμού, με σκοπό την εκτίμηση της κατάστασης τους λόγω των ρυπαντικών φορτίων που δέχονται. Αρχικά, διενεργήθηκε ανάλυση ευαισθησίας στο μοντέλο για τον προσδιορισμό των κρίσιμων παραμέτρων του. Στις παραμέτρους αυτές δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση κατά τη βαθμονόμηση του μοντέλου και αξιολογήθηκε η επιλογή των τιμών τους κατά την επαλήθευση του μοντέλου. Στη συνέχεια, ακολούθησε η εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου που διατρέχουν τα υδάτινα σώματα από την παρουσία των χημικών ενώσεων. Τέλος, εκπονήθηκε ανάλυση αβεβαιότητας μέσω της εφαρμογής Monte Carlo, με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση των εξωτερικών φορτίων στις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ενώσεων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι υπολογισμένες συγκεντρώσεις συγκλίνουν πολύ ικανοποιητικά στα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Κρισιμότερες παράμετροι του φυσικοχημικού υπομοντέλου είναι ο ρυθμός διάσπασης του BOD (K_1) και ο ρυθμός φυσικού επαναερισμού (K_2). Για τις φωτοευαίσθητες ενώσεις κυριότερος μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η διεργασία της φωτοδιάσπασης, η οποία επηρεάζεται σε υψηλό βαθμό από την παρουσία αλγών. Οι μετρημένες συγκεντρώσεις και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι μόνο οι ενδοκρινικοί διαταράκτες επιδρούν τοξικά στο υδάτινο περιβάλλον.

Λέξεις κλειδιά: μικροοργανικές ενώσεις, αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας, μαθηματική προσομοίωση, ποτάμια υδάτινα σώματα, εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου, ανάλυση αβεβαιότητας.

ABSTRACT

This postgraduate thesis deals with the study of the fate of micropollutants in surface water bodies through mathematical modelling. The target compounds belong to the category of emerging contaminants (EC), and, more specifically, they are non-steroidal anti-inflammatory drugs (naproxen, ibuprofen, ketoprofen, diclofenac) and endocrine disrupting chemicals (nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate, bisphenol A, triclosan). To simulate the fate of the target compounds, a mathematical model was developed that takes into account sorption, biodegradation, photodegradation and biotransformation processes, which are considered to be the main removal mechanisms from the aquatic environment. The description of the above processes in the ecosystem is achieved using first order kinetics. In addition to the emerging contaminants quality model (ECQM), the developed model also includes a physiochemical sub-model (TWQM). TWQM is based on the simple Streeter-Phelps equation and the physiochemical quality parameters studied are the organic carbon (in terms of BOD₅), ammonium nitrogen (NH), nitrate nitrogen (NO) and dissolved oxygen (DO). The developed model is applied to the water bodies Lamia's Ditch and Sperchios River, in order to assess their condition due to the pollutant loads they receive. Initially, a sensitivity analysis was performed on the model to determine its critical parameters. During model's calibration was placed particular emphasis at the influential parameters and the chosen values for each parameter were evaluated during model's validation. Subsequently, environmental risk assessment was performed to determine the risk on the water bodies due to the presence of chemical compounds. Finally, uncertainty analysis was carried out through Monte Carlo technique, in order to examine the effect of external loads on the concentrations of the target compounds. According to the results the simulated concentrations fit very satisfactorily to the available experimental data. The most critical parameters of the physiochemical sub-model are the rate of degradation of BOD (K_1) and the rate of natural reaeration (K_2). For photosensitive compounds, the main removal mechanism is the photodegradation process, which is highly influenced by the presence of algae. Measured concentrations and simulation results demonstrate that only endocrine disrupting chemicals effect toxically on the aquatic environment.

Keywords: micropollutants; emerging contaminants; mathematical modelling; river water bodies; environmental risk assessment; uncertainty analysis.

EXTENDED ABSTRACT

1. Introduction

One of the areas of environmental analysis that has been gathering the eyes of the scientific community in recent decades is the study of emerging contaminants. With the term of emerging contaminants (EC) are defined chemical compounds that not included in existing water quality regulations and appear to have a negative impact on the aquatic environment and on public health. These compounds enter the aquatic environment through point and diffuse sources of pollution and degrade the quality of water bodies.

The purpose of this diploma thesis is to develop a mathematical model capable of simulating the fate of EC in surface water and, more specifically, in river systems. For this reason, equations are developed to describe the physiochemical and biological processes responsible for reducing the presence of these compounds in surface water systems. The target compounds of this study belong to the categories of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs). The target compounds as representatives of NSAIDs are: Naproxen (NPX), Ibuprofen (IBU), Ketoprofen (KTP), Diclofenac (DCF) and of EDCs are: Nonylphenol (NP), Nonylphenol monoethoxylate (NP1EO), Nonylphenol diethoxylate (NP2EO), Bisphenol A (BPA) and Triclosan (TCS).

2. Methods

2.1 Model Description

A river water quality model has been developed to assess the fate of EC in surface waters. The model simulates the spatial distribution of target compounds under steady-state conditions. The mathematical model consists of two sub-models; a typical water quality model (TWQM) and an emerging contaminants quality model (ECQM). The TWQM is based on the well-known one-dimensional Streeter-Phelps model with some modifications, for example it takes into account diffuse sources of pollution and loads from the bottom deposits. TWQM describes the spatial variation of organic carbon (in terms of BOD₅), dissolved oxygen (DO), ammonium nitrogen (NH) and nitrate nitrogen (NO). The ECQM simulates the spatial variation of the target compounds in a river system. Removal of EC in natural water courses is associated with several physical, chemical and biochemical processes such as hydrolysis, volatilization, sorption, photodegradation, and biodegradation. According

to the literature, target compounds' fate in water courses is governed by sorption, photodegradation and biodegradation, while the contribution of hydrolysis and volatilization to the removal of them is negligible. In view of these findings ECQM simulates the processes of sorption, photodegradation and biodegradation. Furthermore, for the assessment of nonylphenol ethoxylates' fate is also taking into account the process of biotransformation, as long-chain ethoxylates are converted into short-chain compounds in the natural environment. The parameter that connects the two sub-models is DO, which under conditions can affect the fate of EC in the water bodies.

The studied area is separated in a series of river segments. Segments are separated by mean of junctions where tributaries or point sources enter. Model's equations are applied for each river segment.

2.2 Case Study

The developed model is applied to the Sperchios river basin, and, more specifically, to the river systems of the Lamia's Ditch and the estuary area of the Sperchios river (Figure 1). The Sperchios river (SR) is located in the Central-Eastern Greece. Its river basin covers an area of 1829.5 km², while the distance from springs to mouth is 82.9 km. One of the many rivers contributing to the SR is the Lamia's Ditch (LD) (also known as 'German Ditch'), which is one of the most important flood protection and irrigation project in the area. LD is the water recipient of the effluent of the WWTP of Lamia city. The WWTP has an average flowrate of 0.2 m³ sec⁻¹ and it consists of a typical activated sludge unit. The disposal point of WWTP effluent is located 2.8 km upstream of the confluence of LD with SR.

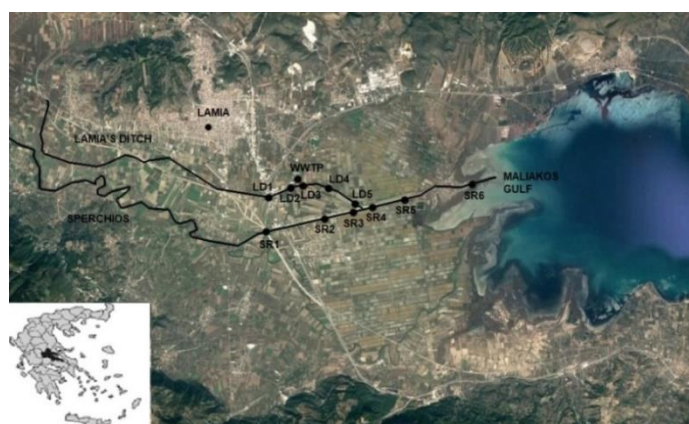


Figure 1: Map of the studied river systems indicating the sampling points

Figure 1 also presents the sampling points. It is noteworthy that the measured concentrations in SR before the contribution of LD into SR (Position SR3) are used

as boundary conditions in the model. Furthermore, due to the lack of data regarding to the sources of pollution for emerging contaminants besides domestic wastewater, the case study for the ECQM model is downstream of the disposal point of WWTP effluent and the measured concentrations at positions LD2 and SR3 are used as boundary conditions in the model.

2.3 Sensitivity Analysis

Sensitivity analysis is an important tool to gain an insight to model's response to a change of a parameter's value. This process aims to highlight the key model parameters that need to be cautiously selected and to provide a measure of the potential effect caused by the uncertainty in the selection of parameter. In this context a sensitivity analysis was performed by examining the spatial variation of model's results (in terms of the concentrations) as a result of changing the value of one parameter at a time. Therefore in each simulation run a parameter's value changed by 30% from its initial (default) value and the model's sensitivity was estimated through the following formula:

$$S_{p_j}^{y_i} = \frac{\frac{\Delta y_i}{y_{i,0}}}{\frac{\Delta p_j}{p_{j,0}}} \quad (1)$$

where Δy_i is the difference of the model's output between the nominal output $y_{i,0}$ (corresponding to the nominal parameter value $p_{j,0}$) and the perturbed output (corresponding to the altered value of p_j) and Δp_j is the difference between the nominal and the altered value of the parameter p_j .

2.4 Model's calibration and validation

Calibration of the model entails the adjustment of the most influential parameters highlighted in the sensitivity analysis in order to achieve a satisfactory fit of simulation results to the experimental data. More specifically a trial and error process was followed by choosing initial values for each calibrated parameter and examining the fit of model's results to the measured values. TWQM's calibration was applied for June to refer to the same period as the available measurements of the ECQM model. On the other hand, for the calibration of ECQM were used the target compounds NP, NP1EO and NP2EO. The calibration procedure was implemented by varying the two transformation rate constants ($K_{tr,NP1EO}$ and $K_{tr,NP2EO}$) and the two light extinction rate constants (K_W and K_A). The biodegradation and photodegradation rate constants for

each target compound were taken equal to those proposed by Koumaki *et al.* After calibration, model's validation was followed by adopting the fixed values of the parameters and checking the fit of the model's results with the corresponding measured data. TWQM's validation was performed for March and November, for which measurements were available, while ECQM's validation was applied for the other target compounds (NPX, IBU, KTP, DCF, BPA and TCS). The evaluation of the model's performance, i.e. how satisfactorily fit the simulation results to the experimental data, is based on two statistical indices, the Nash-Sutcliffe efficiency coefficient (NSE) and the percent bias (PBIAS). Performance criteria used to accept calibration results were $NSE > 0.8$ and $PBIAS \pm 20\%$.

2.5 Environmental Risk Assessment

Risk assessment is the most common approach to account for the impacts of aquatic environments exposure to chemicals. In this study the risk assessment was implemented with the Risk Quotient Method. Risk quotient (RQ) is expressed as the ratio of MEC over PNEC, where MEC is the maximum Measured Environmental Concentration (MEC) and PNEC is the predicted no effect concentration. In order to calculate PNEC for target compounds, acute toxicity data (EC50 or LC50) for algae, daphnids and fish from the literature were used. EC50 or LC50 values were divided by an assessment factor of 1000 to calculate PNEC values. In the cases where $RQ > 1$, i.e. MEC exceeds PNEC, then an ecotoxicological risk for the aquatic environment is suspected.

2.6 Uncertainty Analysis

In addition to the uncertainty in the model's parameters' values, which was examined through sensitivity analysis, there is also high uncertainty in model's input data, such as river flowrates, WWTP flowrate, concentrations in boundary conditions, WWTP effluent concentrations etc.

In order to examine the impact of the uncertainty of input data on the model's results, a stochastic analysis was carried out through Monte Carlo technique. More specifically, 5000 simulations were performed and in each simulation a random value was selected for each parameter from a range of possible values. A lognormal distribution was adopted for river's flowrate with average value and standard deviation representative of the available time series for June (modelled period). Accordingly a lognormal distribution was considered for WWTP flowrate with statistics based on available measurements (standard deviation equals to 15% of the

average value). Finally, concentrations at the boundaries and at the WWTP effluent were considered to follow uniform distribution with the possible values for each compound varying from 0.5 to 1.5 and from 0.8 to 1.2 of the measured value, respectively.

3. Results and Discussion

3.1 Sensitivity Analysis

3.1.1 Sub-model TWQM

Figure 2 presents the relative sensitivity of BOD and DO against the model parameters. We observe that the most critical parameters are the rate of degradation of BOD (K_1) and the rate of natural reaeration (K_2). These parameters require particular emphasis at model's calibration. The results of the model are not highly sensitive to the rest of the model parameters.

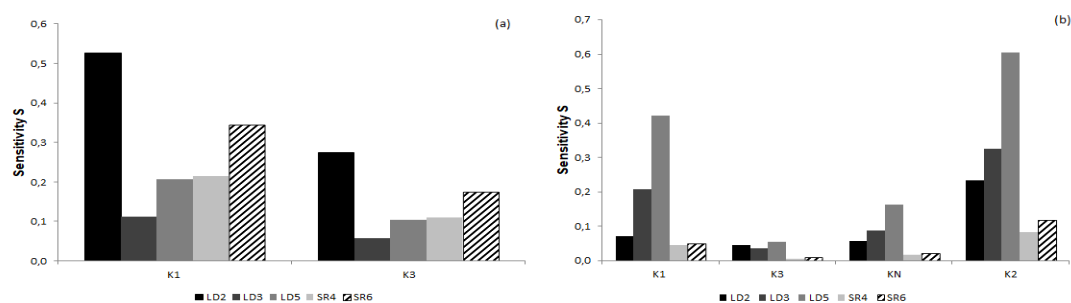


Figure 2: Relative sensitivity of physiochemical parameters concentrations on the values of several model's parameters a) BOD, b) DO

3.1.2 Sub-model ECQM

Figure 3 presents the relative sensitivity of the target compounds against the model parameters. For photosensitive compounds (NPX, IBU, KTP, DCF) we observe that the parameters associated with the photodegradation process are the most critical, i.e. the photodegradation rate constant K_{ph} and the light extinction coefficient due to chlorophyll (K_A). Sorption and biodegradation appear to have a negligible effect on the concentration of photosensitive compounds. Higher sensitivity values occur at position SR6, where target compounds concentrations have the lowest values. For the other compounds the relative sensitivity is low. More specifically, the concentrations of IBU and BPA are mainly affected by the biodegradation process, while the most critical parameter for nonylphenol ethoxylates (NP1EO and NP2EO) is the transformation rate constant K_{tr} . Finally, the concentration of NP is almost equally affected by sorption, biodegradation and photodegradation.

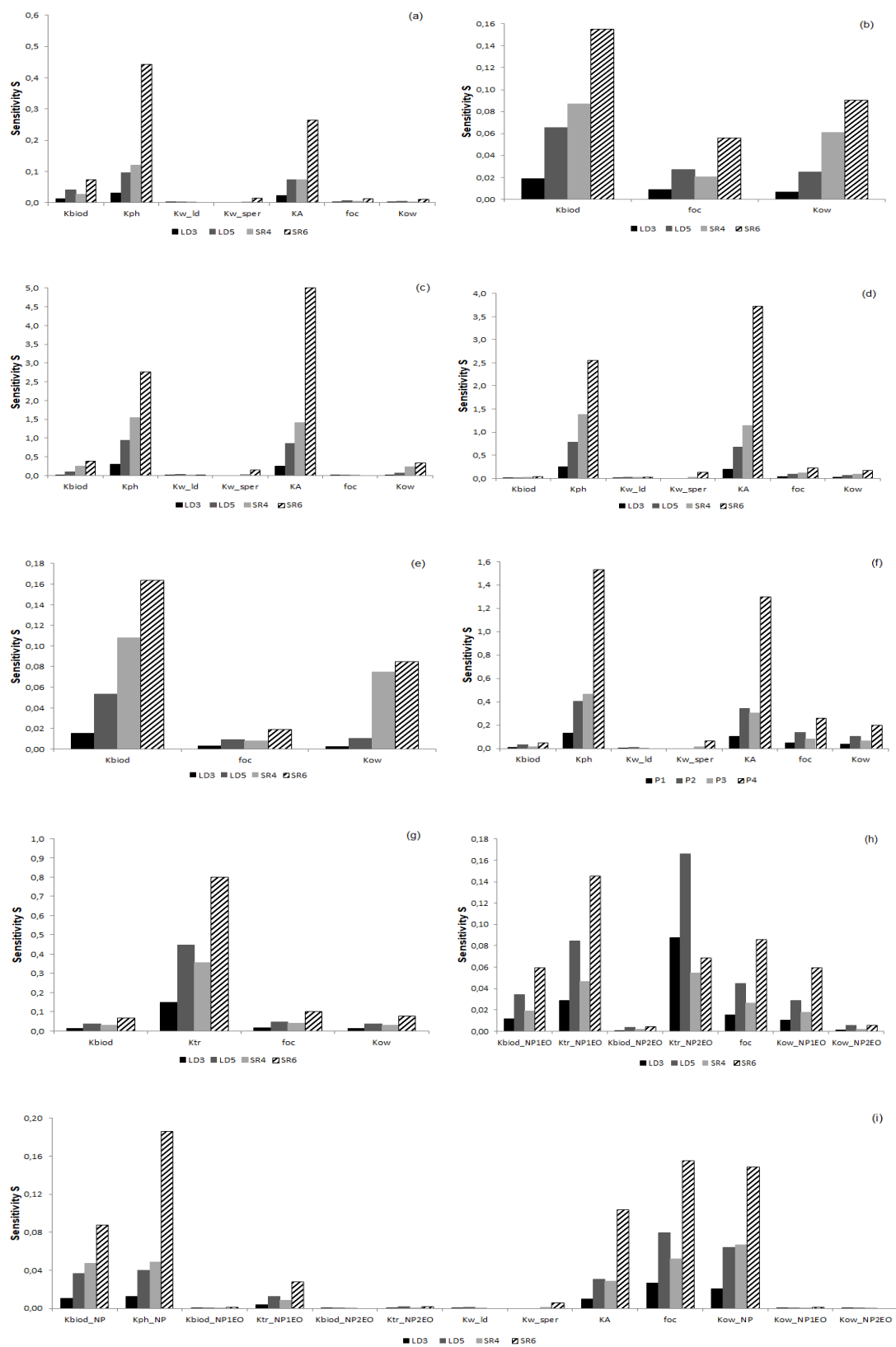


Figure 3: Relative sensitivity of target compounds concentrations on the values of several model's parameters a) NPX, b) IBU, c) KTP, d) DCF, e) BPA, f) TCS, g) NP2EO, h) NP1EO, i) NP

3.2 Model's calibration and validation

3.2.1 Sub-model TWQM

Figure 4 illustrates the results of the calibration procedure. We observe that for the selected values for each parameter was achieved a satisfactory fit between the simulated and measured concentrations. This was also confirmed by the statistical indices, as the NSE coefficient was equal to 0.91, 0.76, 0.84, 0.95, and the PBIAS was equal to -1.6%, 33.5%, -12.6%, 8.9% for BOD, NH, NO and DO respectively. Table 1 lists the chosen values for each parameter of the sub-model TWQM.

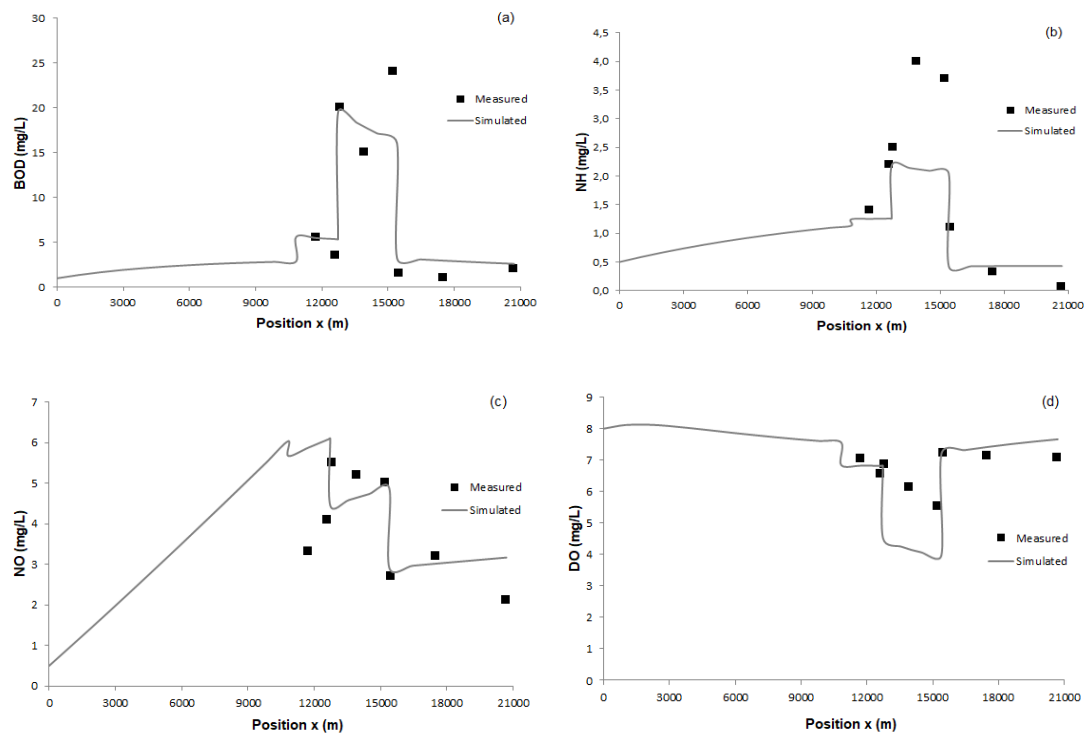


Figure 4: Spatial variation of physiochemical parameters concentration along the studied river system a) BOD, b) NH, c) NO, d) DO (Model calibration)

Table 1: Fixed values of TWQM's parameters

Parameter	Symbolism	Value
BOD degradation rate constant	K_1	0.30 d^{-1}
BOD settling rate constant	K_3	0.15 d^{-1}
Nitrification rate constant	K_N	0.20 d^{-1}
Denitrification rate constant	K_{DEN}	0.05 d^{-1}
Reaeration rate constant	K_2	1.30 d^{-1}
Saturation factor O_2	K_o	0.50 mg/L

Model's validation showed that only for DO the simulated concentrations fit satisfactorily with the experimental data. For the other physiochemical parameters, the values of the statistical indices NSE and PBIAS were not acceptable. However, it is thought that the sub-model TWQM has the ability to estimate the order of physiochemical parameters concentrations along the studied river system and in some positions with fairly high accuracy.

3.2.2 Sub-model ECQM

Figure 5 presents the results of the calibration procedure for ECQM. According to them, simulated concentrations fit very satisfactorily to the measured values for all target compounds used in the calibration process. For NP, NP1EO and NP2EO the NSE coefficients were equal to 0.96, 0.89 and 0.98 respectively, whereas PBIAS for the three compounds was equal to 2.5%, -2.6% and -4.3% respectively. Therefore, the success of the calibration is confirmed by statistic indices used. Table 2 lists the selected values for the parameters that used for ECQM's calibration.

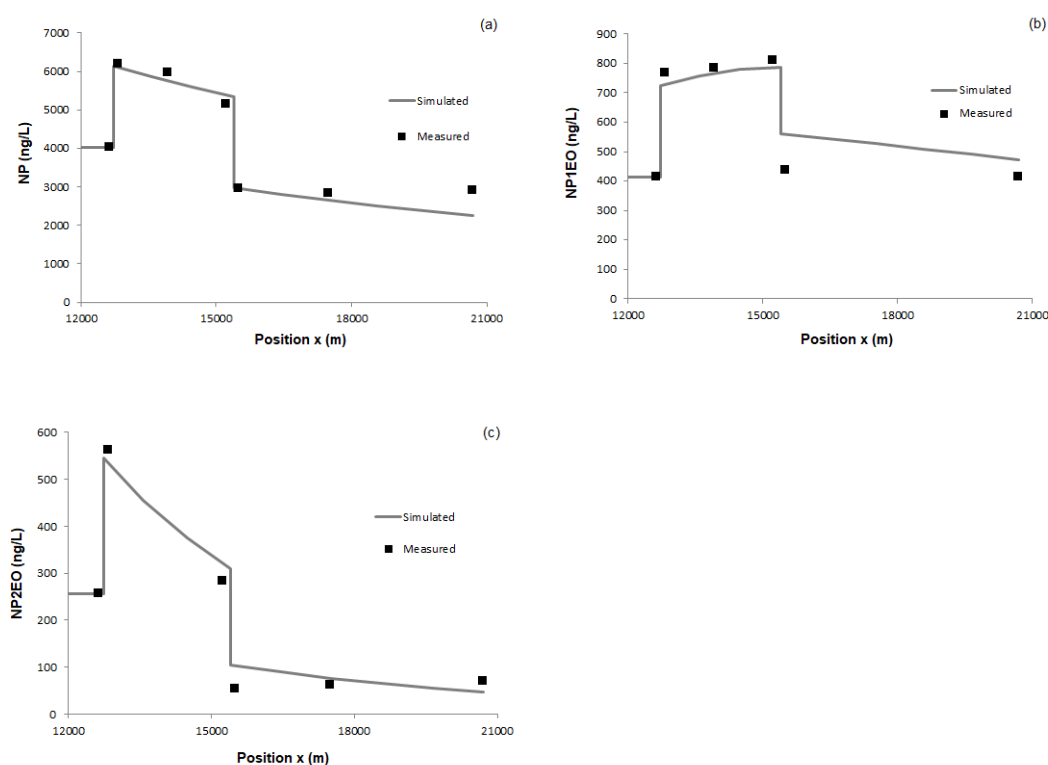


Figure 5: Spatial variation of target compounds concentration along the studied river system a) NP, b) NP1EO, c) NP2EO (Model calibration)

Table 2: Table 1: Fixed values of ECQM's parameters

Parameter	Symbolism	Value
Light extinction coefficient due to natural turbidity (Lamia's Ditch)	$K_{W,LD}$	0.30 m^{-1}
Light extinction coefficient due to natural turbidity (Sperchios)	$K_{W,SR}$	0.10 m^{-1}
Light extinction coefficient due to chlorophyll	K_A	$0.60 \text{ m}^2/\text{mg}$
NP2EO transformation rate constant	$K_{tr,NP2EO}$	1.00 d^{-1}
NP1EO transformation rate constant	$K_{tr,NP1EO}$	0.20 d^{-1}

After model's calibration the validation procedure followed. Validation's results showed that the simulated data for the other target compounds fit very satisfactorily to the measured concentrations. This is confirmed by the statistic indices used. More specifically NSE coefficients for NPX, IBU, KTP, DCF, BPA and TCS were equal to 0.89, 0.88, 0.75, 0.98, 0.78 and 0.98 respectively, while PBIAS for the six target compounds was equal to 10.4%, -11.2%, -21.6%, 3.0%, 8.2% and 1.1% respectively.

3.3 Environmental Risk Assessment

In order to perform environmental risk analysis from the presence of the target compounds to the studied river system, calculation of the RQ for three trophic levels (algae, *Daphnia Magna*, fish) was implemented. The RQ of each target compound for each trophic level was calculated by using the maximum measured concentration. According to the results illustrated in Table 3, all pharmaceutical target compounds exhibit low RQ values for all trophic levels examined and therefore they don't cause toxicity problems in the aquatic environment. On the other hand, all EDCs present increased RQ values for most of the trophic classes examined and an ecotoxicological risk for the aquatic environment is suspected. NP and NP1EO exhibit RQ values greater than 1 for the three trophic levels examined, while environmental risk for fish from TCS presence is also high. In addition, RQ can be calculated by using the simulated data, in order to detect the areas of the studied river system presenting the major ecological risks.

Table 3: Risk Quotients along the studied river system for three trophic levels (algae, *Daphnia Magna*, fish)

Target Compound	Algae	Daphnia Magna	Fish
NPX	<1	<1	<1
IBU	<1	<1	<1
KTP	<1	<1	<1
DCF	<1	<1	<1
NP	31	69	883
NP1EO	2.6	2.5	3.7
NP2EO	1.0	<1	1.7
BPA	<1	<1	1.2
TCS	103	<1	<1

3.4 Uncertainty Analysis

Figure 6 presents the spatial distribution of the target compounds concentration along the studied river system for different exceedance probabilities. More specifically, are illustrated the 50th, 80th, 90th and 95th percentile of the spatial distribution. These Figures account for the uncertainty of input data to simulation results thus providing important information especially in decision makers when evaluating a proposed management plan. For example, by decreasing the uncertainty from 20% to 5% an increase in maximum concentrations of chemicals compounds to the order of 6-10% is recorded.

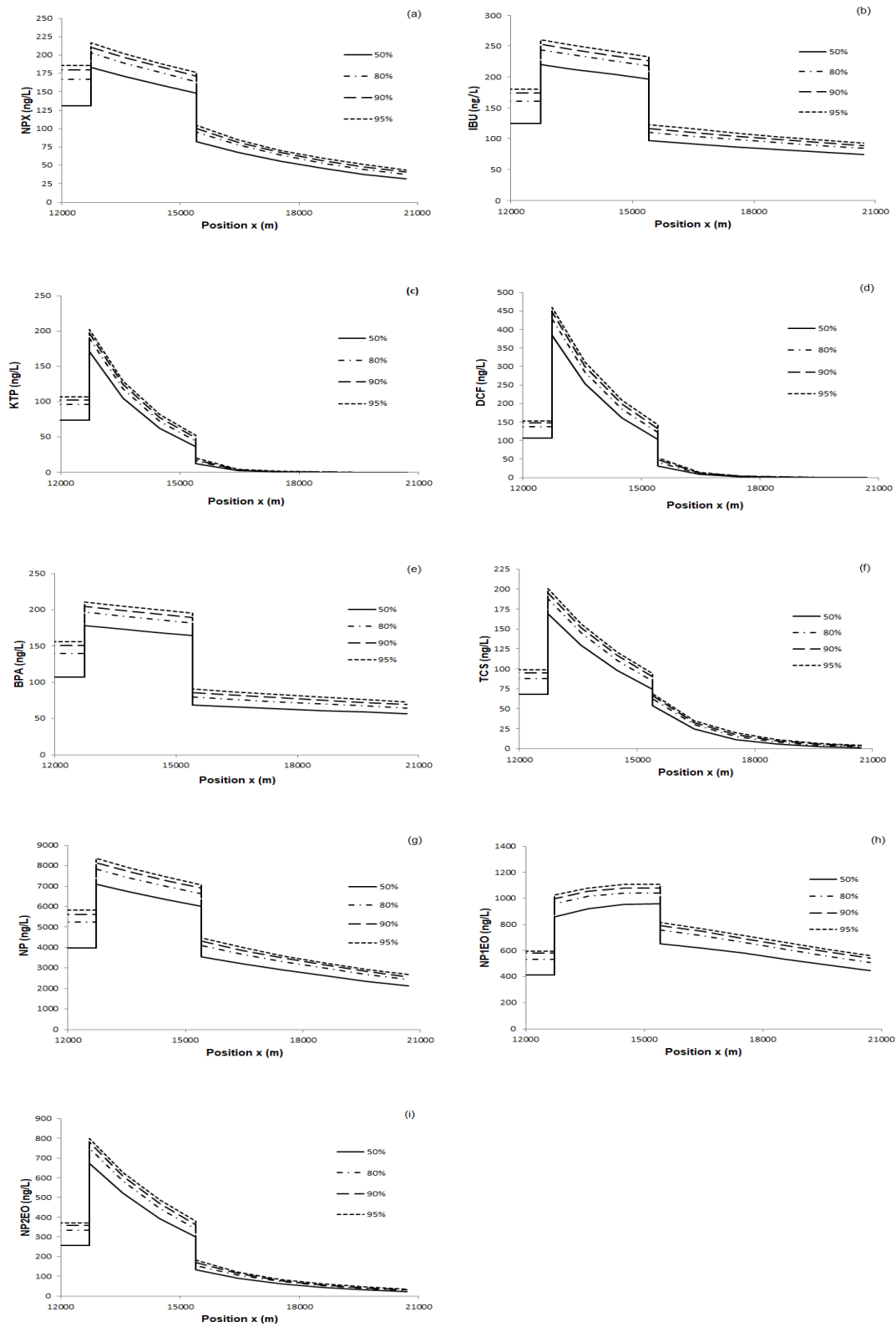


Figure 6: Spatial distribution of target compounds concentration along the studied river system for different exceedance probabilities a) NPX, b) IBU, c) KTP, d) DCF, e) BPA, f) TCS, g) NP, h) NP1EO, i) NP2EO.

4. Conclusions

The purpose of this study was to assess the fate of emerging contaminants along river system through mathematical modelling. A mathematical model was developed consisting of a typical water quality model (TWQM) and an emerging contaminants quality model (ECQM). Through the sensitivity analysis, the most critical parameters of each sub-model were highlighted. For TWQM the degradation rate constant of BOD (K_1) and the reaeration rate constant (K_2) are the most influential, while the ECQM's results are more sensitive to the parameters associated with photodegradation process. ECQM's results fit very satisfactorily to the experimental data of the target compounds. The environmental risk assessment showed that the presence of pharmaceutical compounds does not cause an ecotoxicological risk to the aquatic environment. In contrast, the presence of EDCs is expected to be toxic for the three trophic levels examined (algae, *Daphnia magna* and fish). The uncertainty analysis demonstrated that a decrease from 20% to 5% in uncertainty levels results in an increase of 6-10% in the maximum concentrations of the target compounds.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο εργασίας

1.2 Διάρθρωση εργασίας

1. Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο εργασίας

Ένας από τους τομείς περιβαλλοντικών αναλύσεων που συγκεντρώνει τα βλέμματα της επιστημονικής κοινότητας τις τελευταίες δεκαετίες είναι η μελέτη των «αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας». Ως «αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας» ορίζονται χημικές ενώσεις που δεν περιλαμβάνονται στους υπάρχοντες κανονισμούς ποιότητας υδάτων και φαίνεται να επιδρούν αρνητικά στο υδάτινο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία. Οι ενώσεις αυτές εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον είτε σημειακά είτε μέσω διάχυτων πηγών ρύπανσης και υποβαθμίζουν την ποιοτική κατάσταση των υδάτινων σωμάτων.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου ικανού να προσομοιώνει την τύχη αυτών των μικροοργανικών ενώσεων στα επιφανειακά νερά και, πιο συγκεκριμένα, σε ποτάμια συστήματα. Για το λόγο αυτό καταστρώνονται εξισώσεις για την περιγραφή των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που ευθύνονται για την μείωση της παρουσίας των ενώσεων αυτών σε επιφανειακά υδάτινα συστήματα. Οι ενώσεις που προσομοιώνονται στο αναπτυσσόμενο μοντέλο ανήκουν στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (NSAIDs) και των ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs).

1.2 Διάρθρωση εργασίας

Εκτός της παρούσας εισαγωγής (Κεφάλαιο 1), η μεταπτυχιακή εργασία αποτελείται από ακόμη έξι κεφάλαια.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η θεωρητική ανασκόπηση που σχετίζεται με το αντικείμενο της εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφονται συνοπτικά τα γνωστότερα μοντέλα ποιότητας υδάτων ποταμών που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα, καθώς και προσπάθειες που έχουν γίνει για την προσομοίωση της τύχης μικροοργανικών ενώσεων σε επιφανειακά νερά. Επιπλέον, γίνεται μια σύντομη παρουσίαση των μικροοργανικών ενώσεων που εξετάζονται στο αναπτυσσόμενο μοντέλο.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η αναλυτική περιγραφή του μοντέλου που αναπτύσσεται. Ειδικότερα, παρουσιάζονται οι διεργασίες που επηρεάζουν τη δίατα κάθε εξεταζόμενης ένωσης και καταγράφονται οι εξισώσεις από τις οποίες εξάγεται η συγκέντρωση κάθε ουσίας σε κάθε θέση του ποταμού.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση της προσομοιούμενης περιοχής. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα υδάτινα σώματα στα οποία εφαρμόζεται το μοντέλο, καταγράφονται οι ρυπαντικές πιέσεις που δέχεται κάθε ποταμός και περιγράφεται ο τρόπος εκτίμησης των επιφανειακών απορροών των ποταμών και άλλων φυσικών παραμέτρων.

Το πέμπτο κεφάλαιο αποτελεί την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Ειδικότερα, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα όλων των εφαρμογών που εκπονήθηκαν.

Το έκτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από το σύνολο των εφαρμογών.

Τέλος, στο έβδομο κεφάλαιο καταγράφονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την συγγραφή της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Κεφάλαιο 2

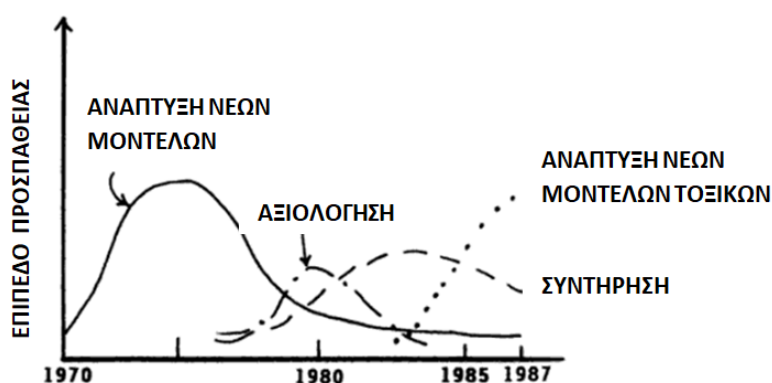
Θεωρητική Ανασκόπηση

- 2.1 Ιστορική εξέλιξη μοντέλων
- 2.2 Περιγραφή μοντέλων ποιότητας υδάτων ποταμών
- 2.3 Περιγραφή μοντέλων για τη διερεύνηση
 μικροοργανικών ενώσεων
- 2.4 Εξεταζόμενοι αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας

2. Θεωρητική Ανασκόπηση

2.1 Ιστορική εξέλιξη μοντέλων

Η ανάγκη ελέγχου της ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος και προστασίας της δημόσιας υγείας, οδήγησε στη διερεύνηση των φυσικών, χημικών και βιολογικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα υδάτινο σώμα. Η πρώτη προσπάθεια προσομοίωσης της ρυπαντικής κατάστασης ενός ποταμού έλαβε χώρα το 1925 από τους Streeter και Phelps, οι οποίοι περιέγραψαν τις διεργασίες που επηρεάζουν την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO) και του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand, BOD) σε ένα ποταμό. Η απλή αυτή μαθηματική προσομοίωση αποδείχτηκε ιδιαίτερα χρήσιμη, καθώς αποτέλεσε τη βάση για τη διερεύνηση νέων μοντέλων με την πάροδο του χρόνου. Μερικά από τα μοντέλα που βασίστηκαν στην προσομοίωση Streeter-Phelps είναι το DECS (Thomann, 1963), το DOSAG (Texas Water Development Board, 1970), το QUAL I (Masch and Associates, 1970), το QUAL II (Water Resources Engineers Inc., 1973). Συγκριτικά με την απλή προσομοίωση Streeter-Phelps, επιπρόσθετες παράμετροι που εξετάζονται στα παραπάνω μοντέλα είναι το άζωτο (αμμωνία, νιτρώδη, νιτρικά), ο φώσφορος, τα άλατα, η αλληλεπίδραση μεταξύ υδάτινης στήλης και πυθμενικών αποθέσεων, οι μη σημειακές πιέσεις ρυπαντικών ουσιών κ.α.



Σχήμα 2.1: Ανάπτυξη, αξιολόγηση και συντήρηση μοντέλων ποιότητας υδάτων ποταμών για τις δεκαετίες 1970 και 1980 (Πηγή: McCutcheon, 1989)

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1, στο πρώτο μισό της δεκαετίας του 1970 παρατηρήθηκε σημαντική ανάπτυξη νέων μοντέλων, η οποία οφείλεται στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των υπολογιστών και των μαθηματικών τεχνικών που την συνόδευσαν. Στη συνέχεια, δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στην αξιολόγηση και στην συντήρηση των υπάρχοντων μοντέλων.

Ένα ακόμη αρκετά διαδεδομένο μοντέλο προσομοίωσης ποταμού είναι το WASP, το οποίο αναπτύχθηκε από τον Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA) το 1983 (Di Toro *et al.*). Σε αντίθεση με άλλα μοντέλα, προσέφερε στον χρήστη ένα σημαντικό βαθμό ευελιξίας, καθώς του δινόταν η δυνατότητα να επιλέξει μεταξύ διαφορετικών θεωρήσεων ροής (μονοδιάστατος, δισδιάστατος αποδέκτης) και βιοχημικών εκφράσεων (γραμμικές, μη γραμμικές κινητικές). Τελευταία έκδοση των μοντέλων WASP αποτελεί το WASP7 (Wool *et al.*, 2001), το οποίο μπορεί να συνδεθεί με υδροδυναμικά μοντέλα και μοντέλα πυθμενικών αποθέσεων. Τα τελευταία έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν ροές, ταχύτητες, θερμοκρασία, αλατότητα και ροές ιζημάτων.

Τις τελευταίες δεκαετίες δόθηκε έμφαση στην ολοκληρωμένη ανάλυση του αστικού συστήματος λυμάτων. Σκοπός της ανάλυσης αυτής είναι η βελτιστοποίηση της λειτουργίας των αποχετευτικών συστημάτων και των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), που θα έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη καλύτερης ποιότητας στον υδάτινο αποδέκτη. Στόχος είναι η σύνδεση των μοντέλων ενεργού ιλύος με μοντέλα προσομοίωσης ποιότητας υδάτων ποταμού για την αξιολόγηση του ολοκληρωμένου συστήματος. Δυο από τα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί και έχουν χρησιμοποιηθεί μεταξύ άλλων για την προσομοίωση του ποταμού σε τέτοιες αναλύσεις είναι το DUFLOW (Lijklema, 1996) και το RWQM1 (Reichert *et al.*, 2001), για τα οποία γίνεται μια σύντομη περιγραφή στην επόμενη παράγραφο.

Όπως παρατηρούμε από το Σχήμα 2.1, από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 ξεκίνησε η ανάπτυξη μοντέλων για την προσομοίωση τοξικών ουσιών στα υδάτινα συστήματα. Τέτοιες ουσίες είναι και οι μικροοργανικές ενώσεις, όπως φαρμακευτικές ουσίες, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ενδοκρινικοί διαταράκτες, φυτοφάρμακα κ.α., οι οποίες έχουν χαρακτηριστεί ως αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας. Ένα από τα πρώτα μοντέλα που αναπτύχθηκε για την προσομοίωση μικροοργανικών ενώσεων ήταν το ChemCan (Mackay *et al.*, 1996). Το μοντέλο αυτό εκτιμά τις συγκεντρώσεις χημικών ενώσεων σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα, όπως στον αέρα, σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, στο έδαφος κ.α. Επιπλέον, κατά καιρούς για τη διερεύνηση της τύχης μικροοργανικών ενώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί μοντέλα ποιότητας υδάτων ποταμών, όπως το WASP (USEPA 1983), το QUAL2E (USEPA 1985), το RWQM1 (Reichert *et al.*, 2001) και το MIKE 11 (DHI 2003). Ωστόσο το κοινό χαρακτηριστικό όλων των παραπάνω μοντέλων είναι ότι δεν προσομοιώνουν τη λειτουργία ΕΕΛ, η οποία αποτελεί την κύρια πηγή μικροοργανικών ενώσεων στα επιφανειακά ύδατα. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν μοντέλα ολοκληρωμένης ανάλυσης, τα οποία λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ΕΕΛ και του

υδάτινου αποδέκτη. Δυο από τα πιο διαδεδομένα μοντέλα είναι το PhATE (2004) και το GREAT-ER (1997), τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη πολλών ποταμών των ΗΠΑ και της Ευρώπης αντίστοιχα. Πέρα αυτών των δύο, έχουν αναπτυχθεί κι άλλα μοντέλα για την προσομοίωση ολοκληρωμένου συστήματος αστικών λυμάτων (Vezzaro *et al.*, 2014)(Mannina *et al.*, 2017). Σε επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται συνοπτικά μοντέλα για τη διερεύνηση της τύχης μικροοργανικών ενώσεων.

2.2 Περιγραφή μοντέλων ποιότητας υδάτων ποταμών

2.2.1 Απλή προσομοίωση Streeter-Phelps

Στα πλαίσια μιας μελέτης στον ποταμό Οχάιο, οι Streeter και Phelps ανέπτυξαν το πρώτο σημαντικό μοντέλο ποιότητας υδάτων το 1925, περιγράφοντας την σχέση των BOD και DO σε ένα ποταμό. Στην απλή αυτή προσομοίωση γινόταν η εκτίμηση ότι σε ένα μονοδιάστατο αποδέκτη, που επικρατούν μόνιμες συνθήκες, υπό μια σταθερή παροχή ρυπαντικού φορτίου στη θέση $x=0$ του ποταμού, το έλλειμμα διαλυμένου οξυγόνου είναι αποτέλεσμα δυο διεργασιών: α) της κατανάλωσης οξυγόνου εξαιτίας της οξειδωσης της οργανικής ύλης και β) της προσφοράς οξυγόνου στην υδάτινη στήλη μέσω του φυσικού επαναερισμού.

Συμβολίζοντας με F την οργανική ύλη, κατά μήκος του ποταμού θα έχουμε:

$$U_x \frac{\partial F}{\partial x} = -K_1 F \quad (2.1)$$

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης 2.1 δίνει:

$$F_{(x)} = F_0 e^{-K_1(x/U_x)} \quad (2.2)$$

όπου $F_{(x)}$: η συγκέντρωση του BOD σε τυχούσα θέση x

F_0 : η συγκέντρωση του BOD στη θέση $x=0$

K_1 : σταθερά διάσπασης του BOD (d^{-1})

Αντίστοιχα, συμβολίζοντας με D το έλλειμμα οξυγόνου ($D=DO_s-DO$ =Συγκέντρωση κορεσμού οξυγόνου – Συγκέντρωση Διαλυμένου Οξυγόνου), η διαίτα του D θα δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{\partial D}{\partial x} - K_1 F + K_2 D = 0 \Rightarrow U_x \frac{\partial D}{\partial x} + K_2 D - K_1 F_0 e^{-K_1(x/U_x)} = 0 \quad (2.3)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση θα έχουμε:

$$D_{(x)} = \frac{K_1 F_0}{K_2 - K_1} \left(e^{-K_1(x/U_x)} - e^{-K_2(x/U_x)} \right) + D_0 e^{-K_2(x/U_x)} \quad (2.4)$$

όπου $D_{(x)}$: έλλειμμα διαλυμένου οξυγόνου σε τυχούσα θέση x

D_0 : έλλειμμα οξυγόνου στη θέση $x=0$

K_2 : σταθερά φυσικού επαναερισμού (d^{-1})

Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η μορφή της καμπύλης που περιγράφει η εξίσωση του διαλυμένου οξυγόνου.

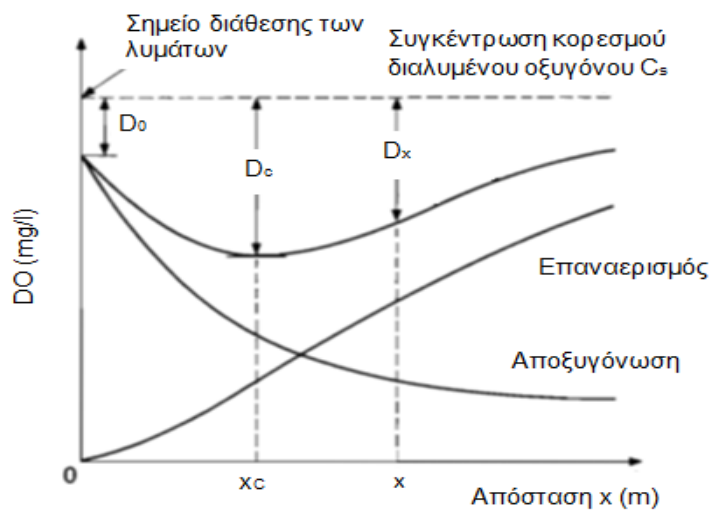
Το κρίσιμο έλλειμμα οξυγόνου υπολογίζεται από την σχέση:

$$D_c = \frac{F_0}{f[f\{1 - (f - 1)(D_0/F_0)\}]^{1/(f-1)}} \quad (2.5)$$

και εμφανίζεται στη θέση:

$$x_c = \frac{U_x}{K_1} \ln \left(\frac{F_0}{f D_c} \right) \quad (2.6)$$

όπου f : συντελεστής αυτοκαθαρισμού = K_2/K_1



Σχήμα 2.2: Κατανομή DO κατά μήκος του ποταμού

2.2.2 Γενικευμένη προσομοίωση Streeter-Phelps

Στην προηγούμενη παράγραφο παρουσιάστηκε το απλοποιημένο μοντέλο Streeter-Phelps, το οποίο λάμβανε υπόψη μόνο την οξειδωση της οργανικής ύλης και τον ατμοσφαιρικό επαναερισμό του ποταμού. Πέραν αυτών, όμως, στα υδατορεύματα λαμβάνουν χώρα αρκετές διεργασίες που επιδρούν στην ισορροπία του διαλυμένου οξυγόνου.

Έχουν προταθεί διάφορες τροποποιήσεις του μοντέλου Streeter-Phelps λαμβάνοντας υπόψη κάποιες επιπλέον διαδικασίες και υιοθετώντας διάφορες παραδοχές, με σκοπό την περιγραφή της κατανομής του BOD και του DO κατά μήκος ενός ποταμού. Μερικές από τις τροποποιήσεις αυτές είναι οι εξής.

Ο Thomas (1948) επεσήμανε ότι μέρος του BOD μπορεί να απομακρυνθεί μέσω καθίζησης χωρίς κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου, καθώς και ότι ο ρυθμός καθίζησης είναι ανάλογος του υπάρχοντος BOD.

Ο Camp (1963) πρότεινε την ενσωμάτωση ενός σταθερού ρυθμού προσθήκης BOD στο υπερκείμενο υγρό από τις πυθμενικές αποθέσεις, καθώς και ενός ρυθμού παραγωγής οξυγόνου λόγω φωτοσύνθεσης.

Προτάθηκαν και άλλα μοντέλα από τους O'Connor (1962), Camp (1963), Dobbins (1964), Hansen και Frankel (1965), O'Connor (1968) και Di Toro (1970), όπου στο καθένα γίνονται διαφορετικές παραδοχές για τις διεργασίες και τους παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη. Συγκεντρωτικά, εκτιμάται ότι οι σημαντικότερες διεργασίες που αμελούνται στην προσομοίωση Streeter-Phelps και επιδρούν στη δίαπτα του διαλυμένου οξυγόνου είναι οι ακόλουθες (Ανδρεαδάκης κ.α., 2008):

1. Κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου λόγω νιτροποίησης.
2. Απομάκρυνση BOD λόγω καθίζησης.
3. Προσθήκη BOD από μη σημειακές πηγές.
4. Προσθήκη BOD λόγω επαναιώρησης οργανικών αποθέσεων και διάχυσης οργανικών ουσιών που υπάρχουν στις αποθέσεις.
5. Απομάκρυνση διαλυμένου οξυγόνου λόγω διάχυσης προς τις πυθμενικές αποθέσεις για την ικανοποίηση της ζήτησης οξυγόνου στο αερόβιο τμήμα του στρώματος αυτού.
6. Απομάκρυνση διαλυμένου οξυγόνου λόγω έκλυσης αερίων από αναερόβιες πυθμενικές αποθέσεις.
7. Προσθήκη οξυγόνου λόγω της φωτοσυνθετικής δράσης των αλγών και των φυτών γενικότερα.
8. Απομάκρυνση διαλυμένου οξυγόνου λόγω της αναπνοής των αλγών και των φυτών.

Οι πυθμενικές αποθέσεις είναι πιθανό να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ισορροπία του διαλυμένου οξυγόνου σε περιπτώσεις αβαθών και μεγάλου πλάτους ποταμούς, ενώ αναμένεται να έχουν μικρή επίδραση σε στενούς και βαθείς ποταμούς (Ανδρεαδάκης κ.α., 2008).

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω διεργασίες προκύπτουν οι εξής εξισώσεις.

Για το BOD θα έχουμε:

$$U_x \frac{\partial F}{\partial x} = -K_1 F - K_3 F + F_\alpha \Rightarrow U_x \frac{\partial F}{\partial x} + K_1 F + K_3 F - F_\alpha = 0 \quad (2.7)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω διαφορική εξίσωση προκύπτει:

$$F_{(x)} = F_0 e^{-(K_1+K_3)(x/U_x)} + \frac{F_\alpha}{K_1 + K_3} \left(1 - e^{-(K_1+K_3)(x/U_x)}\right) \quad (2.8)$$

όπου K_1 : συντελεστής διάσπασης BOD (d^{-1})

K_3 : συντελεστής καθίζησης BOD (d^{-1})

F_α : ταχύτητα συμβολής στο BOD λόγω μη σημειακών ρύπων και πυθμενικών αποθέσεων ($gr/m^3 \cdot d$)

Για το έλλειμμα οξυγόνου θα έχουμε:

$$U_x \frac{\partial D}{\partial x} = K_1 F - K_2 D + K_N N + S_b \pm R \Rightarrow$$

$$U_x \frac{\partial D}{\partial x} + K_2 D - K_1 F - K_N N - S_b \pm R = 0 \quad (2.9)$$

Αντικαθιστώντας στη διαφορική εξίσωση 2.9 την εξίσωση του BOD (2.8) έχουμε:

$$U_x \frac{\partial D}{\partial x} + K_2 D - K_1 \left\{ F_0 e^{-(K_1+K_3)(x/U_x)} + \frac{F_\alpha}{K_1 + K_3} \left(1 - e^{-(K_1+K_3)(x/U_x)}\right) \right\} - K_N N - S_b \pm R = 0 \quad (2.10)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 2.10 προκύπτει:

$$D_{(x)} = D_0 e^{-K_2(x/U_x)}$$

$$+ F_0 \left[\frac{K_1}{K_2 - (K_1 + K_3)} \left(e^{-(K_1+K_3)(x/U_x)} - e^{-K_2(x/U_x)} \right) \right]$$

$$+ F_\alpha \left[\frac{K_1}{K_2(K_1 + K_3)} \left(1 - e^{-K_2(x/U_x)} \right) \right. \\ \left. - \frac{K_1}{(K_2 - (K_1 + K_3))(K_1 + K_3)} \left(e^{-(K_1+K_3)(x/U_x)} - e^{-K_2(x/U_x)} \right) \right]$$

$$+ N_0 \left[\frac{K_N}{K_2 - K_N} \left(e^{-K_N(x/U_x)} - e^{-K_2(x/U_x)} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{S_b}{K_2} \left(1 - e^{-K_2(x/U_x)} \right) \\
& \pm \frac{R}{K_2} \left(1 - e^{-K_2(x/U_x)} \right)
\end{aligned} \tag{2.11}$$

όπου K_2 : συντελεστής φυσικού επαναερισμού (d^{-1})

N_0 : αρχική συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου σε όρους βιοχημικής ζήτησης οξυγόνου ($4,57 \times$ συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου σε mg/L)

K_N : ρυθμός νιτροποίησης (d^{-1})

S_b : ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου λόγω πυθμενικών αποθέσεων

R : μέση «καθαρή» συνεισφορά ελλείμματος οξυγόνου λόγω της δράσης αλγών και φυτών. Το πρόσημο εξαρτάται από το αν η παραγωγή οξυγόνου είναι μεγαλύτερη από την κατανάλωση (-) ή το αντίθετο (+).

2.2.3 Μοντέλο DUFLOW

Το DUFLOW (Dutch Flow) είναι ένα πακέτο προσομοίωσης των υδραυλικών και βιοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα ποταμό (Stowa/ MX Systems, 2004). Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε από τα Πανεπιστήμια TU Delft και Wageningen, στοχεύοντας στην προσομοίωση της δίαιτας του διαλυμένου οξυγόνου, της οργανικής ύλης και της αμμωνίας σε έναν ποταμό.

Οι κύριες μεταβλητές που περιλαμβάνονται στο μοντέλο είναι το διαλυμένο οξυγόνο (DO), η οργανική ύλη (διαιρεμένη σε διάφορες μορφές) και το αμμώνιο (NH_4).

Όσον αφορά το οργανικό υπόστρωμα, αυτό περιγράφεται από το βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Το BOD κλασματοποιείται σε BOD_{fast} και BOD_{slow} , ενώ και ένα κλάσμα του COD είναι διαθέσιμο ως BOD_{slow} . Το BOD_{fast} διαιρείται σε BOD_1 , το οποίο αντιπροσωπεύει το ευκολοδιασπάσιμο κλάσμα της ύλης, και σε BOD_{1p} , το οποίο αντιπροσωπεύει το σωματιδιακό τμήμα. Κατά τον ίδιο τρόπο διαιρείται και το BOD_{slow} σε BOD_2 και BOD_{2p} . Επιπροσθέτως, στο μοντέλο χρησιμοποιείται και η μεταβλητή BOD_s , η οποία αντιπροσωπεύει μια προσωρινή ζήτηση οξυγόνου λόγω πυθμενικών αποθέσεων και περιγράφει την επίδραση της μεταγενέστερης κατανάλωσης οξυγόνου λόγω της παροχέτευσης λυμάτων στον ποταμό.

Οι βιολογικές διεργασίες που περιγράφονται στο μοντέλο είναι:

1. Οξειδωση οργανικής ύλης: Η οργανική ύλη οξειδώνεται παρουσία οξυγόνου, τόσο στην υδάτινη στήλη όσο και στα ιζήματα. Ο ρυθμός της οξειδωσης

εξαρτάται γραμμικά από την διαθεσιμότητα του υποστρώματος, ενώ η εξάρτηση από το οξυγόνο περιγράφεται από κινητική Monod.

2. Νιτροποίηση: Η νιτροποίηση του αμμωνίου παρατηρείται παρουσία οξυγόνου. Ο ρυθμός νιτροποίησης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του αμμωνίου, ενώ η εξάρτηση από το οξυγόνο περιγράφεται από έκφραση Monod. Η διεργασία λαμβάνει χώρα με μικρότερο ρυθμό από την οξειδωση της οργανικής ύλης.
3. Φωτοσύνθεση: Λόγω της φωτοσύνθεσης έχουμε παραγωγή οξυγόνου, με τον ρυθμό της να εξαρτάται από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και την συγκέντρωση των μακροφύτων στο σύστημα.
4. Αποσύνθεση μακροφύτων: Η αναπνοή των μακροφύτων προσομοιώνεται ως μια συνεχής διεργασία που εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση των μακροφύτων στο σύστημα. Πρόκειται για μια διεργασία που οδηγεί στη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα.

Πέρα από τις βιολογικές, στο μοντέλο προσομοιώνονται και φυσικές διεργασίες και πιο συγκεκριμένα οι εξής:

5. Επαναερισμός: Ο φυσικός επαναερισμός προσομοιώνεται ως μια διεργασία διάχυσης οξυγόνου από την ατμόσφαιρα στην υγρή στήλη. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στον ποταμό.
6. Καθίζηση: Τα σωματιδιακά κλάσματα της ύλης (BOD_{1p} , BOD_{2p}) υφίστανται καθίζηση και αποθηκεύονται στο ίζημα ως BOD_s .
7. Επαναιώρηση: Στο μοντέλο προσομοιώνεται με τη μορφή διάχυσης επαναιώρηση οργανικής ύλης (BOD_1 , BOD_2) και αμμωνίου (NH_4) από τον πυθμένα στην υδάτινη στήλη.

Πίνακας 2.1: Στοιχειομετρικός πίνακας μοντέλου DUFLOW

Μεταβλητή →	DO	BOD1	BOD1p	BOD2	BOD2p	NH4	BODs	Ρυθμός
Βιολογικές Διεργασίες								
1α.Οξειδωση του BOD1	-1	-1						$K_{d1} \cdot \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \cdot BOD1$
1β.Οξειδωση του BOD2	-1			-1				$K_{d2} \cdot \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \cdot BOD2$
2α.Οξειδωση του BOD1p	-1		-1					$K_{d1} \cdot \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \cdot BOD1p$
2β.Οξειδωση του BOD2p	-1				-1			$K_{d2} \cdot \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \cdot BOD2p$
3α.Οξειδωση ιζήματος - συνεχής	-1							$K_{dSOD} \cdot \frac{SOD}{Z} \cdot \frac{O_2}{K_{SO_2} + O_2}$
3α.Οξειδωση ιζήματος - προσωρινή	-1						-1	$K_{dBODs} \cdot \frac{BODs}{Z} \cdot \frac{O_2}{K_{SO_2} + O_2}$
4α.Φωτοσύνθεση αλγών	1							$K_{prodM} \cdot I \cdot \frac{M}{Z}$
4β.Αποσύνθεση αλγών	-1							$K_{prodM} \cdot \frac{M}{Z}$
5.Νιτροποίηση	-4.57					-1		$K_{nit} \cdot \frac{O_2}{K_{NO_2} + O_2} \cdot NH4$
Φυσικές Διεργασίες								
6α. Καθίζηση του BOD1p			-1					$V_{s1} \cdot BOD1p$
6β. Καθίζηση του BOD2p					-1			$V_{s2} \cdot BOD2p$
7.Αερισμός	1							$K_{La} \cdot (C_s - O_2)$
8α.Διάχυση του BOD1		1						$\frac{SBOD1}{Z}$
8β.Διάχυση του BOD2				1				$\frac{SBOD2}{Z}$
8γ.Διάχυση του NH4						1		$\frac{SNH4}{Z}$

2.2.4 Μοντέλο RWQM1

Το μοντέλο River Water Quality Model no.1 (RWQM1) αναπτύχθηκε από την ειδική ομάδα εργασίας της International Water Association (IWA) με στόχο την σύνδεση του με τα υπάρχοντα μοντέλα ενεργού ιλύος (ASM1, ASM2 και ASM3, (Henze *et al.*,

2000)). Η ολοκληρωμένη έκδοση του RWQM1 περιλαμβάνει 24 μεταβλητές και 23 διεργασίες. Χαρακτηριστικά που απουσίαζαν από τις προϋπάρχουσες διερευνήσεις και λήφθηκαν υπόψη στο μοντέλο αυτό είναι:

1. Η βιομάζα συμπεριλαμβάνεται ως μεταβλητή του μοντέλου. Στα υπάρχοντα μοντέλα ποταμού θεωρούνταν είτε ότι η βιομάζα είναι πάντα διαθέσιμη είτε χρησιμοποιούταν μια σταθερή συγκέντρωση βιομάζας για τη διερεύνηση της δόξαιας του DO και των θρεπτικών.
2. Η στοιχειώδης σύνθεση των διαφόρων μεταβλητών θεωρείται σταθερή και οι μετατροπές του COD γίνονται βάσει αυτών των κλασμάτων.
3. Διατήρηση του COD και των στοιχειωδών μαζών άνθρακα (C), υδρογόνου (H), οξυγόνου (O), αζώτου (N) και φωσφόρου (P), που εξετάζονται στο μοντέλο.

Οι εξεταζόμενες μεταβλητές του μοντέλου μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε οργανική ύλη, βιομάζα, θρεπτικά (άζωτο και φώσφορος) και οξυγόνο. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται και κάποιες ακόμη μεταβλητές για την χημική ισορροπία του μοντέλου. Η σύνθεση της οργανικής ύλης περιγράφεται από τα κλάσματα μάζας α_C , α_H , α_O , α_N , α_P των C, H, O, N και P αντίστοιχα. Τα κλάσματα μάζας δείχνουν πόσο συμβάλλει κάθε χημικό στοιχείο στη συνολική μάζα του οργανικού υποστρώματος. Οι μεταβλητές που χρησιμοποιούνται ανά κατηγορία είναι οι εξής:

1. Οργανική ύλη: Για την προσομοίωση της οργανικής ύλης χρησιμοποιούνται οι μεταβλητές S_S , S_I , X_S , X_I και X_{II} . Η μεταβλητή S_S αντιπροσωπεύει την ευκολοδιασπλάσιμη οργανική ύλη, ενώ η S_I την αδρανή διαλυμένη οργανική ύλη. Η μεταβλητή X_S χρησιμοποιείται για το σωματιδιακό βιοδιασπλάσιμο μέρος της οργανικής ύλης, το οποίο είναι διαθέσιμο μόνο μετά από υδρόλυση. Τέλος, η σωματιδιακή αδρανής οργανική ύλη χωρίζεται σε X_I (αδρανής σωματιδιακή ύλη) και X_{II} (ανόργανη σωματιδιακή ύλη).
2. Βιομάζα: Οι μεταβλητές βιομάζας που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο είναι X_H , η οποία αντιπροσωπεύει την ετεροτροφική βιομάζα, X_{N1} και X_{N2} , οι οποίες αντιπροσωπεύουν τους νιτροποιητές, X_{ALG} , η οποία αντιπροσωπεύει τα άλγη και τα μακρόφυτα, και X_{CON} , η οποία αντιπροσωπεύει τους καταναλωτές που τρέφονται με άλγη, βακτήρια και σωματιδιακή οργανική ύλη.
3. Άζωτο: Το άζωτο υπεισέρχεται στο μοντέλο με τις μεταβλητές S_{NH4} (αμμώνιο), S_{NH3} (αμμωνία), S_{NO2} (νιτρώδη), S_{NO3} (νιτρικά) και S_{N2} (αέριο άζωτο).

4. Φώσφορος: Οι μεταβλητές που χρησιμοποιούνται για τον φώσφορο είναι S_{HPO_4} και $S_{H_2PO_4}$, που αντιπροσωπεύουν τον ανόργανο διαλυμένο φώσφορο, καθώς και X_P , η οποία αντιπροσωπεύει τον προσροφημένο φώσφορο.
5. Οξυγόνο: Το διαλυμένο οξυγόνο προσομοιώνεται μέσω της μεταβλητής S_{O_2} .
6. Άλλες μεταβλητές: Στο μοντέλο χρησιμοποιούνται και οι μεταβλητές S_{CO_2} (διοξείδιο του άνθρακα και ανθρακικό οξύ), S_{HCO_3} (διπτανθρακικά), S_{CO_3} (ανθρακικό), S_H (ιόντα υδρογόνου), S_{OH} (ιόντα υδροξειδίου) και S_{Ca} (ιόντα ασβεστίου). Οι παραπάνω μεταβλητές συμμετέχουν κυρίως στους υπολογισμούς του pH.

Οι βασικές διεργασίες που μελετώνται στο μοντέλο RWQM1 είναι:

1. Αερόβια ανάπτυξη ετερότροφων: Η ετεροτροφική βιομάζα (X_H) καταναλώνει διαλυμένη οργανική ύλη, οξυγόνο και θρεπτικά για την ανάπτυξή της. Σε πολύ χαμηλά επίπεδα αμμωνίας, οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν νιτρικά ως πηγή αζώτου.
2. Αερόβια ενδογενής αναπνοή: Οι διάφορες μορφές βιομάζας υφίστανται αποσύνθεση, η οποία επιφέρει κατανάλωση οξυγόνου.
3. Ανοξική ανάπτυξη ετερότροφων: Η απονιτροποίηση προσομοιώνεται ως μια διεργασία δυο φάσεων, όπου τα νιτρικά μετατρέπονται σε αέριο άζωτο με ενδιάμεσο προϊόν τα νιτρώδη.
4. Ανοξική ενδογενής αναπνοή ετερότροφων: Η ετεροτροφική βιομάζα υφίσταται αποσύνθεση και υπό ανοξικές συνθήκες, με ταυτόχρονη μετατροπή νιτρικών σε αέριο άζωτο.
5. Ανάπτυξη νιτροποιητών: Η ανάπτυξη της αυτότροφης βιομάζας X_{N1} οδηγεί σε οξειδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη, ενώ η ανάπτυξη της X_{N2} οδηγεί σε οξειδωση των νιτρωδών σε νιτρικά.
6. Ανάπτυξη αλγών: Η ανάπτυξη των αλγών παρατηρείται παρουσία ηλιακού φωτός. Για την προσομοίωση της ανάπτυξης των αλγών χρησιμοποιούνται δυο διεργασίες, αναλόγως αν χρησιμοποιούνται ως πηγή αζώτου η αμμωνία ή τα νιτρικά.
7. Ανάπτυξη καταναλωτών: Η ανάπτυξη των καταναλωτών εξαρτάται από τα άλγη, την σωματιδιακή οργανική ύλη και τα βακτήρια.
8. Φθορά αλγών/καταναλωτών: Τα άλγη και οι καταναλωτές μετατρέπονται σε αργά βιοδιασπάσιμη ύλη και σε αδρανή οργανική ύλη.
9. Υδρόλυση: Μέσω της υδρόλυσης το αργά βιοδιασπάσιμο υλικό μετατρέπεται σε διαλυμένη ύλη, η οποία καταναλώνεται από τους ετερότροφους.

10. Διεργασίες φωσφόρου: Προσομοιώνονται δυο διεργασίες φωσφόρου, η προσρόφηση φωσφόρου στην σωματιδιακή ύλη και η ελευθέρωση δεσμευμένων φωσφορικών με τη μορφή ανόργανου διαλυμένου φωσφόρου.
11. Χημική ισορροπία: Εξετάζεται η χημική ισορροπία μεταξύ α) CO_2 και HCO_3^- , β) HCO_3^- και CO_3^{2-} , γ) H_2O , H^+ και OH^- , δ) NH_4^+ και NH_3 , ε) H_2PO_4^- και HPO_4^{2-} , στ) Ca^{2+} , CO_3^{2-} και CaCO_3 .

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο στοιχειομετρικός πίνακας του μοντέλου RWQM1 (Reichert *et al.*, 2001). Το πρόσημο «+» υποδηλώνει ένα θετικό συντελεστή, το «-» αρνητικό συντελεστή, ενώ το πρόσημο «?» υποδηλώνει ότι ο στοιχειομετρικός συντελεστής εξαρτάται από την σύνθεση των οργανικών ουσιών και από τις διεργασίες που συμμετέχουν.

Όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο 2.1, το μοντέλο RWQM1 έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της τύχης μικροοργανικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, έχουν γίνει προσπάθειες επέκτασης του μοντέλου με την τύχη φυτοφαρμάκων (Deksissa *et al.*, 2004)(De Schepper *et al.*, 2012), ενώ έχει χρησιμοποιηθεί και σε μοντέλα ολοκληρωμένου συστήματος αστικών λυμάτων για την προσομοίωση των ενώσεων στον τελικό αποδέκτη (Vezzaro *et al.*, 2014).

Πίνακας 2.2: Στοιχειομετρικός πίνακας μοντέλου RWQM1

Συστατικό →	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
j	Διεργασία	S _S	S _i	S _{NH4}	S _{NH3}	S _{NO2}	S _{NO3}	S _{HPO4}	S _{H2PO4}	S _{O2}	S _{CO2}	S _{HCO3}	S _{CO3}	S _H	S _{OH}	S _{Ca}	X _H	X _{N1}	X _{N2}	X _{ALG}	X _{CON}	X _S	X _i	X _p	X _{nl}	
1α	Αερόβια ανάπτυξη ετερότροφων με NH ₄	-	?				?			-	+			?			1									
1β	Αερόβια ανάπτυξη ετερότροφων με NO ₃	-					-	?		-	+			?			1									
2	Αερόβια ενδογενής αναπνοή ετερότροφων			+			+			-	+						-1						+			
3α	Ανοξική ανάπτυξη ετερότροφων με NO ₃	-				+	-	?			+			?			1									
3β	Ανοξική ανάπτυξη ετερότροφων με NO ₂	-				-	?				+			?			1									
4	Ανοξική ενδογενής αναπνοή ετερότροφων			+			-	+			+						-1						+			
5	Ανάπτυξη νιτροποιητών 1 ^{ου} σταδίου			-		+		-		-	-			+					1							
6	Αερόβια ενδογενής αναπνοή νιτροποιητών 1 ^{ου} σταδίου			+				+		-	+								-1				+			
7	Ανάπτυξη νιτροποιητών 2 ^{ου} σταδίου					-	+	-		-	-									1						
8	Αερόβια ενδογενής αναπνοή νιτροποιητών 2 ^{ου} σταδίου			+				+		-	+								-1				+			
9α	Ανάπτυξη αλγών με NH ₄			-				-		+	-									1						
9β	Ανάπτυξη αλγών με NO ₃							-		-	+	-								1						
10	Αερόβια ενδογενής αναπνοή αλγών			+				+		-	+									-1			+			
11	Φθορά αλγών			(+)				(+)		(+)	?			?						-1			+	+		
12α	Ανάπτυξη καταναλωτών με XALG			(+)				(+)		-	?			?						-	1		+			
12β	Ανάπτυξη καταναλωτών με XS			(+)				(+)		-	?			?							1		-			
12γ	Ανάπτυξη καταναλωτών με XH			(+)				(+)		-	?			?							1					
12δ	Ανάπτυξη καταναλωτών με XN1			(+)				(+)		-	?			?							1					
12ε	Ανάπτυξη καταναλωτών με XN2			(+)				(+)		-	?			?							1					
13	Αερόβια ενδογενής αναπνοή καταναλωτών			+				+		-	+										-1		+			
14	Φθορά καταναλωτών			(+)				(+)		(+)	?			?							-1		+	+		
15	Υδρόλυση	+		(+)				(+)		(+)	?			?									-1			
16	CO ₂ <-> HCO ₃										-1	1		+												
17	HCO ₃ <-> CO ₃											-1	1	+												
18	H ₂ O <-> H+OH													1	1											
19	NH ₄ <-> NH ₃			-1	1																					
20	H ₂ PO ₄ <-> HPO ₄							1	-1																	
21	Ca <-> CO ₃															+					1					
22	Προσρόφηση φωσφορικών									-1															1	
23	Ελευθέριση φωσφορικών									1																-1

2.3 Περιγραφή μοντέλων για τη διερεύνηση μικροοργανικών ενώσεων

2.3.1 Μοντέλο PhATE

Το μοντέλο PhATE (Pharmaceutical Assessment and Transport Evaluation) αναπτύχθηκε από ειδική ομάδα εργασίας της PhRMA PIE (Pharmaceutical Research and Manufacturers of America) και την εταιρία AMEC Earth and Environmental το 2004. Στόχος του μοντέλου είναι η πρόβλεψη συγκεντρώσεων ενεργών φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον.

Ειδικότερα, το μοντέλο έχει δυο βασικές εφαρμογές, μια εφαρμογή εκτίμησης συγκεντρώσεων φαρμακευτικών ουσιών σε επιφανειακά νερά και μια εφαρμογή αξιολόγησης κινδύνου μέσω της εκτίμησης των συγκεντρώσεων PNEC (Predicted No Effect Concentration), δηλαδή οριακών συγκεντρώσεων για τις οποίες δεν εμφανίζεται πρόβλημα τοξικότητας στον υδάτινο αποδέκτη και κατ' επέκταση δεν υπάρχει κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία μέσω του πόσιμου νερού και της κατανάλωσης ψαριών.

Για την εφαρμογή του μοντέλου PhATE απαιτούνται δεδομένα για την εξεταζόμενη ένωση και δεδομένα για την προσομοιούμενη λεκάνη απορροής. Σχετικά με τη μικροοργανική ένωση απαιτούνται φυσικοχημικές ιδιότητες, τοξικολογικές πληροφορίες, χρήση ανά κάτοικο, απώλεια από ανθρώπινο οργανισμό, ποσοστό απομάκρυνσης σε ΕΕΛ και ΕΕΝ για κάθε τύπο επεξεργασίας και ρυθμός απομείωσης στον ποταμό. Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό της περιοχής χρειάζονται στοιχεία για ΕΕΛ εντός λεκάνης απορροής (ονομασία, περιοχή, βαθμός επεξεργασίας, εξυπηρετούμενος πληθυσμός, παροχή, απόσταση από αποδέκτη), για φράγματα και δεξαμενές (ονομασία, όγκος, επιφάνεια, βάθος, μήκος) και για τμήματα ποταμού (μέση και ελάχιστη παροχή, μέση και ελάχιστη ταχύτητα, μήκος, βάθος, πλάτος). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μοναδική πηγή μικροοργανικών ενώσεων στον υδάτινο αποδέκτη θεωρείται η εκροή της ΕΕΛ της εξεταζόμενης περιοχής, καθώς άλλες μορφές πιέσεων (π.χ. διάχυτες πιέσεις) δεν λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο.

Το PhATE έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές στις ΗΠΑ, για να εκτιμηθούν οι συγκεντρώσεις μικροοργανικών ενώσεων σε επιφανειακά νερά κυρίως, αλλά και σε ενεργό και επεξεργασμένη ιλύ (Cunningham *et al.*, 2011) και σε πόσιμο νερό (Caldwell *et al.*, 2010). Οι περισσότερες από τις μελέτες που διενεργήθηκαν είχαν ως στόχο να επιβεβαιώσουν την χρησιμότητα του μοντέλου, αντιπαραβάλλοντας τις μετρημένες συγκεντρώσεις των ενώσεων με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Έχουν παρατηρηθεί διαφορετικά επίπεδα ακρίβειας στις διάφορες μελέτες, καθώς ο

λόγος της υπολογισμένης συγκέντρωσης προς τη μετρημένη συγκέντρωση διαφόρων φαρμακευτικών ενώσεων ποικίλλει από 0,29 έως 2,5 (Aldekoa *et al.*, 2015). Ορισμένα από τα βασικά συμπεράσματα των ερευνητών από την χρήση του μοντέλου PhATE είναι:

- Οι παράμετροι του μοντέλου χρειάζεται να προσαρμοστούν εξαιτίας των διαφορών μεταξύ των μετρημένων συγκεντρώσεων και των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.
- Η χρήση των μικροοργανικών ενώσεων ανά κάτοικο αποτελεί παράμετρο κλειδί για το μοντέλο, καθώς οι προβλεπόμενες συγκεντρώσεις εξαρτώνται σε υψηλό βαθμό από αυτή (Hannah *et al.*, 2009).
- Η ανάγκη για εισαγωγή πολλών δεδομένων στο μοντέλο, όπως ο ρυθμός απομείωσης εντός του ποταμού, ο βαθμός απομάκρυνσης στην ΕΕΛ, ο ρυθμός μεταβολισμού στον ανθρώπινο οργανισμό κ.α., αποτελεί εμπόδιο για την εφαρμογή του μοντέλου.
- Ο ρυθμός απομείωσης που χρησιμοποιείται είναι το άθροισμα των ρυθμών όλων των διεργασιών διάσπασης, βιοδιάσπασης, φωτοδιάσπασης, υδρόλυσης, καθίζησης κ.α. Επομένως, το PhATE δεν μπορεί να προσδιορίσει τις σημαντικές διεργασίες για την απομάκρυνση των ενώσεων από το υδάτινο περιβάλλον (Argos, 2013).

Τέλος, από το σύνολο των μελετών προκύπτει ότι το μοντέλο PhATE προσφέρει τη δυνατότητα εκτίμησης των συγκεντρώσεων φαρμακευτικών ενώσεων και είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε περιπτώσεις που οι ενώσεις δεν είναι ανιχνεύσιμες στο πεδίο, καθώς επιτρέπει την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου μέσω της σύγκρισης της προβλεπόμενης συγκέντρωσης με την συγκέντρωση PNEC.

2.3.2 Μοντέλο GREAT-ER

Το μοντέλο GREAT-ER (Georeferenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers) παρουσιάστηκε το 1997 από την ειδική ομάδα εργασίας της ECOTEC (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals). Πρόκειται για ένα εργαλείο πρόβλεψης συγκεντρώσεων μικροοργανικών ενώσεων σε επιφανειακά νερά σε ένα σύνολο ευρωπαϊκών λεκανών απορροής.

Το GREAT-ER είναι ένα σταθερών συνθηκών ντετερμινιστικό μοντέλο για την προσομοίωση μικροοργανικών ενώσεων, στο οποίο έχει εφαρμοστεί μια στοχαστική προσέγγιση μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη την κατανάλωση των ενώσεων από τους ανθρώπους, τη μεταφορά τους στο αποχετευτικό σύστημα, την επεξεργασία τους στις ΕΕΛ και τη μεταφορά και το

μετασχηματισμό τους στον ποταμό. Σε συνδυασμό με το Σύστημα Γεωγραφικών Πληροφοριών (GIS) δίνεται η δυνατότητα εντοπισμού των τμημάτων ποταμών, στα οποία οι προβλεπόμενες συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τις τιμές PNEC.

Τα δεδομένα που απαιτούνται για την εφαρμογή του μοντέλου GREAT-ER χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τα χαρακτηριστικά της λεκάνης απορροής και δεδομένα για τις ενώσεις και την προσομοίωση. Τα δεδομένα για τον χαρακτηρισμό της περιοχής δίνονται με τη μορφή αρχείων κειμένων (text files) και αφορούν τον ποταμό (χωρισμός σε τμήματα, παροχή, ταχύτητα, μήκος, βάθος), την ΕΕΛ (περιοχή, εξυπηρετούμενος πληθυσμός, βαθμός επεξεργασίας, παροχή λυμάτων, θέση απόρριψης), τις υπάρχουσες λίμνες και δεξαμενές, ενώ μπορούν να προστεθούν φωτογραφίες και πληροφορίες για τη γεωλογία της περιοχής. Επιπλέον, απαιτούνται δεδομένα για τις εξεταζόμενες ενώσεις (φυσικοχημικές ιδότητες, στοιχεία κατανάλωσης, βαθμός απομάκρυνσης σε ΕΕΛ για κάθε τύπο επεξεργασίας, απομάκρυνση εντός ποταμού) και δεδομένα προσομοίωσης (συγκεντρώσεις στα όρια, αριθμός επαναλήψεων Monte Carlo, λειτουργία προσομοίωσης).

Όσον αφορά τη λειτουργία προσομοίωσης, το μοντέλο προσφέρει τη δυνατότητα τριών επιλογών, ανάλογα με το βαθμό πολυπλοκότητας που επιθυμεί ο χρήστης. Η απλούστερη λειτουργία είναι η Λειτουργία 1 (Mode1) και περιλαμβάνει:

- Εκτίμηση του φορτίου χημικών που φθάνει στην ΕΕΛ, λαμβάνοντας υπόψη την κατανάλωση της ουσίας και τον εξυπηρετούμενο πληθυσμό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το ποσοστό απώλειας της ουσίας λόγω του ανθρώπινου μεταβολισμού θα πρέπει να θεωρηθεί από τον χρήστη, καθώς δεν λαμβάνεται υπόψη στο μοντέλο.
- Εκτίμηση της απομάκρυνσης στην ΕΕΛ, αναλόγως του τύπου επεξεργασίας που εφαρμόζεται και τη χημική ένωση που μελετάται. Το φορτίο που εκτιμάται μετά την απομάκρυνση στην ΕΕΛ είναι και αυτό που καταλήγει στον ποταμό.
- Προσομοίωση της τύχης της ένωσης εντός του ποταμού με εφαρμογή ισορροπίας μαζών μεταξύ των τμημάτων του ποταμού. Κάθε τμήμα του ποταμού δέχεται την παροχή και τα δεδομένα ποιότητας από το ανάντη τμήμα ποταμού, από παραπόταμο (αν υπάρχει) και από την εκροή ΕΕΛ (αν υπάρχει). Για την προσομοίωση της απομάκρυνσης των ενώσεων από τον ποταμό χρησιμοποιείται μια κινητική πρώτης τάξης, η οποία εξαρτάται από το χρόνο μεταφοράς της ουσίας εντός του ποταμού και από μια σταθερά φυσικής διάσπασης.
- Αποτελέσματα προσομοίωσης σε κατανομές συγκεντρώσεων.

Η Λειτουργία 2 (Mode 2) περιλαμβάνει διάσπαση των ουσιών στο αποχετευτικό σύστημα, η οποία υπολογίζεται με έναν σταθερό ρυθμό απομάκρυνσης. Επιπλέον, ο βαθμός απομάκρυνσης στην ΕΕΛ υπολογίζεται με ένα πιο σύνθετο μοντέλο, το SimpleBox (Van de Meent, 1993). Η σταθερά αποσύνθεσης στον ποταμό υπολογίζεται διαχωρίζοντας τη διάσπαση, την καθίζηση και την πτητικοποίηση των ενώσεων. Η Λειτουργία 3 του μοντέλου (Mode 3) χρησιμοποιεί τα ίδια μοντέλα για το αποχετευτικό σύστημα και την ΕΕΛ. Στην περίπτωση της διάσπασης των ενώσεων εντός του ποταμού προστίθενται οι διεργασίες βιοδιάσπασης, υδρόλυσης και φωτοδιάσπασης.

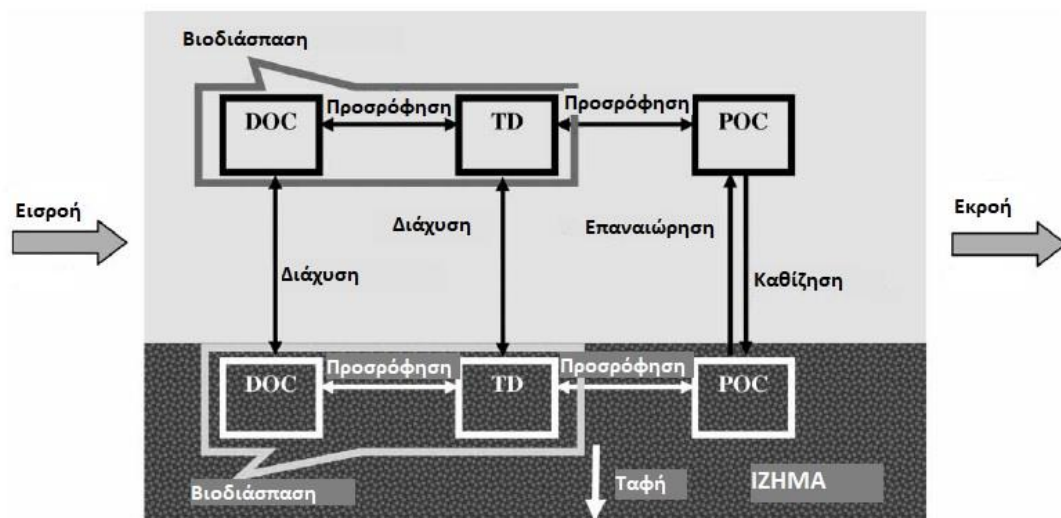
Το GREAT-ER έχει εφαρμοστεί για τη μελέτη ποταμών σε αρκετές περιοχές της Ευρώπης και έχει αξιολογηθεί συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τις μετρημένες συγκεντρώσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρήθηκε επιτυχής εφαρμογή του μοντέλου, με το λόγο της υπολογισμένης προς τη μετρημένη συγκέντρωση να κυμαίνεται μεταξύ 2 έως 3 (Aldekoa *et al.*, 2015). Τα κυριότερα εμπόδια που έχουν αναφερθεί από τους ερευνητές είναι παρόμοια με αυτά που παρατηρήθηκαν κατά την εφαρμογή του μοντέλου PhATE. Από το σύνολο των εφαρμογών προκύπτει το συμπέρασμα ότι το μοντέλο GREAT-ER είναι ικανό να εκτιμήσει με ακρίβεια τις συγκεντρώσεις των συντηρητικών ρύπων και των ενώσεων για τις οποίες έχει προσδιορισθεί με ακρίβεια η συμπεριφορά τους μέσω εργαστηριακών πειραμάτων. Σε αντίθετη περίπτωση, είναι απαραίτητα δεδομένα παρακολούθησης με σκοπό τη βαθμονόμηση του μοντέλου, ειδικά για την εκτίμηση των σημειακών πιέσεων και για τον προσδιορισμό των ρυθμών απομείωσης των ενώσεων κάτω από ορισμένες χωρικές και χρονικές συνθήκες (Aldekoa *et al.*, 2015).

2.3.3 Μοντέλο RM1GC

Το μοντέλο RM1GC παρουσιάστηκε από τους De Schepper *et al.* το 2012 βασιζόμενο σε απλοποιημένη έκδοση του RWQM1 (Reichert *et al.*, 2001), η οποία αναπτύχθηκε από τους Deksissa *et al.* (2004). Πρόκειται για ένα δυναμικό μοντέλο με κύριο στόχο την περιγραφή της τύχης των φυτοφαρμάκων στην υγρή στήλη και στο ίζημα του ποταμού. Το μοντέλο αποτελείται από δυο υπομοντέλα, ένα υπομοντέλο για την περιγραφή της ροής κατά μήκος του ποταμού και ένα υπομοντέλο για την περιγραφή των βιοχημικών και φυσικών διεργασιών που υφίστανται οι ενώσεις στο ίζημα και στην υγρή φάση.

Στο μοντέλο θεωρείται ότι τα φυτοφάρμακα μπορούν να παρουσιαστούν σε τρεις διαφορετικές μορφές: διαλυμένα στην στήλη νερού ή στο νερό των πόρων του ιζήματος (TD), προσροφημένα σε διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC) και

προσροφημένα σε σωματιδιακό οργανικό άνθρακα (POC). Οι διεργασίες που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο είναι η αερόβια βιοδιάσπαση και η προσρόφηση, οι οποίες παρατηρούνται τόσο στην στήλη νερού όσο και στο ιζήμα του ποταμού. Διεργασίες πηκτικοποίησης και υδρόλυσης θεωρούνται αμελητέες. Μεταξύ της υγρής στήλης και του ιζήματος λαμβάνουν χώρα διεργασίες μεταφοράς, καθίζησης, επαναιώρησης και διάχυσης. Επιπλέον, στον πυθμένα του ποταμού παρατηρείται και ταφή ιζήματος. Οι διάφορες μορφές που εμφανίζονται τα φυτοφάρμακα, καθώς και οι διεργασίες που διερευνώνται παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση διεργασιών του μοντέλου RM1GC (Πηγή: De Schepper *et al.*, 2012)

Για την περιγραφή της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων χρησιμοποιείται η μεταβλητή S_{GC} και από ισοζύγια μαζών προκύπτουν οι εξής εξισώσεις:

Στήλη νερού:

$$\begin{aligned}
 \frac{d(VS_{GC})}{dt} = & Q_{in}(t)S_{GC,in}(t) + Q_d(t)S_{GC,d}(t) - Q_{out}(t)S_{GC}(t) \\
 & - k_b(1 - f_p(t))S_{GC}(t)V(t) - k_{sed}f_p(t)S_{GC}(t)V(t) \\
 & + k_{res}f_{p,bed}(t)S_{GC,bed}(t)V_{bed}(t) \\
 & + K_{L,GC} \left[\frac{(1 - f_{p,bed}(t))S_{GC}(t)}{p} - (1 - f_p(t))S_{GC}(t) \right] A
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Ίζημα:

$$\begin{aligned} \frac{d(V_{bed}S_{GC,bed})}{dt} = & -k_b \left(1 - f_{p,bed}(t)\right) S_{GC,bed}(t)V_{bed}(t) + k_{sed}f_p(t)S_{GC}(t)V(t) \\ & -k_{burial}S_{GC,bed}(t)V_{bed}(t) - k_{res}f_{p,bed}(t)S_{GC,bed}(t)V_{bed}(t) \\ & -K_{L,GC} \left[\frac{\left(1 - f_{p,bed}(t)\right) S_{GC}(t)}{p} - \left(1 - f_p(t)\right) S_{GC}(t) \right] A \quad (2.13) \end{aligned}$$

Όπου S_{CG} , $S_{GC,bed}$: συγκέντρωση διαλυμένων και προσροφημένων φυτοφαρμάκων στην στήλη νερού και στο ίζημα αντίστοιχα (mg/L)

V , V_{bed} : όγκος της στήλης νερού και του στρώματος ιζημάτων αντίστοιχα (m^3)

Q_{in} : παροχή που εισέρχεται στο εξεταζόμενο τμήμα του ποταμού, η οποία είναι ίση με την παροχή που εξέρχεται από το προηγούμενο τμήμα (m^3/d)

Q_d : παροχή που εισέρχεται στο εξεταζόμενο τμήμα του ποταμού από παραποτάμους, υπόγεια νερά και απορροές (m^3/d)

Q_{out} : παροχή που εξέρχεται από το εξεταζόμενο τμήμα του ποταμού (m^3/d)

k_b , k_{sed} , k_{res} , k_{burial} : σταθερές 1^{ης} τάξης για βιοδιάσπαση, καθίζηση, επαναιώρηση και ταφή ιζημάτων αντίστοιχα (d^{-1})

f_p , $f_{p,bed}$: κλάσμα φυτοφαρμάκων που προσροφάται σε αιωρούμενα και πυθμενικά POC αντίστοιχα

$K_{L,GC}$: συντελεστής μεταφοράς μάζας που περιγράφει τη διάχυση φυτοφαρμάκων από το ίζημα στην στήλη νερού (m/d)

p : πορώδες

A : επιφάνεια του πυθμένα (m^2)

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση δυο ουσιών, του diuron και του chloridazon, σε έναν ποταμό του Βελγίου. Παρατηρήθηκε καλή συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και των μετρημένων συγκεντρώσεων από ένα πρόγραμμα παρακολούθησης τεσσάρων μηνών. Επιπλέον, από ανάλυση ευαισθησίας που διερευνήθηκε προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις των ενώσεων είναι αρκετά ευαίσθητες στους συντελεστές διάχυσης και προσρόφησης. Επομένως, απαιτείται από τους χρήστες καλή προσέγγιση των παραμέτρων αυτών με σκοπό τη μείωση του βαθμού αβεβαιότητας στα αποτελέσματα του μοντέλου (De Scheppe *et al.*, 2012).

2.3.4 Μοντέλο IUWS_MP

Το μοντέλο IUWS_MP (Integrated Urban Wastewater and Stormwater system_Micropollutants) παρουσιάστηκε από τους Vezzaro *et al.* το 2014. Πρόκειται για ένα μαθηματικό μοντέλο που προσομοιώνει την τύχη μικροοργανικών ενώσεων σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα αστικών λυμάτων και ομβρίων. Κύριος σκοπός του μοντέλου είναι να ερευνηθούν, να αναπτυχθούν και να εκτιμηθούν διαφορετικές επιλογές για τη μείωση των φορτίων μικροοργανικών ενώσεων από αστικές περιοχές. Για το λόγο αυτό το μοντέλο IUWS_MP επιτρέπει:

- Την αξιολόγηση της επίδρασης των στρατηγικών επιλογών
- Τη βελτιστοποίηση των προγραμμάτων παρακολούθησης
- Την αξιολόγηση της συμμόρφωσης με τις νομικές απαιτήσεις

Για την προσομοίωση των επιμέρους στοιχείων του ολοκληρωμένου συστήματος επιλέχθηκαν δυναμικά μοντέλα, ώστε να προσομοιωθούν ακριβέστερα οι δυναμικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη λεκάνη απορροής, όπως δημιουργία απορροών λόγω βροχοπτώσεων, αλλαγές στη λειτουργία της ΕΕΛ κ.α., και να επιτευχθούν οι στόχοι του μοντέλου. Ειδικότερα, για την προσομοίωση του υδάτινου αποδέκτη χρησιμοποιήθηκε ως βάση το μοντέλο RWQM1s, το οποίο έχει παρουσιαστεί από τον Benedetti *et al.* (2010) και αποτελεί μια απλοποιημένη έκδοση του RWQM1.

Για την περιγραφή των μικροοργανικών ενώσεων χρησιμοποιούνται δυο μεταβλητές, η S_{MP} και η X_{MP} , οι οποίες αντιπροσωπεύουν το διαλυτό και σωματιδιακό κλάσμα αντίστοιχα. Στην προσομοίωση λαμβάνονται υπόψη φυσικές διεργασίες (καθίζηση, επαναιώρηση και πτητικοποίηση), φυσικοχημικές διεργασίες (προσρόφηση, εκρόφηση, υδρόλυση και φωτόλυση) και βιολογικές διεργασίες (αερόβια και ανοξική/αναερόβια βιοδιάσπαση). Στον Πίνακα 2.3 καταγράφεται ο ρυθμός κάθε διεργασίας και το πως επηρεάζει κάθε κλάσμα της μικροοργανικής ένωσης.

Το μοντέλο IUWS_MP έχει χρησιμοποιηθεί τόσο σε πραγματικά όσο και σε υποθετικά συστήματα. Παρά τον περιορισμένο αριθμό μετρήσεων για μικροοργανικές ενώσεις, έχει δειχθεί ότι το μοντέλο μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την ανάπτυξη στρατηγικών ελέγχου μικροοργανικών ενώσεων (Vezzaro *et al.*, 2012).

Πίνακας 2.3: Στοιχειομετρικός πίνακας μοντέλου IUWS_MP για τον υδάτινο αποδέκτη

Μεταβλητή →	S _{MP}	X _{MP}	Ρυθμός
Φυσικές Διεργασίες			
1. Καθίζηση		-1	$\frac{v_{sed}}{h_w} \left(1 - \frac{\tau_b}{\tau_{crit.set}}\right) \left(\frac{C_{TSS}}{C_{TSS}^*} - 1\right) X_{MP}$
2. Επαναίωση		+1	$E_0 \left(\frac{\tau_b}{\tau_{crit.set}} - 1\right) \frac{A_b}{M_s} X_{MP}$
3. Πτητικοποίηση	-1		$k_{L,O_2} \sqrt{\frac{MW_{MP}}{MW_{O_2}}} S_{MP}$
Φυσικοχημικές Διεργασίες			
4. Προσρόφηση	-1	+1	$k_{sor} C_{TSS} S_{MP}$
5. Εκρόφηση	+1	-1	$\frac{k_{sor}}{K_d} X_{MP}$
6. Υδρόλυση	-1		$k_{hyd} S_{MP}$
7. Φωτόλυση	-1		$k_{pho,0} \frac{I}{I_0} \frac{D}{D_0} \frac{1 - e^{-h_w \alpha_D (\lambda^*)}}{h_w \alpha_D (\lambda^*)} S_{MP}$
Βιολογικές Διεργασίες			
8. Αερόβια βιοδιάσπαση	-1		$\alpha_{oxygen} k_{aerb} S_{MP}$
9. Ανοξική/Αναερόβια βιοδιάσπαση	-1	-1	$(1 - \alpha_{oxygen}) k_{anoxb} S_{MP}$

2.4 Εξεταζόμενοι αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας

2.4.1 Γενικά

Στην τεχνολογική κοινωνία μας η χρήση των χημικών ενώσεων σημειώνει συνεχώς ανοδικές τάσεις, τόσο στην ποσότητα όσο και στον αριθμό των διαφορετικών ουσιών, με τις οργανικές χημικές ουσίες να έχουν κυρίαρχο ρόλο. Μια κατηγορία οργανικών χημικών ενώσεων, στην οποία δίνεται μεγάλη προσοχή από την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια, είναι οι αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας (Emerging Contaminants, EC) (Kuzmanović *et al.*, 2015).

Ο όρος «αναδυόμενοι» δεν χρησιμοποιείται για να φανερώσει την πρόσφατη εμφάνιση των ουσιών στο περιβάλλον, αντιθέτως πολλές από αυτές υπάρχουν από

την αρχή της ζωής στον πλανήτη, όπως τα στεροειδή και οι ορμόνες. Ο όρος χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό μιας μεγάλης κατηγορίας χημικών ενώσεων, οι οποίες δεν περιλαμβάνονταν στους κανονισμούς ποιότητας υδάτων και μελετάται ολοένα και περισσότερο η παρουσία και η τύχη τους στο περιβάλλον, καθώς και οι επιδράσεις τους σε αυτό και στη δημόσια υγεία (Aga, 2008).

Στη μεγάλη κατηγορία των EC υπάγονται διάφορες υποκατηγορίες ενώσεων, αναλόγως την προέλευσή τους, την χημική δομή τους καθώς και τη δράση τους στο περιβάλλον και τους οργανισμούς. Μεταξύ των υποκατηγοριών σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs), οι φαρμακευτικές ενώσεις και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs), οι υπερφθοριωμένες ενώσεις (Perfluoride Compounds, PFCs), οι βενζοτριαζόλες (Benzotriazoles, BTrs) και οι βενζοθειαζόλες (Benzothiazoles, BThs) (Θωμαΐδης, 2011). Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζονται κάποιες φαρμακευτικές ενώσεις, και πιο συγκεκριμένα ορισμένα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, NSAIDs), καθώς και ορισμένοι ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs).

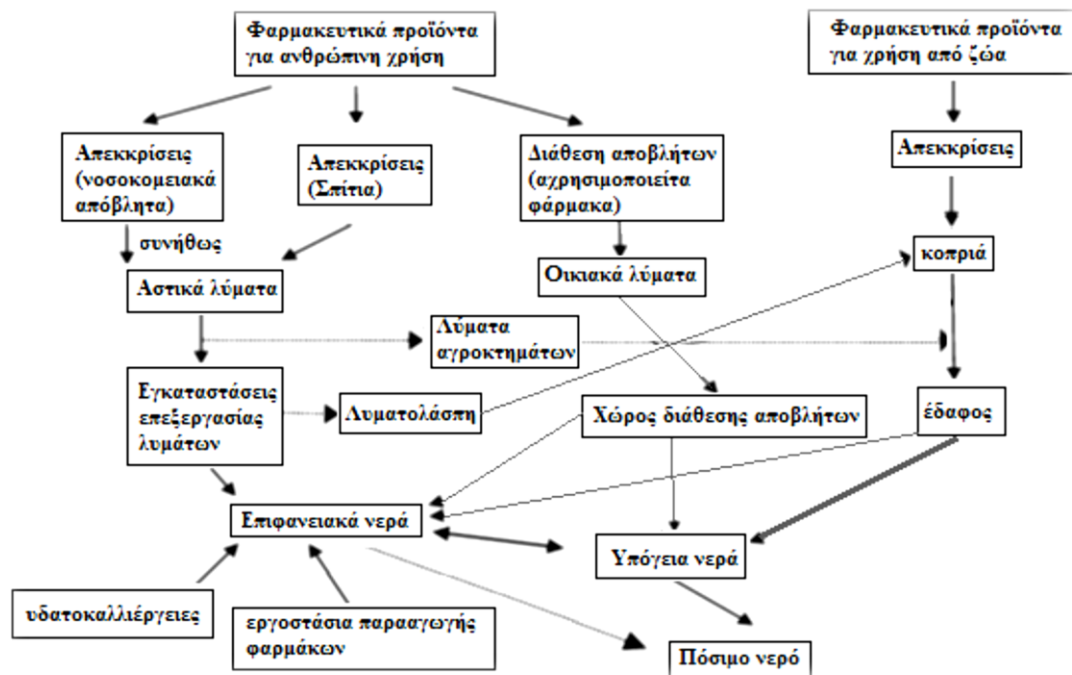
2.4.2 Μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη

2.4.2.1 Γενικά

Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Non-Steroidal Anti-inflammatory Drugs, NSAIDs) είναι φάρμακα με αναλγητική, αντιπυρετική και, σε σχετικά υψηλές δόσεις, αντιφλεγμονώδη δράση (Green, 2001). Χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ασθενειών, όπως για παράδειγμα η ρευματοειδής αρθρίτιδα, η οστεοαρθρίτιδα, η φλεγμονώδης αρθροπάθεια, ο εμμηνορροϊκός πόνος, ο πονοκέφαλος και οι ημικρανίες, οι πόνοι των ιστών λόγω τραυματισμών, ο πυρετός, οι κολικοί νεφρών κ.α. (Green, 2001)(Richard & Mycek, 2007). Πρόκειται για φάρμακα που μπορούν να καταναλωθούν και χωρίς συνταγή ιατρού, το οποίο ενισχύει την κατανάλωσή τους σε μεγάλες ποσότητες.

Τα περισσότερα NSAIDs μεταβολίζονται στον ανθρώπινο οργανισμό σε ανενεργές ουσίες και εξάγονται από τον οργανισμό μέσω του ουρικού συστήματος, καταλήγοντας στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων. Μέσω της επεξεργασίας των λυμάτων απομακρύνονται μόνο μερικώς τα περισσότερα NSAIDs, συνεπώς εντοπίζονται στην εκροή των ΕΕΛ (Koumakī *et al.*, 2017). Οι ΕΕΛ αποτελούν μια από τις κυριότερες οδούς για την είσοδο φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον

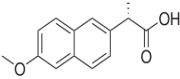
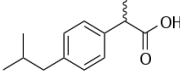
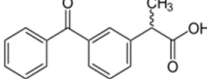
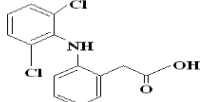
(Εικόνα 2.2). Μετά τη διάθεση των λυμάτων στα επιφανειακά νερά οι κυριότερες διεργασίες απομάκρυνσης των ουσιών είναι η φωτοδιάσπαση, η βιοδιάσπαση και η προσρόφηση (Koumaki *et al.*, 2017).



Εικόνα 2.2: Οδοί εισόδου φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (Πηγή: Ευταξίας, 2013)

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι ενώσεις Ναπροξένη (Naproxen, NPX), Ιβουπροφαίνη (Ibuprofen, IBU), Κετοπροφαίνη (Ketoprofen, KTP) και Δικλοφαινάκη (Diclofenac, DCF). Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών, ενώ στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη περιγραφή κάθε ένωσης.

Πίνακας 2.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή των εξεταζόμενων NSAIDs

	Ναπροξένη	Ιβουπροφαίνη	Κετοπροφαίνη	Δικλοφαινάκη
	Naproxen	Ibuprofen	Ketoprofen	Diclofenac
	(NPX)	(IBU)	(KTP)	(DCF)
Χημική Δομή				
Χημικός Τύπος	$C_{14}H_{14}O_3$	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_{16}H_{14}O_3$	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2 \cdot Na$
Μοριακό Βάρος	230.2592	206.2808	254.2806	318.1307
logKow	3.18	3.91	3.12	4.51
pKa	4.15	4.59	4.45	4.14

2.4.2.2 Ναπροξένη

Η Ναπροξένη (Naproxen, NPX), κατά IUPAC 2-(6-μέθοξυ ναφθαν-2-υλο) προπιονικό οξύ, είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο με αναλγητική και αντιπυρετική δράση. Πρόκειται για ουσία με λευκό ή ημίλευκο χρώμα που παρασκευάζεται σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης με πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό, αλλά υψηλή διαλυτότητα σε αλκοόλη και μεθανόλη (Duggan *et al.*, 2010). Το NPX είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο παυσίπονο σε όλο τον κόσμο (Cory *et al.*, 2011), με τις συγκεντρώσεις του στο περιβάλλον να είναι αυξημένες την περίοδο του χειμώνα λόγω της αυξημένης κατανάλωσής του συγκριτικά με το καλοκαίρι (Gracia-Lor *et al.*, 2012).

Η εμφάνιση συγκεντρώσεων NPX στις ΕΕΛ, και κατ' επέκταση στο υδατικό περιβάλλον μέσω της διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων, οφείλεται στο ότι το 60% της ουσίας αποβάλλεται χωρίς μεταβολισμό από το ανθρώπινο σώμα και στο ότι είναι μια ουσία σχετικά σταθερή στο περιβάλλον (Kosjek *et al.*, 2005). Ο βαθμός απομάκρυνσης του NPX εντός των εγκαταστάσεων εξαρτάται από το εκάστοτε σύστημα επεξεργασίας. Οι Lindqvist *et al.* (2005) παρατήρησαν βαθμό απομάκρυνσης της τάξεως του 80% σε ΕΕΛ της Φινλανδίας, ενώ οι Thomas and

Foster (2004) κατέγραψαν απομάκρυνση 94-100% σε τρεις εγκαταστάσεις των ΗΠΑ, με αποτελεσματικότερο στάδιο τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Αντίστοιχες μελέτες έχουν γίνει και σε εγκαταστάσεις της Σουηδίας και της Ισπανίας με τους βαθμούς απομάκρυνσης να φθάνουν το 90% (Zorita *et al.*, 2009) και το 60% (Rosal *et al.*, 2010) αντίστοιχα. Σε ΕΕΛ της Ελλάδας έχει παρατηρηθεί απομάκρυνση της ουσίας κοντά στο 50-60% (Samaras *et al.*, 2009) (Kosma *et al.*, 2010) (Θωμαΐδης, 2011). Οι συγκεντρώσεις του NPX στις εξόδους των ΕΕΛ παγκοσμίως ποικίλλουν ανά χώρα από δεκάδες έως χιλιάδες ng/L (Κατσιγιάννης, 2012), ενώ ειδικότερα στις εξόδους των ΕΕΛ της Ελλάδας παρατηρούνται συγκεντρώσεις μερικών εκατοντάδων ng/L (Samaras *et al.*, 2009) (Kosma *et al.*, 2010) (Θωμαΐδης, 2011).

Μετά τη διάθεση των λυμάτων σε επιφανειακά νερά οι φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα απομειώνουν την αρχική συγκέντρωση της ουσίας στον αποδέκτη. Πιο συγκεκριμένα, οι διεργασίες βιοδιάσπασης και φωτοδιάσπασης, κατά κύριο λόγο, επιδρούν στο NPX (Koumaki *et al.*, 2017) (Koumaki *et al.*, 2015). Αντίθετα, η προσρόφηση του NPX στο ίζημα είναι μάλλον ασήμαντη (Koumaki *et al.*, 2017). Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί ανά τον κόσμο οι συγκεντρώσεις του NPX σε επιφανειακά νερά κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμα επίπεδα έως μερικά ng/L (Ευταξίας, 2013).

2.4.2.3 Ιβουπροφαίνη

Η Ιβουπροφαίνη (Ibuprofen, IBU), κατά IUPAC 2-(4-(2-μεθυλο-πρόπυλο) φαινυλο) προπιονικό οξύ, είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο που χρησιμοποιείται ως αναλγητικό και αντιπυρετικό καθώς επίσης και για τη συμπτωματική ανακούφιση της δυσμηνόρροιας, των αγγειακών κεφαλαλγιών, της ρευματοειδούς αρθρίτιδας, της οστεοαρθρίτιδας και άλλων μη-ρευματοειδών φλεγμονωδών διαταραχών. Πρόκειται για λευκή έως υπόλευκη σκόνη με ελαφρά οσμή και γεύση. Είναι πρακτικά αδιάλυτη στο νερό (λιγότερο από 1 mg/mL νερού), αλλά πολύ διαλυτή σε οινόπνευμα, χλωροφόρμιο, ακετόνη και μεθυλική αλκοόλη.

Το IBU διασπάται στο ανθρώπινο σώμα στους κύριους μεταβολίτες υδροξυ- και καρβοξυ-IBU (Stumpf *et al.*, 1999). Οι Stumpf *et al.* (1999) παρατήρησαν μια σημαντική μείωση του IBU και ειδικά της καρβοξύ-IBU κατά τη διάρκεια επεξεργασίας των λυμάτων, ενώ οι συγκεντρώσεις της υδροξύ-IBU ήταν περίπου ίδιες με αυτές στην είσοδο. Οι Behera *et al.* (2011) παρατηρήσαν ότι η μέση απομάκρυνση του IBU κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι ίση με $98 \pm 2\%$, ενώ σε παρόμοια διαπίστωση είχαν καταλήξει και οι Clara *et al.* (2005) με συνολική απομάκρυνση 99%. Οι συγκεντρώσεις του IBU στις εξόδους των ΕΕΛ παγκοσμίως ποικίλλουν ανά

χώρα από δεκάδες έως χιλιάδες ng/L (Κατσιγιάννης, 2012). Στις εξόδους ΕΕΛ της Ελλάδας έχουν παρατηρηθεί σημαντικές διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, στην έξοδο της ΕΕΛ των Ιωαννίνων έχει καταγραφεί συγκέντρωση ίση με 1500 ng/L (Kosma *et al.*, 2010), στην ΕΕΛ της Μυτιλήνης 134 ng/L (Samaras *et al.*, 2009), ενώ στην Ψυτάλλεια το IBU στην εκροή ήταν μη ανιχνεύσιμο (Θωμαΐδης, 2011).

Οι συγκεντρώσεις του IBU που ανιχνεύονται στο υδάτινο περιβάλλον είναι ακόμα μικρότερες χάρη στις διεργασίες εξάλειψης της ένωσης από αυτό. Το IBU είναι μια μη φωτοευαίσθητη ένωση, επομένως δεν παρατηρείται σημαντική μείωση στην συγκέντρωσή της λόγω φωτοδιάσπασης (Koumaki *et al.*, 2015). Από την άλλη, η διεργασία της βιοδιάσπασης έχει δείχθει να είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης από το σύστημα (Koumaki *et al.*, 2017). Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί ανά τον κόσμο η συγκέντρωση του IBU στα επιφανειακά νερά είναι της τάξεως των μερικών δεκάδων ng/L (Κατσιγιάννης, 2012).

2.4.2.4 Κετοπροφαΐνη

Η Κετοπροφαΐνη (Ketoprofen, KTP), κατά IUPAC 2 (3-βενζολο-φαινυλο) προπιονικό οξύ, είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο με αναλγητική και αντιπυρετική δράση. Πρόκειται για μια λευκή ή ημίλευκη ουσία, που παρασκευάζεται σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης με πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό (Palomer *et al.*, 2001).

Το KTP μεταβολίζεται στο ήπαρ και εξέρχεται από τον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του ουρικού συστήματος. Ο χρόνος ημίσειας ζωής του στον οργανισμό δεν υπερβαίνει τις 3 h. Το 60% της ποσότητας που εισέρχεται στον οργανισμό μεταβολίζεται μέσα στις πρώτες 24 h, από το οποίο το 90% μέσα στις πρώτες 6 h. Ο σχετικά υψηλός βαθμός μεταβολισμού της ένωσης στον ανθρώπινο οργανισμό έχει ως αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις της ουσίας στην είσοδο των ΕΕΛ να είναι συνήθως χαμηλότερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του Naproxen και του Ibuprofen (Κατσιγιάννης, 2012). Εντός της εγκατάστασης οι ρυθμοί απομάκρυνσης της ουσίας διαφέρουν. Όσον αφορά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, οι Ziylan *et al.* (2011) παρατήρησαν ότι ο βαθμός απομάκρυνσης είναι αρκετά χαμηλός, μεταξύ 3-12%. Οι Behera *et al.* (2011) κατέγραψαν για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία υψηλό βαθμό απομάκρυνσης, $87\pm 18\%$. Γενικότερα, υπάρχουν μελέτες που καταδεικνύουν υψηλούς βαθμούς απομάκρυνσης του KTP, όπως αυτή των Jelic *et al.* (2011) που κατέγραψαν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 80% για τρεις εγκαταστάσεις της Ισπανίας, ενώ άλλες μελέτες αναφέρουν αρκετά χαμηλά αποτελέσματα απομακρύνσεων, 44–47% Sipma *et al.* (2010) και 54.6% η μελέτη των Radjenovic *et*

al. (2009). Γενικώς, στις εκροές των ΕΕΛ παγκοσμίως το KTP εντοπίζεται σε συγκεντρώσεις της τάξεως των ng/L (Κατσιγιάννης, 2012), ενώ ειδικότερα στην Ελλάδα και την Ψυτάλλεια η συγκέντρωσή του είναι ίση με μερικά ng/L, με το βαθμό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται στην εγκατάσταση να είναι μεγαλύτερος του 95% (Θωμαΐδης, 2011).

Όσον αφορά την τύχη του KTP στο υδατικό περιβάλλον, έχει αποδειχθεί ότι καθορίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από τις διεργασίες φωτοδιάσπασης που λαμβάνουν χώρα λόγω της ευαισθησίας του στην ηλιακή ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται η ένωση με πολύ γρήγορους ρυθμούς (Κουμακί *et al.*, 2015). Επιπλέον, και η βιοδιάσπαση παίζει ρόλο στην απομάκρυνση της ένωσης από τα επιφανειακά νερά αλλά σε μικρότερο βαθμό, ενώ η απομάκρυνση μέσω προσρόφησης είναι μάλλον ασήμαντη (Κουμακί *et al.*, 2017). Οι συγκεντρώσεις του KTP στο υδάτινο περιβάλλον έχουν βρεθεί να είναι της τάξεως των μερικών ng/L (Κατσιγιάννης, 2012).

2.4.2.5 Δικλοφαινάκη

Η Δικλοφαινάκη (Diclofenac, DCF), κατά IUPAC 2-(2-(2,6-διχλωρο φαινυλο αμινο) φαινυλ) ακετικό οξύ, είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο που χρησιμοποιείται κυρίως για τη θεραπεία του έντονου πόνου, και της φλεγμονής από μυοσκελετικές δυσλειτουργίες, όπως για παράδειγμα από αρθρίτιδες, πονόδοντους, μυϊκούς τραυματισμούς, πονοκεφάλους κ.λ.π. Πρόκειται για φωτοευαίσθητη ουσία (Buser *et al.*, 1998) με λευκό χρώμα που παρασκευάζεται σε μορφή σκόνης με μικρή διαλυτότητα στο νερό (Sallmann, 1986).

Το DCF είναι διαθέσιμο σε πολλές μορφές, π.χ. για στοματική χορήγηση, για δερματικές εφαρμογές, για σταγόνες ματιών και για ενέσεις. Μετά από στοματική χορήγηση, το DCF αποβάλλεται σε περίπου 2 ώρες από τον ανθρώπινο οργανισμό (Wishart *et al.*, 2006). Περίπου το 65% της δόσης απεκκρίνεται μέσω ούρων, στα οποία έχουν ταυτοποιηθεί έξι μεταβολίτες της ουσίας. Κρίνοντας από τις συγκεντρώσεις του DCF στις εισόδους των ΕΕΛ ανά το κόσμο, φαίνεται να καταναλώνεται σε μεγαλύτερες ποσότητες στην Ευρώπη συγκριτικά με την Αμερική και την Ασία. Στην Ευρώπη παρατηρούνται συγκεντρώσεις από εκατοντάδες ng/L έως μερικά μg/L, ενώ σε Αμερική και Ασία το DCF ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως μερικές εκατοντάδες ng/L (Κατσιγιάννης, 2012). Εντός της εγκατάστασης η απομάκρυνση του DCF ποικίλλει αναλόγως του τρόπου επεξεργασίας των λυμάτων που υιοθετείται. Οι Jelic *et al.* (2011) παρατήρησαν ότι με βιολογική επεξεργασία η απομάκρυνση του DCF είναι στο 24%, ενώ σε περίπτωση που η βιολογική

επεξεργασία ακολουθηθεί από τριτοβάθμια επεξεργασία ο βαθμός απομάκρυνσης φθάνει στο 60%. Οι Behera *et al.* (2011) ανέφεραν απομάκρυνση του DCF κατά $68\pm 25\%$ με δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Η μεγάλη εξάρτηση από τον τύπο επεξεργασίας των λυμάτων οδηγεί σε διαφορές στις συγκεντρώσεις στην εκροή των ΕΕΛ, με συνηθέστερες τιμές της τάξεως των εκατοντάδων ng/L (Κατσιγιάννης, 2012).

Όπως το KTP, έτσι και το DCF είναι αρκετά φωτοευαίσθητη ένωση. Επομένως, η τύχη του στα επιφανειακά νερά εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη διεργασία της φωτοδιάσπασης, η οποία εμφανίζει πολύ υψηλούς ρυθμούς (Κουμακί *et al.*, 2015). Επιπλέον, η τύχη του DCF εξαρτάται και από τη βιοδιάσπαση που υφίσταται η ένωση στον υδάτινο αποδέκτη (Κουμακί *et al.*, 2017). Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί ανά τον κόσμο η συγκέντρωση του DCF σε επιφανειακά νερά κυμαίνεται από μερικά έως μερικές δεκάδες ng/L (Κατσιγιάννης, 2012).

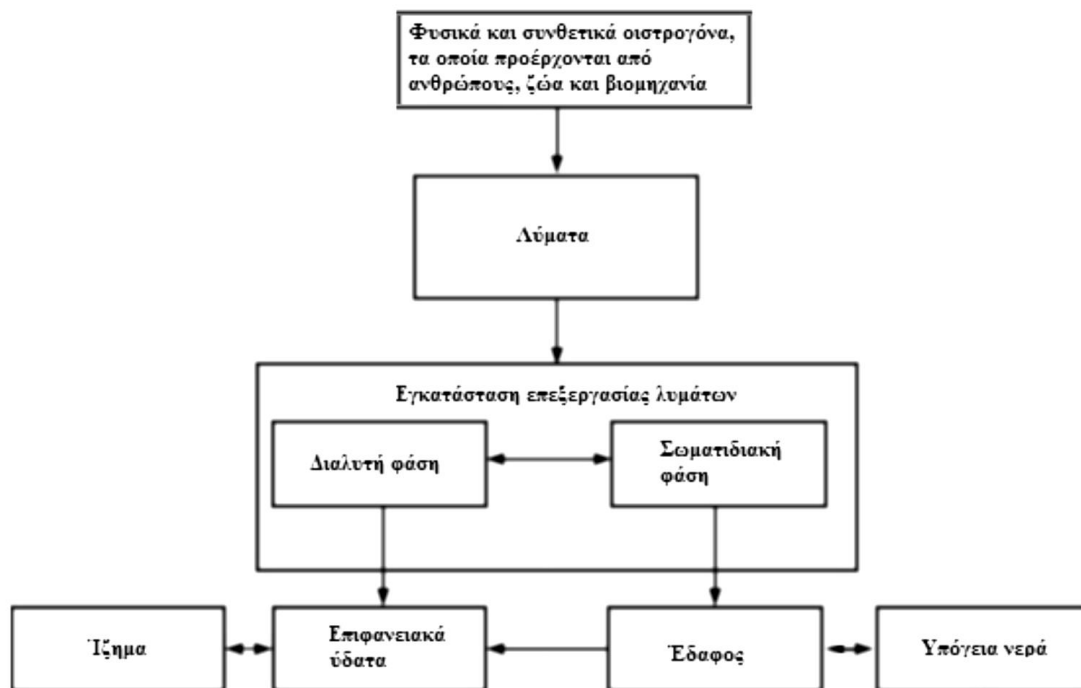
2.4.3 Ενδοκρινικοί διαταράκτες

2.4.3.1 Γενικά

Ο όρος ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs) χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των χημικών ουσιών που προξενούν προβλήματα υγείας και επηρεάζουν το ενδοκρινικό σύστημα των ζώων και του ανθρώπου κυρίως στη σύνθεση, τη μεταφορά, τη δομή, τη δράση και την αποδόμηση των φυσικών ορμονών στον οργανισμό, οι οποίες ευθύνονται για την ανάπτυξη, την συμπεριφορά, τη γονιμότητα και την ομοιόσταση του οργανισμού αυτού. Η κύρια είσοδος των ουσιών αυτών στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η τροφή, ενώ έχει αναφερθεί ότι προκαλούν επιδράσεις στην υγεία των οργανισμών ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξεως των ng/L (Κατσιγιάννης, 2012).

Η εισαγωγή των EDCs στο περιβάλλον μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές, όπως η γεωργία και η κτηνοτροφία, ωστόσο αρκετές μελέτες έχουν συνδέσει άμεσα την ανίχνευση των ενώσεων με τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Κουμακί *et al.*, 2018). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.3, τα EDCs μπορεί να εισάγονται είτε σημειακά από τις ΕΕΛ, μέσω της διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων, είτε διάχυτα, μέσω της διάθεσης της ιλύος στο έδαφος. Η τύχη των EDCs εντός της εγκατάστασης εξαρτάται από τη βιοαποικοδόμησή τους από τους μικροοργανισμούς, καθώς και από την προσρόφησή τους στα στερεά λόγω της υψηλής υδροφοβικότητάς τους. Μετά την εισαγωγή των ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον, η

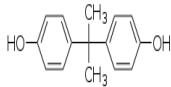
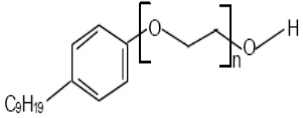
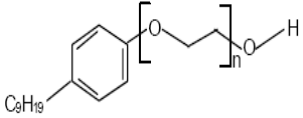
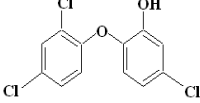
τύχη τους εξαρτάται από διεργασίες μεταφοράς, προσρόφησης και διάσπασης (φωτοδιάσπαση, βιοδιάσπαση, υδρόλυση) (Koumaki *et al.*, 2018).



Εικόνα 2.3: Οδοί εισόδου ενδοκρινικών διαταρακτών στο υδάτινο περιβάλλον
(Πηγή: Ευταξίας, 2013)

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι ενδοκρινικοί διαταράκτες Βισφαινόλη-A (Bisphenol-A, BPA), Εννεύλοφαινόλη-4 (4-Nonylphenol, NP), Μονοαιθοξυλιωμένη Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol Monoethoxylate, NP1EO), Διαιθοξυλιωμένη Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol Diethoxylate, NP2EO) και Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS). Στον Πίνακα 2.5 παρουσιάζονται φυσικοχημικές ιδότητες των παραπάνω ενώσεων, ενώ στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη περιγραφή κάθε ένωσης.

Πίνακας 2.5: Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή των εξεταζόμενων EDCs

	Βισφαινόλη-A Bisphenol-A (BPA)	Εννεύλοφαινόλη Nonylphenol (NP)	Μονό- / Δι-αιθοξυλιωμένη Εννεύλοφαινόλη Nonylphenol Mono-/Di-ethoxylate (NP1EO/NP2EO)	Τρικλοζάνη Triclosan (TCS)
Χημική Δομή				
			$n=0 \rightarrow \text{NP}, n=1 \rightarrow \text{NP1EO}, n=2 \rightarrow \text{NP2EO}$	
Χημικός Τύπος	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (n=1) $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (n=2)	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$
Μοριακό Βάρος	228.2863	220.3505	264.4030 (n=1) 308.4556 (n=2)	289.5418
logKow	2.2-3.84	4.5	4.17 (n=1) 4.21 (n=2)	4.2-4.76
pKa	8.1	10.7		8.1

2.4.3.2 Βισφαινόλη-A

Η Βισφαινόλη-A (Bisphenol-A, BPA), κατά IUPAC 4,4-(διϋδροξυ-2,2 διφαιίνυλο) προπάνιο, είναι ένα οργανικό συστατικό που χρησιμοποιείται ευρέως ως μονομερές για την παραγωγή ρητινών και πολυανθρακικών συστατικών. Πρόκειται για μια ένωση που παράγεται με τη μορφή λευκού στερεού και χαρακτηρίζεται από μικρή διαλυτότητα στο νερό, αλλά μεγάλη στους οργανικούς διαλύτες. Μπορεί να καταλήξει στο περιβάλλον μέσω πλαστικών μπουκαλιών, συσκευασιών, διαφόρων χαρτιών, πλαστικών φυτών, καθώς και μέσω των στραγγιδίων από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Η ένωση αυτή μπορεί να διαταράξει το υδάτινο περιβάλλον ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Μία από τις κυριότερες οδούς εισόδου του BPA στο υδάτινο περιβάλλον είναι η εκροή των ΕΕΛ (Stasinakis *et al.*, 2008) (Shareef *et al.*, 2010). Έχει παρατηρηθεί ότι

το BPA απομακρύνεται κατά την επεξεργασία των λυμάτων μέσω της βιοαποικοδόμησης από τους μικροοργανισμούς της εγκατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Pothitou *et al.* (2008), στην είσοδο της ΕΕΛ το 85% της συγκέντρωσης του BPA βρισκόταν σε σωματιδιακή φάση, ενώ το υπόλοιπο 15% σε διαλυτή. Αντίστοιχα στην εκροή της ΕΕΛ παρατηρήθηκε ότι μόλις το 2% της συγκέντρωσης βρισκόταν σε σωματιδιακή μορφή και το 98% σε διαλυτή. Επιπλέον, στην ίδια μελέτη αναφέρθηκε ότι το 95% της αρχικής συγκέντρωσης βιοαποικοδομήθηκε, το 4% κατέληξε στον αποδέκτη και το 1% προσροφήθηκε στην ιλύ. Οι Stasinakis *et al.* (2008) κατέγραψαν ότι το 72% της αρχικής συγκέντρωσης βιοαποικοδομείται, το 15% προσροφάται στην ιλύ και το υπόλοιπο 13% καταλήγει στον αποδέκτη. Τέλος, οι Nie *et al.* (2012) ανέφεραν ότι η βιοαποικοδόμηση έφθανε στο 99.2%, με το υπόλοιπο 0.8% να ισομοιράζεται σε ιλύ και αποδέκτη. Στην εκροή των ΕΕΛ ανά τον κόσμο έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις BPA της τάξεως των μερικών δεκάδων έως εκατοντάδων ng/L (Κατσιγιάννης, 2012).

Έχει παρατηρηθεί ότι το BPA δεν εμφανίζει ευαισθησία στην ηλιακή ακτινοβολία (Κουμακί *et al.*, 2015), συνεπώς η τύχη του στο υδάτινο περιβάλλον δεν επηρεάζεται από διεργασίες φωτοδιάσπασης. Αντίθετα, η βιοδιάσπαση της ένωσης και η προσρόφησή της στα ιζήματα είναι διεργασίες που συμβάλλουν στην απομάκρυνση της ουσίας από τον υδάτινο αποδέκτη (Κουμακί *et al.*, 2018). Οι συγκεντρώσεις του BPA που έχουν παρατηρηθεί σε επιφανειακά νερά είναι της τάξεως των μερικών ng/L (Ευταξίας, 2013).

2.4.3.3 Εννεύλοφαινόλη-4

Η Εννεύλοφαινόλη-4 (4-Nonylphenol, NP) είναι μια συνθετική ορμόνη, η οποία ανήκει στην κατηγορία των μη-στεροειδών ενδοκρινικών ουσιών (Pojana *et al.*, 2007). Η ουσία NP ανήκει στην κατηγορία των αλκυλοφαινόλων (APs) και είναι παράγωγο που προκύπτει από τη διάσπαση των APs σε αιθοξυλιωμένες φαινόλες (APEOs). Πρόκειται για ένα κίτρινο υγρό με υψηλό ιξώδες, ελάχιστα διαλυτό στο νερό και γνωστό για την ανθεκτικότητά του και τη μη αποικοδόμησή του στα επιφανειακά νερά. Με βάση την EPA (Environmental Protection Agency), το NP θεωρείται τοξικό για την υδρόβια ζωή (Vincent *et al.*, 2009).

Το NP εισέρχεται στο υδάτινο περιβάλλον μέσω των βιομηχανικών απορροών και μέσω της διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων. Η συγκέντρωση του NP στην έξοδο κάθε εγκατάστασης εξαρτάται τόσο από την αρχική του συγκέντρωση στα λύματα, όσο και από τον τύπο και το βαθμό της επεξεργασίας των λυμάτων (Neamtzu *et al.*, 2006). Έχει παρατηρηθεί ότι η βιοαποικοδόμηση από τους μικροοργανισμούς

της εγκατάστασης αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης του NP. Οι Nie *et al.* (2012) ανέφεραν ότι κατά την επεξεργασία των λυμάτων απομακρύνεται το 83.3% της εισερχόμενης συγκέντρωσης, ενώ το 6.8% καταλήγει στον υδάτινο αποδέκτη και το 9.9% προσροφάται στην ιλύ. Το υψηλό ποσοστό προσρόφησης οφείλεται στην υδροφοβικότητα της ένωσης ($\log K_{ow} = 4.48$). Ωστόσο, δεν αρκούν μόνο οι υψηλοί βαθμοί απομάκρυνσης, αλλά χρειάζεται να ληφθούν υπόψη και οι συγκεντρώσεις της ένωσης στην είσοδο της ΕΕΛ, οι οποίες είναι της τάξεως μερικών δεκάδων $\mu\text{g/L}$. Επομένως, οι συγκεντρώσεις του NP στα επεξεργασμένα λύματα αναμένεται να κυμαίνονται από εκατοντάδες ng/L έως μερικά $\mu\text{g/L}$ (Ευταξίας, 2013).

Όσον αφορά την τύχη του NP στα επιφανειακά νερά, σημαντικό ρόλο στην εξάλειψη της ένωσης αναμένεται να έχει η διεργασία της προσρόφησης εξαιτίας της υψηλής υδροφοβικότητάς της. Επιπλέον, μεταξύ των διεργασιών βιοδιάσπασης και φωτοδιάσπασης, η δεύτερη έχει αποδειχθεί σημαντικότερη στην απομάκρυνση της ένωσης (Koumaki *et al.*, 2018), το οποίο οφείλεται και στην υψηλή ανθεκτικότητα της ουσίας. Μια ακόμη διεργασία που χρειάζεται να ληφθεί υπόψη στην τύχη του NP είναι ο βιομετασχηματισμός. Πιο συγκεκριμένα, σε περίπτωση που υπάρχουν αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (Nonylphenol Ethoxylates, NPEOs) στο φυσικό περιβάλλον, αυτές μετασχηματίζονται σε μικρότερης αλυσίδας ενώσεις και τελικά σε NP (USEPA, 2010). Οι συγκεντρώσεις του NP που έχουν παρατηρηθεί σε επιφανειακά νερά κυμαίνονται από εκατοντάδες ng/L έως μερικά $\mu\text{g/L}$ (Ευταξίας, 2013).

2.4.3.4 Μονό- και Δι- αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη

Οι αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (Nonylphenol Ethoxylates, NPEOs) χρησιμοποιούνται συνήθως ως επιφανειοδραστικές ουσίες στα απορρυπαντικά, στις μπογιές, στα φυτοφάρμακα, στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, καθώς και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας (La Guardia *et al.*, 2009). Τα μακράς αλυσίδας NPEOs μετασχηματίζονται γρήγορα σε μικρότερης αλυσίδας μονοαιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (Nonylphenol Monoethoxylate, NP1EO) και διαιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (Nonylphenol Diethoxylate, NP2EO), καθώς και σε NP, τα οποία είναι περισσότερο τοξικά και πιο ανθεκτικά σε διεργασίες βιοδιάσπασης (USEPA, 2010). Οι ενώσεις NP1EO και NP2EO θεωρούνται αρκετά τοξικές, προκαλώντας διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα (κυρίως υδρόβιων οργανισμών), εξαιτίας του μικρού μήκους αλυσίδας που διαθέτουν (Bennie *et al.*, 1997). Ως συνέπεια των παραπάνω, η Ευρωπαϊκή Ένωση με την Οδηγία 2003/53/ΕΕ (2003) απαγόρευσε τη χρήση του NP και των NPEOs (Zgola-Grzeskowiak *et al.*, 2009).

Τα NPEOs οδηγούνται στο υδάτινο περιβάλλον μέσω της διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων. Εντός των ΕΕΛ έχουν παρατηρηθεί υψηλοί βαθμοί απομάκρυνσης της αρχικής συγκέντρωσης των NPEOs. Οι Pothitou *et al.* (2008) παρατήρησαν ότι το 98% του NP1EO βιοαποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς της εγκατάστασης, ενώ 1% καταλήγει στον αποδέκτη και 1% προσροφάται στην ιλύ. Στην ίδια μελέτη, για το NP2EO παρατηρήθηκε απομάκρυνση 99%, ενώ το 1% καταλήγει στον αποδέκτη. Οι Stasinakis *et al.* (2008) ανέφεραν ότι το 72% του NP1EO και 70% του NP2EO βιοαποικοδομούνται, ενώ το 2% του NP1EO και το 10% του NP2EO καταλήγουν στον υδάτινο αποδέκτη. Τα υπόλοιπα ποσοστά για κάθε ένωση προσροφώνται στην ιλύ. Λόγω των υψηλών βαθμών απομάκρυνσης που παρατηρούνται για τις ενώσεις NPEOs, οι συγκεντρώσεις στις εξόδους των ΕΕΛ είναι της τάξεως των εκατοντάδων ng/L (Ευταξίας, 2013).

Μετά τη διάθεση των λυμάτων στον αποδέκτη, η τύχη των NP1EO και NP2EO στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται από τους ρυθμούς βιομετασχηματισμού και βιοδιάσπασης. Επιπλέον, καθώς πρόκειται για υδροφοβικές ενώσεις, όπως και το NP, η διεργασία της προσρόφησης θα συμβάλλει στην εξάλειψη των ουσιών από το σύστημα. Αντιθέτως, οι δυο ουσίες δεν είναι φωτοευαίσθητες, συνεπώς η συμβολή της φωτοδιάσπασης στην απομείωση των συγκεντρώσεών τους θεωρείται αμελητέα (Koumaki *et al.*, 2015). Άρα οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των ενώσεων είναι ο βιομετασχηματισμός, η βιοδιάσπαση και η προσρόφηση (Koumaki *et al.*, 2018). Τα NP1EO και NP2EO στα επιφανειακά νερά έχουν αναφερθεί σε συγκεντρώσεις της τάξεως των εκατοντάδων ng/L (Ευταξίας, 2013).

2.4.3.5 Τρικλοζάνη

Η Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS), κατά IUPAC 5-χλωρο-2-(2,4-δichλωροφαινοξυ)φαινόλη, είναι ένας αντιμικροβιακός παράγοντας που χρησιμοποιείται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας όπως οδοντόκρεμες, σαπουνία, σαμπουάν και αποσμητικά (Singer *et al.*, 2002). Πρόκειται για μια ένωση που παράγεται με τη μορφή λευκής σκόνης, με μια ελαφριά οσμή και χαρακτηρίζεται από μικρή διαλυτότητα στο νερό, αλλά είναι διαλυτή σε μεθανόλη, αιθανόλη και διαιθυλαιθέρα. Η ευρεία χρήση του Triclosan έχει ως αποτέλεσμα την ολοένα και αυξανόμενη εμφάνισή του στο περιβάλλον. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις το TCS δεν είναι ιδιαίτερα τοξικό, όμως έχει την ικανότητα να μετασχηματίζεται σε άλλες πιο τοξικές ενώσεις (Chau *et al.*, 2008). Η τοξική δράση του TCS εντοπίζεται κυρίως στους υδρόβιους οργανισμούς και στα άλγη (Heidler *et al.*, 2007).

Μια από τις οδούς εισόδου του TCS στο υδάτινο περιβάλλον είναι η εκροή των ΕΕΛ (Stasinakis *et al.*, 2007) (Shareef *et al.*, 2010). Έχει παρατηρηθεί ότι το TCS απομακρύνεται κατά την επεξεργασία των λυμάτων μέσω της βιοαποικοδόμησης από τους μικροοργανισμούς της εγκατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Pothitou *et al.* (2008), στην είσοδο της ΕΕΛ το 94% της συγκέντρωσης του TCS βρισκόταν σε σωματιδιακή φάση, ενώ το υπόλοιπο 6% σε διαλυτή. Αντίστοιχα στην εκροή της ΕΕΛ παρατηρήθηκε ότι μόλις το 1% της συγκέντρωσης βρισκόταν σε σωματιδιακή μορφή και το 99% σε διαλυτή. Επιπλέον, στην ίδια μελέτη αναφέρθηκε ότι το 96% της αρχικής συγκέντρωσης βιοαποικοδομήθηκε, το 2% κατέληξε στον αποδέκτη και το 2% προσροφήθηκε στην ιλύ. Οι Stasinakis *et al.* (2008) κατέγραψαν ότι το 46% της αρχικής συγκέντρωσης βιοαποικοδομείται, το 45% προσροφάται στην ιλύ και το υπόλοιπο 9% καταλήγει στον αποδέκτη. Έχει παρατηρηθεί ότι οι συγκεντρώσεις του TCS στην εκροή των ΕΕΛ ανά τον κόσμο κυμαίνεται από μερικές δεκάδες ng/L έως μερικά μg/L. Ειδικότερα, σε ΕΕΛ της Ελλάδας το TCS εντοπίζεται σε συγκεντρώσεις από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες ng/L (Κατσιγιάννης, 2012).

Η ευαισθησία του TCS στην ηλιακή ακτινοβολία είναι ιδιαίτερα υψηλή, συνεπώς η τύχη του στο υδάτινο περιβάλλον επηρεάζεται σημαντικά από διεργασίες φωτοδιάσπασης (Κουμακί *et al.*, 2015). Επιπλέον, η βιοδιάσπαση της ένωσης και η προσρόφησή της σε στερεά και στον οργανικό άνθρακα των ιζημάτων είναι διεργασίες που συμβάλλουν στην εξάλειψη της ουσίας από τον υδάτινο αποδέκτη, ωστόσο η συνεισφορά τους κρίνεται αμελητέα μπροστά σε αυτή της φωτοδιάσπασης (Κουμακί *et al.*, 2018). Οι συγκεντρώσεις του TCS που έχουν καταγραφεί σε επιφανειακά νερά κυμαίνονται από μερικά ng/L έως μερικές εκατοντάδες ng/L (Κατσιγιάννης, 2012).

Κεφάλαιο 3

Περιγραφή Μοντέλου

3.1 Εισαγωγή

3.2 Γενικευμένη εξίσωση

3.3 Παραδοχές μοντέλου

3.4 Φυσικοχημικό υπομοντέλο

3.5 Υπομοντέλο ποιότητας αναδυόμενων ρύπων
προτεραιότητας

3. Περιγραφή Μοντέλου

3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύσσεται ένα μοντέλο ποιότητας υδάτων, το οποίο έχει τη δυνατότητα εκτίμησης της τύχης αναδύμενων ρύπων προτεραιότητας (EC) κατά μήκος του ποταμού. Πρόκειται για ένα μοντέλο που βασίστηκε στη γενικευμένη προσομοίωση Streeter-Phelps, με ορισμένες τροποποιήσεις ώστε να ληφθούν υπόψη περισσότερες παράμετροι. Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο αποτελείται από δυο υπομοντέλα, ένα τυπικό μοντέλο ποιότητας υδάτων ποταμού (Typical Water Quality Model, TWQM) και ένα υπομοντέλο ποιότητας αναδύμενων ρύπων προτεραιότητας (Emerging Contaminant Quality Model, ECQM), τα οποία προσομοιώνουν την χωρική κατανομή διαφόρων ουσιών σε σταθερές συνθήκες.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζεται εν συντομία η γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς ρύπου σε υδάτινα σώματα, ενώ καταγράφονται και οι παραδοχές που έγιναν στο παρόν μοντέλο, καταλήγοντας στη γενική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε. Επιπλέον, γίνεται αναλυτική περιγραφή των δυο υπομοντέλων.

3.2 Γενικευμένη εξίσωση

Κύριος σκοπός της μαθηματικής προσομοίωσης ενός υδάτινου αποδέκτη είναι η ποσοτική διερεύνηση της ενδεχόμενης ρύπανσης που μπορεί να προκληθεί από τη διάθεση υγρών αποβλήτων σε αυτόν. Η διερεύνηση αυτή συνίσταται στον προσδιορισμό της χρονικής και χωρικής κατανομής των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ρυπαντών, καθώς και ποιοτικών παραμέτρων του αποδέκτη (δεικτών ποιότητας) που επηρεάζονται από τον ρυπαντή. Μια λεπτομερής μαθηματική προσομοίωση του υδάτινου αποδέκτη θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς της ύλης στο ρευστό περιβάλλον, καθώς και φυσικοχημικές και βιοχημικές διεργασίες που συντελούνται σε αυτό.

Η μεταφορά των ρύπων σε ένα ρευστό περιβάλλον είναι αποτέλεσμα δυο συνιστωσών, της μεταγωγής και της διάχυσης. Η μεταγωγή είναι η μεταφορά των ρύπων που οφείλεται στην κίνηση του υδάτινου μέσου. Το φαινόμενο της διάχυσης οφείλεται στην ύπαρξη διαφοράς στην συγκέντρωση του ρύπου μεταξύ δυο περιοχών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση μάζας του ρύπου από την περιοχή υψηλότερης συγκέντρωσης προς την περιοχή χαμηλότερης συγκέντρωσης. Το φαινόμενο της διασποράς περιγράφεται από τον νόμο του Fick.

Οι φυσικοχημικές και βιοχημικές διεργασίες διαφέρουν αναλόγως τον εξεταζόμενο ρύπο. Στην περίπτωση που ο ρύπος είναι συντηρητικός δεν υφίσταται κάποια φυσικοχημική ή βιοχημική διεργασία, ενώ για άλλους ρύπους οι διεργασίες μπορεί να εξαρτώνται μόνο από τον συγκεκριμένο ρύπο ή και από τις συγκεντρώσεις άλλων ρυπαντών.

Η γενικευμένη εξίσωση που περιγράφει τη μεταφορά του ρύπου στο υδάτινο σώμα υπό συνθήκες ομοιόμορφης ροής είναι η εξής:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + U_x \frac{\partial c}{\partial x} + U_y \frac{\partial c}{\partial y} + U_z \frac{\partial c}{\partial z} = E_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + W_c + r_c \quad (3.1)$$

όπου c: η συγκέντρωση του εξεταζόμενου ρύπου

$\partial c/\partial t$: ο όρος της χρονικής διακύμανσης της συγκέντρωσης του ρύπου

$U_x(\partial c/\partial x)$, $U_y(\partial c/\partial y)$, $U_z(\partial c/\partial z)$: οι όροι λόγω μεταγωγής, με τους όρους U_x , U_y και U_z να εκφράζουν τις μέσες ταχύτητες σε κάθε διατομή στις διευθύνσεις x, y και z αντίστοιχα

$E_x(\partial^2 c/\partial x^2)$, $E_y(\partial^2 c/\partial y^2)$, $E_z(\partial^2 c/\partial z^2)$: οι όροι λόγω διασποράς, ενώ οι συντελεστές E_x , E_y και E_z ονομάζονται συντελεστές διασποράς στις διευθύνσεις x, y και z αντίστοιχα

W_c : τα εξωτερικά εισερχόμενα φορτία

r_c : οι φυσικοχημικές και βιοχημικές διεργασίες

Η επίλυση της εξίσωσης 3.1 δίνει την κατανομή των συγκεντρώσεων των ρυπαντών σε κάθε χρονική στιγμή και σε κάθε θέση του υδάτινου σώματος. Ωστόσο, η ανάγκη για σχετικά εύκολα επιλύσιμες εξισώσεις στο μοντέλο, οδηγεί στην υιοθέτηση απλουστευτικών παραδοχών, οι οποίες να μην μειώνουν την πολυπλοκότητα της γενικευμένης εξίσωσης αλλά όχι την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

3.3 Παραδοχές μοντέλου

Όπως ήδη αναφέρθηκε το μοντέλο βασίζεται στην προσομοίωση Streeter-Phelps, συνεπώς τα υπομοντέλα TWQM και ECQM ακολουθούν τις βασικές παραδοχές του Streeter-Phelps για τον υδάτινο αποδέκτη. Πιο συγκεκριμένα:

- α) Εκτιμάται ότι στον ποταμό επικρατούν μόνιμες συνθήκες. Με την παραδοχή αυτή εικάζουμε ότι δεν παρατηρείται χρονική διακύμανση στις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ρύπων, δηλαδή $\partial c/\partial t=0$. Στη φύση δεν εμφανίζονται ποτέ και σε κανένα υδάτινο σώμα αυστηρά μόνιμες

συνθήκες. Παρολ' αυτά, μπορούμε να δεχτούμε την επικράτηση ψευδομόνιμων συνθηκών, στην περίπτωση που οι χρονικές μεταβολές εμφανίζονται με την μορφή μικροδιακυμάνσεων γύρω από μια μέση τιμή. Η υιοθέτηση της παραδοχής των μόνιμων συνθηκών μπορεί να θεωρηθεί καθώς το μοντέλο διερευνά την κατάσταση του ποταμού σε χρονικές περιόδους με σταθερές παροχές και σταθερά εισερχόμενα φορτία στον αποδέκτη.

- β) Ο ποταμός προσομοιώνεται ως μονοδιάστατος αποδέκτης. Όπως περιγράφηκε προηγουμένως, η εξίσωση μεταφοράς είναι εκφρασμένη και στις τρεις διαστάσεις. Ωστόσο, με την παραδοχή αυτή δεχόμαστε ότι η χωρική κατανομή ή η μεταφορά των ρύπων προς τις διευθύνσεις y και z είναι αμελητέα, μηδενίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την ταχύτητα των διευθύνσεων αυτών. Η θεώρηση αυτή γίνεται καθώς το πλάτος και το βάθος του ποταμού είναι σημαντικά μικρότερα από το μήκος του. Επομένως, θα έχουμε $U_y=U_z=0$.
- γ) Η διασπορά θεωρείται αμελητέα. Πέρα των δυο διαστάσεων που αμελούνται (y και z), εκτιμάται ότι και στη διεύθυνση x του ποταμού η διασπορά του ρύπου είναι αμελητέα και η μεταφορά του κατά μήκος του ποταμού οφείλεται μόνο στα φαινόμενα μεταγωγής. Συνεπώς, ο συντελεστής διασποράς E σε όλες τις διευθύνσεις θεωρείται μηδενικός, δηλαδή $E_x=E_y=E_z=0$.

Βάσει των παραπάνω παραδοχών η εξίσωση 3.1 παίρνει τη μορφή:

$$U_x \frac{dc}{dx} = W_c + r_c \quad (3.2)$$

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης 3.2 για κάθε ρυπαντική ουσία μας δίνει την εξίσωση κατανομής της συγκέντρωσής της κατά μήκος του ποταμού.

Ο όρος W_c χρησιμοποιείται για την περιγραφή διάχυτων πιέσεων που πιθανόν να δέχεται ο αποδέκτης. Στην περίπτωση των σημειακών πιέσεων εκτιμάται ότι επιτυγχάνεται άμεση και πλήρης μίξη της εισερχόμενης παροχής με το νερό του ποταμού και η νέα συγκέντρωση του ρύπου προσδιορίζεται με εφαρμογή της εξίσωσης διατήρησης μάζας.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι για την εφαρμογή του μοντέλου θα πρέπει η παροχή, η διατομή και οι παράμετροι του μοντέλου να μην μεταβάλλονται κατά μήκος του ποταμού. Για το λόγο αυτό το ποτάμι διακριτοποιείται σε τμήματα, στα οποία ισχύουν οι παραδοχές σταθερότητας, και οι εξισώσεις του μοντέλου εφαρμόζονται σε όλα

αυτά τα τμήματα. Οι τελικές συγκεντρώσεις των ρύπων σε ένα τμήμα αποτελούν τις αρχικές συγκεντρώσεις στο επόμενο, ενώ σε περίπτωση ασυνεχειών (σημειακές πιέσεις, παραπτώματα) οι συγκεντρώσεις προσδιορίζονται με ισορροπία μαζών (Ανδρεαδάκης κ.α., 2008).

3.4 Φυσικοχημικό υπομοντέλο

3.4.1 Εισαγωγή

Το φυσικοχημικό υπομοντέλο (Typical Water Quality Model, TWQM) περιγράφει την χωρική κατανομή παραδοσιακών παραμέτρων για τη διερεύνηση της ποιότητας των υδάτων σε ποτάμια σώματα. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η δίαιτα του οργανικού άνθρακα (σε όρους BOD_5), του διαλυμένου οξυγόνου (DO), του αμμωνιακού αζώτου (NH) και του νιτρικού αζώτου (NO).

3.4.2 Οργανικός άνθρακας

Οι δυο διεργασίες που λαμβάνονται υπόψη στη δίαιτα του οργανικού άνθρακα είναι η διάσπαση και η καθίζηση του BOD, οι οποίες εκφράζονται με κινητικές πρώτης τάξης. Επομένως θα έχουμε:

$$r_{BOD} = -K_1 \cdot BOD - K_3 \cdot BOD \quad (3.3)$$

όπου K_1 : ρυθμός διάσπασης του BOD (d^{-1})

K_3 : ρυθμός καθίζησης του BOD (d^{-1})

Επιπλέον, εκτιμάται ότι κατά μήκος του ποταμού έχουμε προσθήκη οργανικής ύλης από μη σημειακές πιέσεις και από πυθμενικές αποθέσεις, δηλαδή:

$$W_{BOD} = BOD_{a,q} + BOD_{a,sed} \quad (3.4)$$

όπου $BOD_{a,q}$: ταχύτητα συμβολής στο BOD λόγω μη σημειακών πιέσεων ($gr/m^3 \cdot d$)

$BOD_{a,sed}$: ταχύτητα συμβολής στο BOD λόγω πυθμενικών αποθέσεων ($gr/m^3 \cdot d$)

Επομένως, για τη δίαιτα του οργανικού άνθρακα η εξίσωση 3.2 παίρνει τη μορφή:

$$U_x \frac{dBOD}{dx} = -(K_1 + K_3) \cdot BOD + (BOD_{a,q} + BOD_{a,sed}) \Rightarrow$$

$$U_x \frac{dBOD}{dx} + (K_1 + K_3) \cdot BOD - (BOD_{a,q} + BOD_{a,sed}) = 0 \quad (3.5)$$

Ολοκλήρωση της σχέσης 3.5 δίνει:

$$BOD_{(x)} = BOD_0 e^{-(K_1+K_3)\left(\frac{x}{U_x}\right)} + \frac{BOD_{a,q} + BOD_{a,sed}}{K_1 + K_3} \left(1 - e^{-(K_1+K_3)\left(\frac{x}{U_x}\right)}\right) \quad (3.6)$$

όπου $BOD_{(x)}$: συγκέντρωση του BOD_5 στην τυχούσα θέση x εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

BOD_0 : συγκέντρωση του BOD_5 στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

U_x : ταχύτητα ροής στο εξεταζόμενο τμήμα ποταμού (m/d)

Ο ρυθμός K_1 εξαρτάται από τη βιοδιασπασιμότητα των λυμάτων και από τη θερμοκρασία (Ανδρεαδάκης κ.α., 2008). Για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση έχει προταθεί η σχέση:

$$K_1^T = K_1^{20} \cdot 1,047^{T-20} \quad (3.7)$$

όπου T : θερμοκρασία ($^{\circ}C$)

Πίνακας 3.1: Τυπικές τιμές του ρυθμού K_1 στους $20^{\circ}C$

Τύπος Λυμάτων	K_1 στους $20^{\circ}C$ (d^{-1})
Ανεπεξέργαστα Αστικά Λύματα	0,35-0,70
Επεξεργασμένα Αστικά Λύματα	0,12-0,23
Μολυσμένα Νερά Ποταμού	0,12-0,23

3.4.3 Αμμωνιακό άζωτο

Η μόνη διεργασία που λαμβάνεται υπόψη στη δίαιτα του αμμωνιακού αζώτου (NH) είναι η νιτροποίηση, η οποία εκφράζεται με κινητική πρώτης τάξης. Επομένως θα έχουμε:

$$r_{NH} = -K_N \cdot NH \quad (3.8)$$

όπου K_N : ρυθμός νιτροποίησης (d^{-1})

Επιπλέον, εκτιμάται ότι κατά μήκος του ποταμού έχουμε προσθήκη αμμωνιακού αζώτου από μη σημειακές πιέσεις και από πυθμενικές αποθέσεις, δηλαδή:

$$W_{NH} = NH_{a,q} + NH_{a,sed} \quad (3.9)$$

όπου $NH_{a,q}$: ταχύτητα συμβολής στο NH λόγω μη σημειακών πιέσεων ($gr/m^3 \cdot d$)

$NH_{a, sed}$: ταχύτητα συμβολής στο NH λόγω πυθμενικών αποθέσεων ($gr/m^3 \cdot d$)

Επομένως, για τη δίατα του αμμωνιακού αζώτου η εξίσωση 3.2 παίρνει τη μορφή:

$$U_x \frac{dNH}{dx} = -K_N \cdot NH + (NH_{a,q} + NH_{a, sed}) \Rightarrow$$

$$U_x \frac{dNH}{dx} + K_N \cdot NH - (NH_{a,q} + NH_{a, sed}) = 0 \quad (3.10)$$

Ολοκλήρωση της εξίσωσης 3.10 δίνει:

$$NH_{(x)} = NH_0 e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x}\right)} + \frac{NH_{a,q} + NH_{a, sed}}{K_N} \left(1 - e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x}\right)}\right) \quad (3.11)$$

όπου $NH_{(x)}$: συγκέντρωση του NH στην τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

NH_0 : συγκέντρωση του NH στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

Για να ληφθεί υπόψη η θερμοκρασιακή εξάρτηση στον ρυθμό νιτροποίησης χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$K_N^T = K_N^{20} \cdot 1,080^{T-20} \quad (3.12)$$

3.4.4 Νιτρικό άζωτο

Οι διεργασίες που λαμβάνονται υπόψη στη διερεύνηση της δίατας του νιτρικού αζώτου είναι η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση.

Όσον αφορά τη νιτροποίηση, είναι γνωστό ότι συνίσταται στη βιοχημική οξειδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό άζωτο με ενδιάμεσο στάδιο τα νιτρώδη. Στο μοντέλο αυτό θεωρήθηκε ότι το αμμωνιακό άζωτο που απομακρύνεται από το σύστημα μέσω της νιτροποίησης μετατρέπεται όλο σε νιτρικό άζωτο. Επομένως, η προσθήκη νιτρικού αζώτου λόγω νιτροποίησης θα εκφράζεται με την κινητική πρώτης τάξης:

$$r_{NO} = K_N \cdot NH \quad (3.13)$$

Εκτός από την προσθήκη νιτρικών, έχουμε και απομάκρυνσή τους από τον υδάτινο αποδέκτη μέσω της απονιτροποίησης, η οποία εκφράζεται και αυτή με κινητική πρώτης τάξης. Ωστόσο, για να συμβεί απονιτροποίηση στο σύστημα χρειάζεται το διαλυμένο οξυγόνο στον ποταμό να πέσει σε χαμηλά επίπεδα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στο μοντέλο ένας «διακόπτης» της μορφής $K_o/(K_o+DO)$, ο οποίος

εξασφαλίζει ότι σε αερόβιες συνθήκες δεν θα παρατηρούνται φαινόμενα απονιτροποίησης. Η διεργασία της απονιτροποίησης εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$r_{NO} = -K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} NO \quad (3.14)$$

όπου K_{den} : ρυθμός απονιτροποίησης (d^{-1})

Συνεπώς, η ταχύτητα διεργασιών της δίαιτας του νιτρικού αζώτου ισούται με:

$$r_{NO} = K_N \cdot NH - K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} NO \quad (3.15)$$

Επιπλέον, λαμβάνεται υπόψη και η προσθήκη νιτρικών στον ποταμό από διάχυτες πιέσεις.

$$W_{NO} = NO_{a,q} \quad (3.16)$$

Με αντικατάσταση των εξισώσεων 3.15 και 3.16 στην εξίσωση 3.2 έχουμε:

$$U_x \frac{dNO}{dx} = K_N \cdot NH - K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} NO + NO_{a,q} \Rightarrow$$

$$U_x \frac{dNO}{dx} + K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} NO - K_N \cdot NH - NO_{a,q} = 0 \quad (3.17)$$

Αντικαθιστώντας τον όρο NH από την εξίσωση 3.11 θα έχουμε:

$$U_x \frac{dNO}{dx} + K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} NO - K_N \cdot$$

$$\cdot \left\{ NH_0 e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x} \right)} + \frac{NH_{a,q} + NH_{a,sed}}{K_N} \left(1 - e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right\} - NO_{a,q} = 0 \quad (3.18)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 3.18 κατά μήκος του ποταμού θα έχουμε:

$$NO_{(x)} = NO_0 e^{-\left(K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)}$$

$$+ NH_0 \left[\frac{K_N}{K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} - K_N} \left(e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x} \right)} - e^{-\left(K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + (NH_{a,q} + NH_{a,sed}) \left[\frac{1}{K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO}} \left(1 - e^{-\left(K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{\left(K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} - K_N \right)} \left(e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x} \right)} - e^{-\left(K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right] \\
& + \frac{NO_{a,q}}{K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO}} \left(1 - e^{-\left(K_{den} \frac{K_o}{K_o + DO} \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \quad (3.19)
\end{aligned}$$

όπου $NO_{(x)}$: συγκέντρωση του NO στην τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

NO_0 : συγκέντρωση του NO στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

Για τον ρυθμό απονιτροποίησης λαμβάνεται υπόψη η θερμοκρασιακή εξάρτηση μέσω της σχέσης που χρησιμοποιήθηκε και στον ρυθμό νιτροποίησης:

$$K_{den}^T = K_{den}^{20} \cdot 1,080^{T-20} \quad (3.20)$$

3.4.5 Διαλυμένο οξυγόνο

Αντί για τη διερεύνηση της δίαιτας του διαλυμένου οξυγόνου είναι δυνατό να διερευνηθεί η δίαιτα του ελλείμματος οξυγόνου στον υδάτινο αποδέκτη, το οποίο ισούται με:

$$D = DO_{sat} - DO \quad (3.21)$$

όπου D: έλλειμμα οξυγόνου (mg/L)

DO_{sat} : συγκέντρωση κορεσμού διαλυμένου οξυγόνου (mg/L)

DO: συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (mg/L)

Το DO_{sat} είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας T που επικρατεί σε ένα υδάτινο σώμα και δίνεται από την σχέση:

$$DO_{sat} = 14,659 - 0,41 \cdot T + 0,00799 \cdot T^2 - 0,000077 \cdot T^3 \quad (3.22)$$

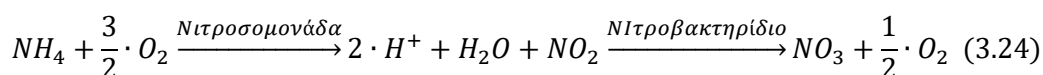
Οι φυσικοχημικές διεργασίες που επιδρούν στο έλλειμμα του διαλυμένου οξυγόνου και λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο είναι:

α) Κατανάλωση οργανικής ύλης. Η αερόβια οξειδωση της οργανικής ύλης έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση οξυγόνου, άρα αύξηση του ελλείμματος. Λαμβάνοντας

υπόψη ότι και η οργανική ύλη περιγράφεται στο μοντέλο σε όρους BOD, δηλαδή βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, καταλήγουμε στη θεώρηση ότι η ταχύτητα κατανάλωσης του οξυγόνου θα ισούται με την ταχύτητα διάσπασης της οργανικής ύλης. Επομένως:

$$r_D = K_1 \cdot BOD \quad (3.23)$$

β) Νιτροποίηση. Η διεργασία της νιτροποίησης συνίσταται στη βιοχημική οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό άζωτο. Πιο συγκεκριμένα, τα στάδια της νιτροποίησης περιγράφονται στην εξίσωση 3.24.



Από την παραπάνω αντίδραση προκύπτει ότι για την νιτροποίηση 1 kg αμμωνιακού αζώτου απαιτούνται 4,57 kg O₂. Συνεπώς, η ταχύτητα αύξησης του ελλείμματος λόγω της νιτροποίησης θα ισούται με:

$$r_D = 4,57 \cdot K_N \cdot NH \quad (3.25)$$

Άρα η συνολική ταχύτητα αύξησης του ελλείμματος οξυγόνου λόγω των φυσικοχημικών διεργασιών ισούται με:

$$r_D = K_1 \cdot BOD + 4,57 \cdot K_N \cdot NH \quad (3.26)$$

Εκτός των φυσικοχημικών διεργασιών στη δίαιτα του ελλείμματος οξυγόνου επιδρούν και τα παρακάτω εξωτερικά φορτία:

α) Προσθήκη οξυγόνου λόγω φυσικού επαναερισμού. Στο μοντέλο προσομοιώνεται μια συνεχής εισροή οξυγόνου από την ατμόσφαιρα, η οποία περιγράφεται από νόμο του Fick. Η ταχύτητα μείωσης του ελλείμματος λόγω του επαναερισμού ισούται με:

$$W_D = -K_2 \cdot D \quad (3.27)$$

όπου K₂: ρυθμός φυσικού επαναερισμού (d⁻¹)

β) Ζήτηση οξυγόνου από πυθμενικές αποθέσεις. Στα κατώτερα στρώματα των πυθμενικών αποθέσεων παρατηρείται αναερόβια διάσπαση των οργανικών υλών των αποθέσεων. Από τη διάσπαση αυτή παράγονται αέρια CO₂, CH₄ και H₂S, τα οποία διοχετεύονται στο υπερκείμενο υγρό και καταναλώνουν διαλυμένο οξυγόνο (Ανδρεαδάκης κ.α., 2008). Θεωρούμε ότι οι αποθέσεις είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες στον πυθμένα του ποταμού και χαρακτηρίζονται από μια σταθερή ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου, άρα:

$$W_D = S_b \quad (3.28)$$

όπου S_b : ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου (ή αύξησης του ελλείμματος) λόγω πυθμενικών αποθέσεων

Άρα η ταχύτητα μεταβολής του ελλείμματος οξυγόνου λόγω των εξωτερικών φορτίων θα ισούται με:

$$W_D = -K_2 \cdot D + S_b \quad (3.29)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 3.2 τις εξισώσεις 3.26 και 3.29 θα έχουμε για τη δίαιτα του ελλείμματος:

$$U_x \frac{dD}{dx} = (K_1 \cdot BOD + 4,57 \cdot K_N \cdot NH) + (-K_2 \cdot D + S_b) \Rightarrow$$

$$U_x \frac{dD}{dx} + K_2 \cdot D - K_1 \cdot BOD - 4,57 \cdot K_N \cdot NH - S_b = 0 \quad (3.30)$$

Με αντικτάσταση των όρων BOD (εξίσωση 3.6) και NH (εξίσωση 3.11) στην εξίσωση 3.30 θα έχουμε:

$$U_x \frac{dD}{dx} + K_2 \cdot D - K_1 \cdot \left\{ BOD_0 e^{-(K_1+K_3)\left(\frac{x}{U_x}\right)} + \frac{BOD_{a,q} + BOD_{a,sed}}{K_1 + K_3} \left(1 - e^{-(K_1+K_3)\left(\frac{x}{U_x}\right)}\right) \right\}$$

$$- 4,57 \cdot K_N \cdot \left\{ NH_0 e^{-K_N\left(\frac{x}{U_x}\right)} + \frac{NH_{a,q} + NH_{a,sed}}{K_N} \left(1 - e^{-K_N\left(\frac{x}{U_x}\right)}\right) \right\} - S_b = 0 \quad (3.31)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 3.31 κατά μήκος του ποταμού έχουμε:

$$D_{(x)} = D_0 e^{-K_2\left(\frac{x}{U_x}\right)}$$

$$+ BOD_0 \left[\frac{K_1}{K_2 - (K_1 + K_3)} \left(e^{-(K_1+K_3)\left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-K_2\left(\frac{x}{U_x}\right)} \right) \right]$$

$$+ (BOD_{a,q} + BOD_{a,sed}) \left[\frac{K_1}{K_2(K_1 + K_3)} \left(1 - e^{-K_2\left(\frac{x}{U_x}\right)} \right) \right.$$

$$\left. - \frac{K_1}{(K_2 - (K_1 + K_3))(K_1 + K_3)} \left(e^{-(K_1+K_3)\left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-K_2\left(\frac{x}{U_x}\right)} \right) \right]$$

$$+ 4,57 NH_0 \left[\frac{K_N}{K_2 - K_N} \left(e^{-K_N\left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-K_2\left(\frac{x}{U_x}\right)} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& +4,57(NH_{a,q} + NH_{a,sed}) \left[\frac{K_N}{K_2 K_N} \left(1 - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right. \\
& \quad \left. - \frac{K_N}{(K_2 - K_N) K_N} \left(e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x} \right)} - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right] \\
& + \frac{S_b}{K_2} \left(1 - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right)
\end{aligned} \tag{3.32}$$

όπου $D_{(x)}$: έλλειμμα οξυγόνου στην τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

D_0 : έλλειμμα οξυγόνου στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

Η εξίσωση 3.32 μπορεί να μετατραπεί σε εξίσωση διαλυμένου οξυγόνου μέσω της εξίσωσης 3.21 ως εξής:

$$\begin{aligned}
DO_{(x)} &= DO_{sat} - (DO_{sat} - DO_0) e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \\
& - BOD_0 \left[\frac{K_1}{K_2 - (K_1 + K_3)} \left(e^{-(K_1 + K_3) \left(\frac{x}{U_x} \right)} - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right] \\
& - (BOD_{a,q} + BOD_{a,sed}) \left[\frac{K_1}{K_2 (K_1 + K_3)} \left(1 - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right. \\
& \quad \left. - \frac{K_1}{(K_2 - (K_1 + K_3)) (K_1 + K_3)} \left(e^{-(K_1 + K_3) \left(\frac{x}{U_x} \right)} - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right] \\
& - 4,57 NH_0 \left[\frac{K_N}{K_2 - K_N} \left(e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x} \right)} - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right] \\
& - 4,57 (NH_{a,q} + NH_{a,sed}) \left[\frac{K_N}{K_2 K_N} \left(1 - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right. \\
& \quad \left. - \frac{K_N}{(K_2 - K_N) K_N} \left(e^{-K_N \left(\frac{x}{U_x} \right)} - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right) \right] \\
& - \frac{S_b}{K_2} \left(1 - e^{-K_2 \left(\frac{x}{U_x} \right)} \right)
\end{aligned} \tag{3.33}$$

όπου $DO_{(x)}$: συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στην τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

DO_0 : συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού (mg/L)

Ο ρυθμός φυσικού επαναερισμού K_2 εξαρτάται από το βαθμό μίξης αερίου και υγρού, από τη θερμοκρασία του νερού και από το λόγο ελεύθερης επιφάνειας A προς τον όγκο του νερού V (Ανδρεαδάκης κ.α., 2008).

Η επίδραση της θερμοκρασίας προσδιορίζεται από την σχέση:

$$K_2^T = K_2^{20} \cdot 1,04^{T-20} \quad (3.34)$$

Έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις για την εκτίμηση του ρυθμού K_2 , με αμφίβολη όμως γενική εφαρμοσιμότητα (Ανδρεαδάκης κ.α., 2008), Οι κυριότερες από αυτές τις σχέσεις είναι:

Churchill:

$$K_2^{20} = \frac{11,6U_x}{H^{1,67}} \quad (3.35)$$

Owens *et al.*:

$$K_2^{20} = \frac{21,6U_x^{0,67}}{H^{1,85}} \quad (3.36)$$

όπου U_x : ταχύτητα ροής στη διεύθυνση x (ft/sec)

H : βάθος (ft)

Στον Πίνακα 3.2 καταγράφονται ορισμένες τυπικές τιμές του ρυθμού K_2 σε θερμοκρασία $T=20$ °C.

Πίνακας 3.2: Τυπικές τιμές του ρυθμού K_2 στους 20 °C

Τύπος Υδατορεύματος	K_2 στους 20°C (d ⁻¹)
Ήρεμος ποταμός	0,23-0,35
Μεγάλος ποταμός με χαμηλή ταχύτητα	0,35-0,46
Μεγάλο υδατόρευμα με κανονική ταχύτητα	0,46-0,49
Γρήγορα υδατορεύματα	0,69-1,15
Καταρράκτες	>1.15

3.5 Υπομοντέλο ποιότητας αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας

3.5.1 Εισαγωγή

Το υπομοντέλο ποιότητας αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας (Emerging Contaminants Quality Model, ECQM) διερευνά την τύχη των 9 μικροοργανικών ενώσεων που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 2. Για τη μελέτη της τύχης των ουσιών αυτών χρησιμοποιείται η εξίσωση 3.2, χωρίς ωστόσο να λαμβάνονται υπόψη εξωτερικά φορτία W . Επομένως, ζητούμενο για την ανάπτυξη του μοντέλου ECQM αποτελεί ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο υδάτινο σώμα και επιδρούν στην συγκέντρωση κάθε εξεταζόμενης ένωσης.

3.5.2 Διεργασίες μοντέλου

Η τύχη των μικροοργανικών ενώσεων σε υδάτινα σώματα έχει διερευνηθεί σε πλήθος μελετών και η απομάκρυνση των ενώσεων αυτών από τα οικοσυστήματα έχει συνδεθεί με φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες, όπως είναι η καθίζηση, η προσρόφηση, η υδρόλυση, η πτητικοποίηση, ο μετασχηματισμός, η βιοδιάσπαση και η φωτοδιάσπαση. Οι Koumaki *et al.* (2015, 2017, 2018) παρατήρησαν ότι για τις εξεταζόμενες ενώσεις βασικές διεργασίες απομάκρυνσης υπήρξαν η προσρόφηση, η βιοδιάσπαση και η φωτοδιάσπαση, ενώ η συνεισφορά της υδρόλυσης και της πτητικοποίησης κρίθηκε αμελητέα. Συνεπώς, αυτές οι τρεις διεργασίες αποτέλεσαν τη βάση του μοντέλου, προσθέτοντας σε αυτές και το μετασχηματισμό των μακράς αλυσίδας NPEOs σε μικρότερης αλυσίδας NPEOs και σε NP (USEPA, 2010).

3.5.2.1 Προσρόφηση

Η διεργασία της προσρόφησης είναι μια σύνθετη διεργασία, η οποία εξαρτάται τόσο από τη χημική σύνθεση της ένωσης όσο και από τη φύση του ιζήματος (Dobor *et al.*, 2012). Δυο σημαντικές σταθερές για την περιγραφή της προσρόφησης αποτελούν οι συντελεστές κατανομής άνθρακα/νερού (K_{oc}) και οκτανόλης/νερού (K_{ow}).

Στο ECQM εκτιμάται ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα μεταξύ της υδάτινης στήλης και του ιζήματος, στην αρχή κάθε εξεταζόμενου τμήματος, και εκφράζεται μέσω του συντελεστή K_d και της συγκέντρωσης του αναδυόμενου ρύπου C_{EC} . Δηλαδή για κάθε ουσία η συγκέντρωση που προσροφάται θα ισούται με:

$$C_{EC,sor} = K_d \cdot C_{EC} \quad (3.37)$$

όπου $C_{EC,sor}$: συγκέντρωση του αναδυόμενου ρύπου που προσροφάται στο ίζημα

C_{EC} : συγκέντρωση του αναδυόμενου ρύπου στην αρχή του τμήματος

K_d : συντελεστής απορρόφησης εδάφους

Ο συντελεστής K_d εξαρτάται από τον συντελεστή K_{oc} και το κατά βάρος ποσοστό οργανικού άνθρακα στο ίζημα (f_{oc}) και προσδιορίζεται μέσω της σχέσης:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (3.38)$$

Για τον υπολογισμό του συντελεστή K_{oc} χρησιμοποιείται η σχέση που προτάθηκε από τους Seth *et al.* (1999):

$$\log K_{oc} = 0.81 \cdot \log K_{ow} + 0.09 \quad (3.39)$$

Επομένως, η παραμένουσα συγκέντρωση της ουσίας στην υδάτινη στήλη θα ισούται με:

$$C'_{EC} = C_{EC} - C_{EC,sor} \quad (3.40)$$

Η συγκέντρωση C'_{EC} θα είναι και η αρχική συγκέντρωση που υπεισέρχεται στις εξισώσεις που αναλύονται στη συνέχεια, για τις υπόλοιπες διεργασίες απομάκρυνσης των ενώσεων από το υδάτινο σώμα.

3.5.2.2 Βιοδιάσπαση

Έχει παρατηρηθεί ότι η βιοδιάσπαση αποτελεί έναν από τους αποτελεσματικότερους μηχανισμούς απομάκρυνσης από τη στήλη νερού για τις εξεταζόμενες ενώσεις (Koumaki *et al.*, 2017) (Koumaki *et al.*, 2018). Για την προσομοίωση της βιοδιάσπασης υιοθετείται κινητική πρώτης τάξης, όπως προτείνεται από τους Koumaki *et al.* (2017). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ρυθμοί βιοδιάσπασης είναι σημαντικοί σε αερόβιες συνθήκες, ενώ σε αναερόβιες μειώνονται. Για να ληφθεί υπόψη η απομείωση του ρυθμού σε χαμηλά επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου χρησιμοποιείται ο όρος $DO/(K_o+DO)$, ο οποίος λειτουργεί ως διακόπτης. Άρα η εξίσωση για την περιγραφή της βιοδιάσπασης παίρνει τη μορφή:

$$U_x \frac{dC_{EC}}{dx} = -K_{biod} \cdot \frac{DO}{K_o + DO} \cdot C_{EC} \quad (3.41)$$

όπου K_{biod} : ρυθμός βιοδιάσπασης της εξεταζόμενης ένωσης ύπο αερόβιες συνθήκες (d^{-1})

DO: συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (mg/L)

K_o : συντελεστής διαλυμένου οξυγόνου. Λαμβάνει την τιμή 0 για $DO > 1$ mg/L, θεωρώντας ότι η διεργασία είναι ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του DO σε τέτοιες συγκεντρώσεις, ενώ για $DO < 1$ mg/L θεωρείται ίσος με 0.2.

Ολοκλήρωση της εξίσωσης 3.41 δίνει την συγκέντρωση της εκάστοτε ένωσης σε κάθε θέση x από την αρχή του τμήματος του ποταμού:

$$C_{EC,(x)} = C_{EC,(0)} \cdot e^{-\left(K_{biol} \frac{DO}{K_O + DO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \quad (3.42)$$

όπου $C_{EC,(x)}$: συγκέντρωση του εξεταζόμενου ρύπου σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$C_{EC,(0)}$: συγκέντρωση του εξεταζόμενου ρύπου στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

3.5.2.3 Φωτοδιάσπαση

Η συνεισφορά της φωτοδιάσπασης στην εξάλειψη μικροοργανικών ενώσεων έχει τονιστεί σε πλήθος μελετών (Packer *et al.*, 2003) (Matamoros *et al.*, 2009) (Koumaki *et al.*, 2015). Ειδικότερα, για τις ενώσεις που είναι ευαίσθητες στην ηλιακή ακτινοβολία η διεργασία της φωτοδιάσπασης αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης από το υδάτινο σώμα. Για την περιγραφή της φωτοδιάσπασης στο ECQM έχει υιοθετηθεί κινητική πρώτης τάξης. Επομένως, για τον εξεταζόμενο ρύπο C_{EC} θα έχουμε:

$$U_x \frac{dC_{EC}}{dx} = -K_{ph} \cdot C_{EC} \quad (3.43)$$

όπου K_{ph} : ρυθμός φωτοδιάσπασης της εξεταζόμενης ένωσης (d^{-1})

Ολοκληρώνοντας κατά μήκος του τμήματος του ποταμού θα έχουμε:

$$C_{EC,(x)} = C_{EC,(0)} \cdot e^{-K_{ph} \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \quad (3.44)$$

Ο ρυθμός K_{ph} προσδιορίζεται μέσω εργαστηριακών μετρήσεων. Ωστόσο, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης στο πεδίο ενδέχεται να είναι μικρότερος από τον εργαστηριακά μετρημένο, καθώς η ακτινοβολία που διαπερνά το υδάτινο σώμα επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως το βάθος της υδάτινης στήλης, τη φυσική θολότητα του νερού, την παρουσία αλγών κ.α. Ειδικότερα, εκτιμάται ότι ο ρυθμός της φωτοδιάσπασης εξαρτάται από την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία (I_0), καθώς και τη διάρκειά της, η οποία περιγράφεται μέσω της φωτοπεριόδου (F), η οποία αντιστοιχεί στο ποσοστό της ημέρας που υπάρχει ηλιακό φως. Είναι δεδομένο ότι η προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία μειώνεται με το βάθος. Η μείωση αυτή θεωρείται εκθετική και περιγράφεται μέσω ενός ρυθμού απόσβεσης, όπως προτείνεται στο νόμο Lambert-Beer (DeWalle, 2010). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ένας

συντελεστής απόσβεσης της ηλιακής ακτινοβολίας (K_e), ο οποίος εξαρτάται από τη φυσική θολότητα και την παρουσία αλγών, η οποία περιγράφεται μέσω της συγκέντρωσης της χλωροφύλλης στον ποταμό. Για τον υπολογισμό του συντελεστή K_e χρησιμοποιείται η εξής σχέση:

$$K_e = K_w + K_A \cdot A \quad (3.45)$$

όπου K_e : συντελεστής απόσβεσης ηλιακής ακτινοβολίας (m^{-1})

K_w : συντελεστής απόσβεσης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω φυσικής θολότητας (m^{-1})

K_A : συντελεστής απόσβεσης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω αλγών (m^2/mg)

A : συγκέντρωση χλωροφύλλης ($\mu g/L$)

Η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στον ρυθμό φωτοδιάσπασης προσομοιώνεται μέσω του μοντέλου που προτάθηκε από τους Thomann *et al.* (1974) για να ληφθεί υπόψη η αναστολή βιολογικών διεργασιών πάνω από μια κρίσιμη τιμή ακτινοβολίας (I_s) (Andreadakis *et al.*, 2003). Η επίδραση στην ηλιακή ακτινοβολία $f(I)$ δίνεται από την σχέση:

$$f(I) = \frac{F \cdot e}{K_e \cdot H} \cdot (e^{a1} - e^{a0}) \quad (3.46)$$

όπου F : φωτοπερίοδος

H : βάθος στήλης νερού (m)

ενώ οι συντελεστές $a1$ και $a0$ υπολογίζονται μέσω των σχέσεων:

$$a1 = -\frac{I_0}{I_s} \cdot e^{-K_e \cdot H} \quad (3.47)$$

$$a0 = -\frac{I_0}{I_s} \quad (3.48)$$

όπου I_0 : προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία ($cal/cm^2 \cdot d$)

I_s : κρίσιμη τιμή ακτινοβολίας ($cal/cm^2 \cdot d$)

Τελικώς, η εξίσωση για την απομάκρυνση των ενώσεων λόγω φωτοδιάσπασης έχει τη μορφή:

$$C_{EC,(x)} = C_{EC,(0)} \cdot e^{-K_{ph} \cdot f(I) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \quad (3.49)$$

3.5.2.4 Βιομετασχηματισμός

Η διεργασία του βιομετασχηματισμού λαμβάνεται υπόψη στο ECQM για τις ενώσεις NP και NPEOs. Έχει παρατηρηθεί ότι στο φυσικό περιβάλλον τα μακράς αλυσίδας NPEOs μετατρέπονται σε μικρότερης αλυσίδας NPEOs και σε NP, ενώσεις που είναι περισσότερο ανθεκτικές (USEPA, 2010). Για την περιγραφή της διεργασίας στο μοντέλο υιοθετείται κινητική πρώτης τάξης, χρησιμοποιώντας δυο ρυθμούς μετασχηματισμού, έναν ρυθμό για το μετασχηματισμό του NP2EO σε NP1EO ($K_{tr,NP2EO}$) και έναν ρυθμό για το μετασχηματισμό του NP1EO σε NP ($K_{tr,NP1EO}$). Είναι προφανές ότι πρόκειται για μια σύνθετη διεργασία, με απομάκρυνση μιας ένωσης από το σύστημα και δημιουργία μιας άλλης. Σε επόμενη παράγραφο γίνεται αναλυτική καταγραφή των εξισώσεων για τις επηρεαζόμενες ενώσεις.

3.5.3 Αναλυτική καταγραφή των εξισώσεων του ECQM

3.5.3.1 Γενικά

Στην προηγούμενη παράγραφο παρουσιάστηκαν οι διεργασίες που λαμβάνονται υπόψη στο ECQM. Ωστόσο δεν επηρεάζεται η τύχη όλων των ενώσεων από το σύνολο των διεργασιών, για παράδειγμα για την ιβουπροφαίνη έχει παρατηρηθεί αμελητέα ευαισθησία στην ηλιακή ακτινοβολία (Koumaki *et al.*, 2015), επομένως η διεργασία της φωτοδιάσπασης δεν λαμβάνεται υπόψη στη διερεύνηση της τύχης της ένωσης. Στον Πίνακα 3.3 καταγράφονται οι διεργασίες που επιδρούν στην απομάκρυνση κάθε εξεταζόμενης ένωσης από το υδάτινο σώμα σύμφωνα με τους Koumaki *et al.* (2015, 2017, 2018). Για την υπόδειξη των διεργασιών που επηρεάζουν την συγκέντρωση κάθε ένωσης χρησιμοποιείται το σύμβολο «+».

Πίνακας 3.3: Διεργασίες απομάκρυνσης για κάθε εξεταζόμενη ένωση

Εξεταζόμενη Ένωση	Προσρόφηση	Βιοδιάσπαση	Φωτοδιάσπαση	Βιομετασχηματισμός
NPX	+	+	+	
IBU	+	+		
KTP	+	+	+	
DCF	+	+	+	
BPA	+	+		
TCS	+	+	+	
NP2EO	+	+		+
NP1EO	+	+		+
NP	+	+	+	+

Στη συνέχεια γίνεται αναλυτική καταγραφή των εξισώσεων της συγκέντρωσης κάθε εξεταζόμενης ένωσης. Πρέπει να τονισθεί ότι στις εξισώσεις που παρουσιάζονται δεν περιγράφεται η διεργασία της προσρόφησης και η αρχική συγκέντρωση που χρησιμοποιείται στις εξισώσεις προκύπτει μετά την αφαίρεση της συγκέντρωσης που προσροφάται.

3.5.3.2 Ναπροξένη

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το NPX απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης και φωτοδιάσπασης. Επομένως, η δίαιτα της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dNPX}{dx} = - \left(K_{biod}^{NPX} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{ph}^{NPX} \cdot f(I) \right) \cdot NPX \quad (3.50)$$

Ολοκληρώνοντας την 3.50 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$NPX_{(x)} = NPX_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biod}^{NPX} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{ph}^{NPX} \cdot f(I) \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \quad (3.51)$$

όπου $NPX_{(x)}$: συγκέντρωση του NPX σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$NPX_{(0)}$: συγκέντρωση του NPX στη θέση x=0 του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K_{biod}^{NPX} : ρυθμός βιοδιάσπασης του NPX σε αερόβιες συνθήκες

K_{ph}^{NPX} : ρυθμός φωτοδιάσπασης του NPX

3.5.3.3 Ιβουπροφαίνη

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το IBU απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης. Επομένως, η τύχη της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dIBU}{dx} = - \left(K_{biod}^{IBU} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} \right) \cdot IBU \quad (3.52)$$

Ολοκληρώνοντας την 3.52 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$IBU_{(x)} = IBU_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biod}^{IBU} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \quad (3.53)$$

όπου $IBU_{(x)}$: συγκέντρωση του IBU σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$IBU_{(0)}$: συγκέντρωση του IBU στη θέση x=0 του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K^{IBU}_{biod} : ρυθμός βιοδιάσπασης του IBU σε αερόβιες συνθήκες

3.5.3.4 Κετοπροφαίνη

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το KTP απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης και φωτοδιάσπασης. Επομένως, η δίαιτα της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dKTP}{dx} = - \left(K^{KTP}_{biod} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K^{KTP}_{ph} \cdot f(I) \right) \cdot KTP \quad (3.54)$$

Ολοκληρώνοντας την 3.54 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$KTP_{(x)} = KTP_{(0)} \cdot e^{-\left(K^{KTP}_{biod} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K^{KTP}_{ph} \cdot f(I) \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \quad (3.55)$$

όπου $KTP_{(x)}$: συγκέντρωση του KTP σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$KTP_{(0)}$: συγκέντρωση του KTP στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K^{KTP}_{biod} : ρυθμός βιοδιάσπασης του KTP σε αερόβιες συνθήκες

K^{KTP}_{ph} : ρυθμός φωτοδιάσπασης του KTP

3.5.3.5 Δικλοφαινάκη

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το DCF απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης και φωτοδιάσπασης. Επομένως, η δίαιτα της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dDCF}{dx} = - \left(K^{DCF}_{biod} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K^{DCF}_{ph} \cdot f(I) \right) \cdot DCF \quad (3.56)$$

Ολοκληρώνοντας την 3.56 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$DCF_{(x)} = DCF_{(0)} \cdot e^{-\left(K^{DCF}_{biod} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K^{DCF}_{ph} \cdot f(I) \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \quad (3.57)$$

όπου $DCF_{(x)}$: συγκέντρωση του DCF σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$DCF_{(0)}$: συγκέντρωση του DCF στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K^{DCF}_{biod} : ρυθμός βιοδιάσπασης του DCF σε αερόβιες συνθήκες

K^{DCF}_{ph} : ρυθμός φωτοδιάσπασης του DCF

3.5.3.6 Βισφαινόλη-Α

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το BPA απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης. Επομένως, η τύχη της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dBPA}{dx} = - \left(K_{biode}^{BPA} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} \right) \cdot BPA \quad (3.58)$$

Ολοκληρώνοντας την 3.58 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$BPA_{(x)} = BPA_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biode}^{BPA} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \quad (3.59)$$

όπου $BPA_{(x)}$: συγκέντρωση του BPA σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$BPA_{(0)}$: συγκέντρωση του BPA στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K_{biode}^{BPA} : ρυθμός βιοδιάσπασης του BPA σε αερόβιες συνθήκες

3.5.3.7 Τρικλοζάνη

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το TCS απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης και φωτοδιάσπασης. Επομένως, η τύχη της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dTCS}{dx} = - \left(K_{biode}^{TCS} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{ph}^{TCS} \cdot f(I) \right) \cdot TCS \quad (3.60)$$

Ολοκληρώνοντας την 3.60 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$TCS_{(x)} = TCS_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biode}^{TCS} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{ph}^{TCS} \cdot f(I) \right) \left(\frac{x}{U_x} \right)} \quad (3.61)$$

όπου $TCS_{(x)}$: συγκέντρωση του TCS σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$TCS_{(0)}$: συγκέντρωση του TCS στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K_{biode}^{TCS} : ρυθμός βιοδιάσπασης του TCS σε αερόβιες συνθήκες

K_{ph}^{TCS} : ρυθμός φωτοδιάσπασης του TCS

3.5.3.8 Διαιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το NP2EO απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης και βιομετασχηματισμού. Επομένως, η δίατα της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dNP2EO}{dx} = - \left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{tr}^{NP2EO} \right) \cdot NP2EO \quad (3.62)$$

Ολοκληρώνοντας την 3.62 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$NP2EO_{(x)} = NP2EO_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{tr}^{NP2EO}\right) \left(\frac{x}{U_x}\right)} \quad (3.63)$$

όπου $NP2EO_{(x)}$: συγκέντρωση του NP2EO σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$NP2EO_{(0)}$: συγκέντρωση του NP2EO στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K_{biod}^{NP2EO} : ρυθμός βιοδιάσπασης του NP2EO σε αερόβιες συνθήκες

K_{tr}^{NP2EO} : ρυθμός μετασχηματισμού του NP2EO σε NP1EO

3.5.3.9 Μονοαιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το NP1EO απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης και βιομετασχηματισμού, ενώ έχουμε και δημιουργία NP1EO από το μετασχηματισμό του NP2EO. Επομένως, η δίατα της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dNP1EO}{dx} = - \left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{tr}^{NP1EO} \right) \cdot NP1EO + K_{tr}^{NP2EO} \cdot NP2EO \quad (3.64)$$

Με αντικατάσταση του NP2EO από την σχέση 3.63 έχουμε:

$$U_x \frac{dNP1EO}{dx} = - \left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{tr}^{NP1EO} \right) \cdot NP1EO + K_{tr}^{NP2EO} \cdot \left(NP2EO_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{tr}^{NP2EO}\right) \left(\frac{x}{U_x}\right)} \right) \quad (3.65)$$

Ολοκληρώνοντας την 3.65 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$NP1EO_{(x)} = NP1EO_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_O + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) \left(\frac{x}{U_x}\right)}$$

$$\begin{aligned}
& +NP2EO_{(0)} \cdot \frac{K_{tr}^{NP2EO}}{\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) - \left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP2EO}\right)} \\
& \cdot \left(e^{-\left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP2EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \right)
\end{aligned} \tag{3.66}$$

όπου $NP1EO_{(x)}$: συγκέντρωση του NP1EO σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$NP1EO_{(0)}$: συγκέντρωση του NP1EO στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K_{biod}^{NP1EO} : ρυθμός βιοδιάσπασης του NP1EO σε αερόβιες συνθήκες

K_{tr}^{NP1EO} : ρυθμός μετασχηματισμού του NP1EO σε NP

K_{tr}^{NP2EO} : ρυθμός μετασχηματισμού του NP2EO σε NP1EO

3.5.3.10 Εννεύλοφαινόλη

Από τον Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι το NP απομακρύνεται από το σύστημα εξαιτίας βιοδιάσπασης και φωτοδιάσπασης, ενώ έχουμε και δημιουργία NP από το μετασχηματισμό του NP1EO. Επομένως, η δίαιτα της ένωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$U_x \frac{dNP}{dx} = - \left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I) \right) \cdot NP + K_{tr}^{NP1EO} \cdot NP1EO \tag{3.67}$$

Με αντικατάσταση του NP1EO από την σχέση 3.66 έχουμε:

$$\begin{aligned}
U_x \frac{dNP}{dx} = & - \left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I) \right) \cdot NP \\
& + K_{tr}^{NP1EO} \cdot \left\{ NP1EO_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} + NP2EO_{(0)} \right. \\
& \cdot \frac{K_{tr}^{NP2EO}}{\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) - \left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP2EO}\right)} \\
& \left. \cdot \left(e^{-\left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP2EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{3.68}$$

Ολοκληρώνοντας την 3.68 στο τμήμα του ποταμού έχουμε:

$$\begin{aligned}
 NP_{(x)} = & NP_{(0)} \cdot e^{-\left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I)\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \\
 & + NP1EO_{(0)} \cdot \frac{K_{tr}^{NP1EO}}{\left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I)\right) - \left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right)} \\
 & \cdot \left(e^{-\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-\left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I)\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \right) \\
 & + NP2EO_{(0)} \cdot \frac{K_{tr}^{NP1EO} \cdot K_{tr}^{NP2EO}}{\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) - \left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP2EO}\right)} \\
 & \cdot \left[\left(e^{-\left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP2EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-\left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I)\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \right) \right. \\
 & \cdot \left. \frac{\left(e^{-\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-\left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I)\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \right)}{\left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I) \right) - \left(K_{biod}^{NP2EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP2EO} \right)} \right. \\
 & \left. \cdot \frac{\left(e^{-\left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO}\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} - e^{-\left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I)\right) \cdot \left(\frac{x}{U_x}\right)} \right)}{\left(K_{biod}^{NP} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{ph}^{NP} \cdot f(I) \right) - \left(K_{biod}^{NP1EO} \cdot \frac{DO}{K_0 + DO} + K_{tr}^{NP1EO} \right)} \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.69}$$

όπου $NP_{(x)}$: συγκέντρωση του NP σε τυχούσα θέση x του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

$NP_{(0)}$: συγκέντρωση του NP στη θέση $x=0$ του εξεταζόμενου τμήματος ποταμού

K_{biod}^{NP} : ρυθμός βιοδιάσπασης του NP σε αερόβιες συνθήκες

K_{ph}^{NP} : ρυθμός φωτοδιάσπασης του NP

Κεφάλαιο 4

Περιγραφή Προσομοιούμενης Περιοχής

4.1 Περιοχή μελέτης

4.2 Ανάλυση ανθρωπογενών πιέσεων

4.3 Εκτίμηση παροχών

4.4 Εκτίμηση φυσικών παραμέτρων

4. Περιγραφή Προσομοιούμενης Περιοχής

4.1 Περιοχή μελέτης

Το μοντέλο εφαρμόζεται σε μια περιοχή της λεκάνης απορροής του Σπερχειού, ώστε να αξιολογηθεί η δυνατότητα χρήσης του ως εργαλείο εκτίμησης της κατάστασης υδάτινων σωμάτων και χάραξης πολιτικών διαχείρισης στο πλαίσιο εφαρμογής της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ για τα Νερά.

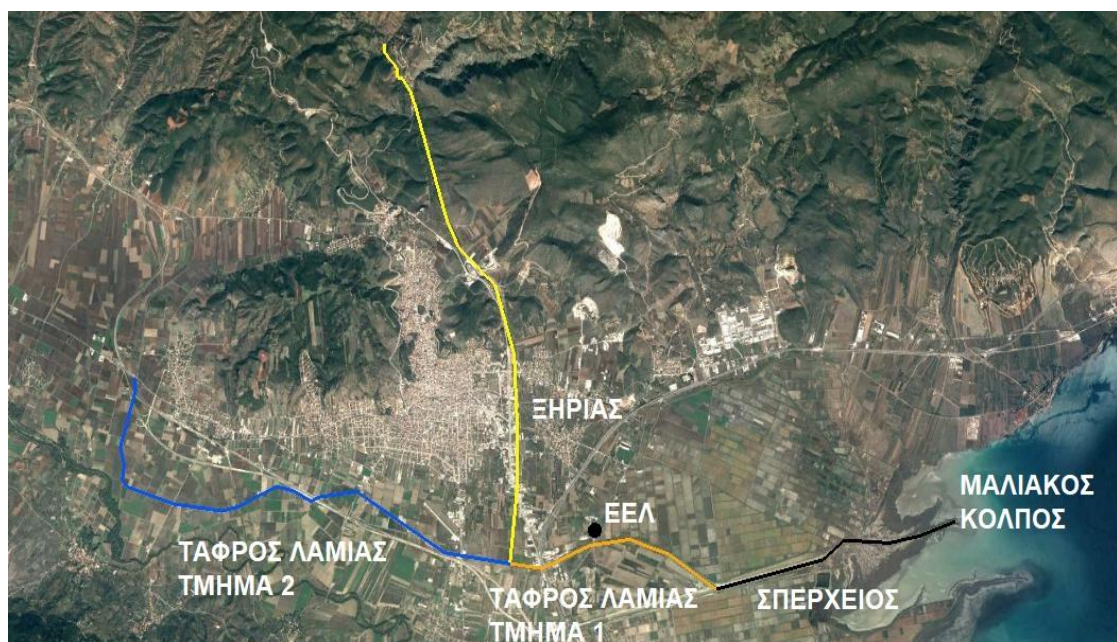
Η λεκάνη απορροής του Σπερχειού βρίσκεται στο βορειοανατολικό τμήμα της Στερεάς Ελλάδας και υπάγεται στο Υδατικό Διαμέρισμα της Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας. Η συνολική έκταση της λεκάνης απορροής ισούται με 1829.5 km², ενώ το μέσο υψόμετρό της ανέρχεται σε 625.7 m. Η κύρια μισγάγγεια του Σπερχειού (Εικόνα 4.1) έχει μήκος 82.9 km, πηγάζει από το βουνό Τυμφρηστός της Ευρυτανίας και με γενική κατεύθυνση προς τα ανατολικά εκβάλλει στο Μαλιακό κόλπο μέσω δυο κοιτών, μιας φυσικής και μιας τεχνητής. Στη φυσική κοίτη του Σπερχειού κατευθύνεται σχεδόν το σύνολο της παροχής του κατά την ξηρή περίοδο. Αντίθετα, σε υγρές περιόδους το μεγαλύτερο μέρος των πλημμυρικών απορροών του Σπερχειού καταλήγει στη θάλασσα μέσω της τεχνητής κοίτης, η οποία κατασκευάστηκε την περίοδο 1957-58 και αποτελεί το κυριότερο αντιπλημμυρικό έργο της λεκάνης απορροής. Η νέα κοίτη είναι τραπεζοειδούς διατομής, σχεδόν ευθύγραμμη με μήκος περίπου 10 km, με παροχευτικότητα 300 m³/s και με μέγιστο πλάτος 130 m και 60 m κατάντη και ανάντη της Νέας Εθνικής Οδού Αθηνών-Θεσσαλονίκης αντίστοιχα (Κουτσογιάννης κ.α., 2003).



Εικόνα 4.1: Δορυφορική απεικόνιση του Σπερχειού ποταμού

Ένα ακόμη αρκετά σημαντικό αντιπλημμυρικό έργο της περιοχής είναι η Τάφρος Λαμίας, η οποία συμβάλλει στην τεχνητή κοίτη του Σπερχειού περίπου 5.1 km πριν την εκβολή της στο Μαλιακό κόλπο. Η Τάφρος Λαμίας (γνωστή και ως Γερμανική Τάφρος), η οποία κατασκευάστηκε το 1944, ακολουθεί τη γραμμή των χαμηλών υψομέτρων ανάμεσα στο Λειανοκλάδι και στη Νέα Εθνική Οδό, και αφού διασχίσει την περιοχή του αρδευτικού δικτύου Ανθήλης – Μεγάλης Βρύσης συμβάλλει στον Σπερχειό. Η τάφρος, στα τμήματα όπου δεν έχει ολοκληρωθεί η διευθέτηση, έχει πλάτος 10 m, βάθος 1.5 m και παροχευτικότητα 30 m³/s (Κουτσογιάννης κ.α., 2003).

Η Τάφρος Λαμίας αποχετεύει τα νερά των κατακλύσεων που προκαλούν οι υπερχειλίσεις του Σπερχειού στη χαμηλή περιοχή της κοιλάδας του (μετά το χωριό Κομποτάδες), και ταυτόχρονα δέχεται τα πλημμυρικά νερά από τους βορινούς λόφους, και κυρίως από τη λεκάνη του χειμάρρου Ξηριάς Λαμίας (Εικόνα 4.2). Όπως παρατηρούμε στην Εικόνα 4.2, γίνεται ένας διαχωρισμός της τάφρου σε Τμήμα 1 και Τμήμα 2 στη θέση που συμβάλλει ο Ξηριάς σε αυτήν. Σε ξηρές περιόδους οι παροχές στην τάφρο είναι πολύ χαμηλές, και κατά βάση περιορίζονται στην παροχή των επεξεργασμένων λυμάτων που διατίθενται σε αυτήν. Η ΕΕΛ της Λαμίας διαθέτει τα επεξεργασμένα λύματα στο Τμήμα 1 της τάφρου, και πιο συγκεκριμένα 2.8 km ανάντη της συμβολής της τάφρου στον Σπερχειό. Περισσότερα στοιχεία για την ΕΕΛ, καθώς και για τις υπόλοιπες πιέσεις που δέχεται η τάφρος παρουσιάζονται στις επομένως παραγράφους.



Εικόνα 4.2: Δορυφορική απεικόνιση της προσομοιούμενης περιοχής

Στην Εικόνα 4.2 παρουσιάζεται η ακριβής περιοχή που εφαρμόζεται το μοντέλο. Πιο συγκεκριμένα, η προσομοιούμενη περιοχή αποτελείται από τέσσερα ποτάμια υδάτινα σώματα, τα τμήματα 1 και 2 της Τάφρου Λαμίας, τον ποταμό Ξηριά και ένα τμήμα του Σπερχειού ως την εκβολή του στο Μαλιακό κόλπο. Στον Πίνακα 4.1 δίνονται πληροφορίες για κάθε υδάτινο σώμα, οι οποίες προέρχονται από το Σχέδιο Διαχείρισης των λεκανών απορροής του Υδατικού Διαμερίσματος της Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας (ΕΓΥ, 2013α).

Στον Πίνακα 4.1 καταγράφονται οι κωδικοί κάθε υδάτινου σώματος. Λεπτομερής παρουσίαση των βημάτων κωδικοποίησης γίνεται στο Σχέδια Διαχείρισης (ΕΓΥ, 2013α). Επιπλέον, στον πίνακα δίνονται πληροφορίες για τις υπολεκάνες απορροής κάθε ποταμού, κωδικός και έκταση. Ο κωδικός κάθε υπολεκάνης είναι απαραίτητος για τον προσδιορισμό των πιέσεων που δέχεται κάθε ποταμός, διαδικασία που παρουσιάζεται σε επόμενη παράγραφο. Τέλος, παρατηρούμε ότι στο Σχέδιο Διαχείρισης δίνονται μέση ετήσια και μέση θερινή απορροή για κάθε υδατικό σύστημα. Ωστόσο, στις εφαρμογές που εκπονήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές απορροές, οι οποίες προέκυψαν από την εφαρμογή wPRISMA (<http://switchon.emvis.gr/prisma>). Αναλυτική περιγραφή για τον τρόπο εκτίμησης των παροχών γίνεται σε επόμενη παράγραφο.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το υπομοντέλο ECQM εφαρμόστηκε μόνο στα δυο τελευταία τμήματα της περιοχής (Τάφρος Λαμίας 1 και Σπερχειός), καθώς για τα άλλα δυο τμήματα υπήρχε έλλειψη στοιχείων όσον αφορά τις πιέσεις που δέχονται.

4.2 Ανάλυση ανθρωπογενών πιέσεων

4.2.1 Γενικά

Η εκτίμηση των πιέσεων που δέχεται ένα υδάτινο σώμα αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία, καθώς το σύνολο των πιθανών πιέσεων καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα και η κατηγοριοποίησή τους είναι ιδιαίτερα δύσκολη, διότι ο ίδιος ρύπος μπορεί να προέρχεται από διαφορετικές πηγές, να έχει διαφορετικές μορφές και να προκαλεί διαφορετικές επιπτώσεις στον υδάτινο αποδέκτη. Ο συνηθέστερος τρόπος κατηγοριοποίησης των πιέσεων προκύπτει βάσει της πηγής προέλευσης και διακρίνονται σε σημειακές και μη σημειακές πηγές (ΕΓΥ, 2013β).

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά εξεταζόμενων υδατικών σωμάτων

Ποτάμιο Υδατικό Σύστημα	Τάφρος Λαμίας Τμήμα 2	Ξηριάς Ρ.	Τάφρος Λαμίας Τμήμα 1	Σπερχειός Π.3
Κωδικός	GR0718R000204056A	GR0718R000204055N	GR0718R000204054A	GR0718R000204053A
Λεκάνη Απορροής Ποταμού	Σπερχειού (GR18)	Σπερχειού (GR18)	Σπερχειού (GR18)	Σπερχειού (GR18)
Κωδικός Υπολεκάνης	GR1820	GR1807	GR1830	GR1814
Μήκος ΥΣ (km)	10.83	12.54	4.57	5.12
Έκταση Λεκάνης Απορροής (km²)	54	90	8.2	59.4
Έκταση Ανάντη Λεκάνης Απορροής (km²)	-	-	144	159.9
Μέση Ετήσια Απορροή ΥΣ (hm³)	18.37	30.6	51.7	607
Μέση Θερινή Απορροή ΥΣ (hm³/μήνα)	0.5	0.9	1.5	10.9

Οι σημειακές πηγές ρύπανσης προέρχονται από:

- α) Τα αστικά υγρά απόβλητα των οικισμών. Το φορτίο που καταλήγει στο υδάτινο σώμα μέσω της τελικής διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων προκύπτει συναρτήσει του πληθυσμού που εξυπηρετεί η ΕΕΛ και του βαθμού επεξεργασίας που επιτυγχάνεται στο σύστημα.
- β) Τη βιομηχανική δραστηριότητα της περιοχής. Η ποσοτικοποίηση των ρυπαντικών φορτίων από τη βιομηχανική δραστηριότητα είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Η δυσκολία αυτή οφείλεται στην έλλειψη στοιχείων για τη δυναμικότητα των βιομηχανικών μονάδων, καθώς και για την ποσότητα και τη διαχείριση των αποβλήτων που παράγουν.
- γ) Τη σταβλισμένη κτηνοτροφία. Τα ρυπαντικά φορτία της εσταβλισμένης κτηνοτροφίας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις πρακτικές διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων. Πρόκειται για φορτία με μικρούς όγκους, συγκριτικά με τις δυο προηγούμενες πηγές ρύπων, και κατ' επέκταση με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.
- δ) Τα στραγγίδια από Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Για την ποσοτικοποίηση των ρυπαντικών φορτίων είναι απαραίτητα στοιχεία για την ποσότητα και την σύσταση των απορριμμάτων.
- ε) Τις υδατοκαλλιέργειες. Η εκτίμηση των ρυπαντικών φορτίων από τις υδατοκαλλιέργειες βασίζεται σε στοιχεία των μονάδων, όπως η θέση, το είδος και η δυναμικότητά τους.
- στ) Τα μεταλλεία – λατομεία. Για τον προσδιορισμό των ρυπαντικών πιέσεων από τα λατομεία χρειάζεται να γνωρίζουμε την ποσότητα των επηρεαζόμενων απορροών και το είδος της εξορυσσόμενης πρώτης ύλης, καθώς αυτό καθορίζει το ποσοστό απορροής που καταλήγει σε επιφανειακά και υπόγεια νερά.

Οι μη σημειακές (ή διάχυτες) πηγές ρύπανσης προέρχονται από:

- α) Τα αστικά υγρά απόβλητα οικισμών που δεν εξυπηρετούνται από ΕΕΛ. Το παραγόμενο οργανικό φορτίο απομειώνεται κατά ένα ποσοστό στα συστήματα σηπτικών-απορροφητικών βόθρων και, στη συνέχεια, εκτιμώνται τα φορτία που καταλήγουν σε επιφανειακά και υπόγεια νερά βάσει της περατότητας του εδάφους.
- β) Την αγροτική δραστηριότητα. Για τον προσδιορισμό των ρυπαντικών φορτίων από τις αγροτικές δραστηριότητες χρειάζεται να γνωρίζουμε τα είδη των καλλιεργειών στην περιοχή. Επιπλέον, απαραίτητα στοιχεία είναι η εφαρμοζόμενη λίπανση και το ποσοστό αυτής που δεσμεύεται από κάθε είδος καλλιέργειας. Η

υπολειπόμενη λίπανση διαχωρίζεται σε επιφανειακά νερά και υπόγειο υδροφορέα βάσει της περατότητας του εδάφους.

- γ) Τη μη εσταβλισμένη κτηνοτροφία. Οι ρυπαντικές πιέσεις που οφείλονται στη μη εσταβλισμένη κτηνοτροφία εξαρτώνται από το είδος ζώων που εκτρέφονται και από το ποσοστό των φορτίων που δεσμεύονται στο έδαφος. Τα υπολειπόμενα φορτία επιμερίζονται σε επιφανειακά και υπόγεια νερά ανάλογα με τον συντελεστή περατότητας του εδάφους.
- δ) Τα στραγγίδια από Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (ΧΑΔΑ). Ο υπολογισμός του ρυπαντικού φορτίου από ΧΑΔΑ γίνεται λαμβάνοντας υπόψη την ετήσια ποσότητα απορριμμάτων που δέχονται οι ΧΑΔΑ, ωστόσο η έλλειψη στοιχείων καθιστά τη διαδικασία αυτή ιδιαίτερα δύσκολη. Επίπλέον, τα ρυπαντικά φορτία των ΧΑΔΑ επηρεάζουν μόνο τα υπόγεια υδατικά σώματα και δεν λαμβάνονται υπόψη στην παρούσα μελέτη.

Στο Σχέδιο Διαχείρισης του Υδατικού Διαμερίσματος Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας (ΕΓΥ, 2013β) καταγράφονται όλες οι υποθέσεις που γίνονται για την εκτίμηση κάθε ρυπαντικού φορτίου και περιγράφεται αναλυτικά η μεθοδολογία υπολογισμού του. Στις επομένως παραγράφους παρουσιάζονται οι σημειακές και μη σημειακές πιέσεις σε κάθε εξεταζόμενη υπολεκάνη απορροής, σύμφωνα με στοιχεία του Σχεδίου Διαχείρισης.

4.2.2 Σημειακές πιέσεις

4.2.2.1 Αστικά λύματα

Στη λεκάνη απορροής του Σπερχειού, και πιο συγκεκριμένα στην υπολεκάνη GR1830, βρίσκεται η ΕΕΛ Λαμίας, η οποία δέχεται τα λύματα από την πόλη της Λαμίας, καθώς και από τους οικισμούς Στυλίδα, Σταυρός και Ροδίτσα. Ο εξυπηρετούμενος πληθυσμός της ΕΕΛ ισούται με 70982 κατοίκους, ενώ ο πληθυσμός αιχμής της ανέρχεται στους 77212 κατοίκους. Επίπλέον, στην ΕΕΛ Λαμίας καταφθάνουν και τα επεξεργασμένα απόβλητα από τη Μονάδα Καθαρισμού Αποβλήτων (ΜΚΑ) της Βιομηχανικής Περιοχής (ΒΙ.ΠΕ) Λαμίας. Στην εγκατάσταση εφαρμόζεται δευτεροβάθμια επεξεργασία των εισερχόμενων λυμάτων με απομάκρυνση αζώτου και χλωρίωση. Στη συνέχεια, τα επεξεργασμένα λύματα διατίθενται στην Τάφρο Λαμίας (Τμήμα 1), σε απόσταση περίπου 1.9 km κατάντη της συμβολής του Ξηριά στην Τάφρο.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα ετήσια παραγόμενα και απορριπτόμενα φορτία οργανικού άνθρακα και αζώτου, που προέρχονται από την ΕΕΛ Λαμίας (ΕΓΥ, 2013β).

Πίνακας 4.2: Παραγόμενα και απορριπτόμενα φορτία από ΕΕΛ Λαμίας

	BOD	TN
Παραγόμενο φορτίο (kg/y)	1548593	309719
Ποσοστό μείωσης φορτίου (%)	95	80
Απορριπτόμενο φορτίο (kg/y)	77430	61944

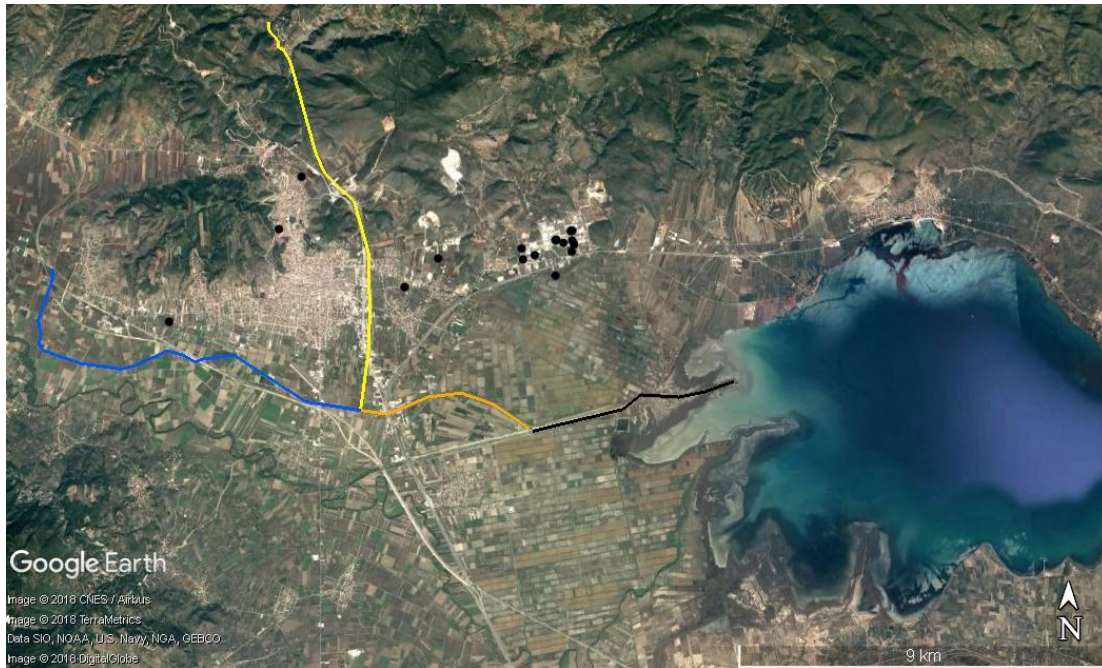
4.2.2.2 Βιομηχανίες

Η βιομηχανική δραστηριότητα στο Υδατικό Διαμέρισμα της Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας είναι ιδιαίτερα έντονη και αποτελεί την σημαντικότερη πίεση για υδάτινα σώματα της περιοχής. Όσον αφορά τη λεκάνη απορροής του Σπερχειού έχουν εντοπιστεί 68 βιομηχανικές μονάδες, εκ των οποίων οι 13 ανήκουν στην κατηγορία IPPC, σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (ΕΓΥ, 2013β). Περίπου το 60% του συνόλου των βιομηχανικών μονάδων δραστηριοποιείται στα τρόφιμα και στα ποτά, ενώ ένα σημαντικό ποσοστό (σχεδόν 15%) ασχολείται με την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι βιομηχανικές μονάδες σε κάθε υπολεκάνη απορροής της προσομοιούμενης περιοχής.

Πίνακας 4.3: Αριθμός βιομηχανικών μονάδων στις μελετούμενες υπολεκάνες απορροής

Υπολεκάνη Απορροής	Υδάτινο Σώμα	Αριθμός Μονάδων
GR1820	Τάφος Λαμίας 2	1
GR1807	Ξηριάς	2
GR1830	Τάφος Λαμίας 1	0
GR1814	Σπερχειός	20

Στην υπολεκάνη απορροής GR1814 υπάρχει η ΒΙ.ΠΕ Λαμίας, η οποία απέχει 6 χλμ από την πόλη της Λαμίας. Επιπλέον, στη ΒΙ.ΠΕ Λαμίας λειτουργεί ΜΚΑ για την επεξεργασία αποβλήτων των βιομηχανιών κυρίως χαμηλής όχλησης. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, τα επεξεργασμένα απόβλητα μεταφέρονται μέσω αγωγού στην ΕΕΛ Λαμίας. Επομένως, οι ρυπαντικές πιέσεις των βιομηχανιών αυτών στα επιφανειακά νερά λαμβάνονται υπόψη στην εκροή της ΕΕΛ. Αντίθετα, οι βιομηχανίες εκτός ΒΙ.ΠΕ δεν λαμβάνονται υπόψη στην εκτίμηση των πιέσεων λόγω έλλειψης στοιχείων για τα παραγόμενα ρυπαντικά φορτία.



Εικόνα 4.3: Κατανομή βιομηχανιών στην προσομοιούμενη περιοχή

4.2.2.3 Εσταβλισμένη κτηνοτροφία

Στη λεκάνη απορροής του Σπερχειού εντοπίζονται 18 βοοτροφικές μονάδες, εκ των οποίων μόλις μια βρίσκεται στις προσομοιούμενες υπολεκάνες απορροής. Πιο συγκεκριμένα, βρίσκεται στην υπολεκάνη GR1807 και διαθέτει τα ρυπαντικά της φορτία στην αρχή του ποταμού Ξηριά. Η δυναμικότητα της μονάδας ανέρχεται στις 66 κεφαλές, με παραγόμενα και απορριπτόμενα φορτία όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4. Όσον αφορά το άζωτο των αποβλήτων, θεωρούμε ότι το 30% του ολικού αζώτου έχει τη μορφή νιτρικών και το υπόλοιπο 70% βρίσκεται υπό τη μορφή αμμωνιακού αζώτου.

Πίνακας 4.4: Παραγόμενα και απορριπτόμενα φορτία λόγω κτηνοτροφίας

	BOD	TN	NH	NO
Παραγόμενο φορτίο (kg/y)	14309	2862	2003	859
Ποσοστό δέσμευσης στο έδαφος (%)	0	85	85	85
Ποσοστό σημειακού ρύπου (%)	40	60	60	60
Απορριπτόμενο φορτίο (kg/y)	5724	258	181	77

Για τις ανάγκες της μαθηματικής προσομοίωσης χρειάζεται να εκτιμηθεί μια παροχή των αποβλήτων της βοοτροφικής μονάδας. Θεωρώντας μια μέση τιμή 550 kg Ζώντος Βάρους

(Z.B.) ανά κεφαλή, καθώς και έναν όγκο αποβλήτων ίσο με 0.084 L/kg Z.B./d θα έχουμε μια ημερήσια παροχή αποβλήτων ίση με:

$$Q_{\kappa\tau\eta\nu} = 66 \text{ κεφ.} \cdot 550 \text{ kg Z.B./κεφ.} \cdot 0.084 \text{ L/kg Z.B.} \cdot d = 3050 \text{ L/d}$$

Για να ληφθούν υπόψη πιθανές αραιώσεις για τη μείωση του ποσοστού στερεών, καθώς και εκπλύσεις στην κτηνοτροφική μονάδα θεωρούμε ότι η ημερήσια παροχή αποβλήτων θα ισούται με $Q_{\kappa\tau\eta\nu}=10 \text{ m}^3/\text{d}$. Διαιρώντας τα απορριπτόμενα φορτία (Πίνακας 4.4) με την παροχή των αποβλήτων προκύπτει η συγκέντρωση κάθε ρύπου στα απόβλητα, η οποία εισέρχεται στην προσομοίωση.

4.2.2.4 Στραγγίδια από ΧΥΤΑ

Στη λεκάνη απορροής του Σπερχειού λειτουργεί ο ΧΥΤΑ Λαμίας, ο οποίος δέχεται 48652 τόνους απορριμμάτων ετησίως. Ωστόσο, αφενός η θέση του συνδέεται περισσότερο με το υπόγειο υδατικό σύστημα Λαμίας-Στυλίδας, αφετέρου η πίεση δεν θεωρείται σημαντική εξαιτίας των εφαρμοζόμενων μέτρων αντιρρύπανσης. Επομένως, στην εφαρμογή του μοντέλου δεν λαμβάνεται υπόψη το ρυπαντικό φορτίο από τον ΧΥΤΑ.

4.2.2.5 Υδατοκαλλιέργειες

Στη ΛΑΠ Σπερχειού λειτουργούν δυο υδατοκαλλιέργειες, χωρίς καμία να επηρεάζει τα προσομοιούμενα υδάτινα συστήματα. Επομένως, πρόκειται για ένα ακόμη ρυπαντικό φορτίο που δεν λαμβάνεται υπόψη στην προσομοίωση.

4.2.2.6 Μεταλλεία-Λατομεία

Στη ΛΑΠ Σπερχειού εντοπίζονται δυο μεταλλεία και δυο λατομεία, με τα λατομεία να βρίσκονται σε μελετούμενες υπολεκάνες απορροής (GR1807 και GR1814). Ωστόσο, δεν συμπεριλαμβάνονται στις εφαρμογές που εκπομήθηκαν λόγω της έλλειψης στοιχείων για τα ρυπαντικά φορτία που μεταφέρουν στα υδάτινα σώματα.

4.2.3 Μη σημειακές πιέσεις

4.2.3.1 Αστικά λύματα

Σύμφωνα με την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ οι οικισμοί με πάνω από 2000 ι.π. θα πρέπει να εξυπηρετούνται από δίκτυο αποχέτευσης και εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Στη ΛΑΠ Σπερχειού έχουν καταγραφεί 5 οικισμοί με ι.π. μεταξύ 2000 έως 15000, καθώς και 1 οικισμός με ι.π. πάνω από 15000. Ωστόσο, για τους παραπάνω οικισμούς εξυπηρετείται από ΕΕΛ το 85% του πληθυσμού. Το υπόλοιπο 15% του πληθυσμού των οικισμών αυτών, καθώς και ο πληθυσμός των οικισμών με κάτω από 2000 ι.π., οι οποίοι

ανέρχονται στους 163, παράγουν λύματα τα οποία ρυπαίνουν τα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά.

Για την εκτίμηση των ρυπαντικών φορτίων γίνονται οι εξής θεωρήσεις:

- α) Το παραγόμενο οργανικό φορτίο μειώνεται κατά 30% στους σηπτικούς-απορροφητικούς βόθρους, ενώ η αντίστοιχη μείωση για το παραγόμενο άζωτο είναι μηδενική.
- β) Το παραγόμενο άζωτο κατακρατείται στο έδαφος σε ποσοστό 80%, ενώ για το οργανικό φορτίο το ποσοστό κατακράτησης είναι μηδενικό.
- γ) Το ποσοστό των ρυπαντικών φορτίων που καταλήγουν σε επιφανειακά νερά εξαρτάται από την σταθμισμένη περατότητα του εδάφους.

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται για κάθε προσομοιούμενη υπολεκάνη απορροής τα ετήσια παραγόμενα ρυπαντικά φορτία, το ποσοστό επιφανειακής απορροής και τα ετήσια ρυπαντικά φορτία που απορρίπτονται σε κάθε υδάτινο σώμα (ΕΓΥ, 2013β).

Πίνακας 4.5: Ετήσια ρυπαντικά φορτία οικισμών που δεν εξυπηρετούνται από ΕΕΛ

Υπολεκάνη Απορροής	Παραγόμενα Ρυπαντικά Φορτία (kg/y)		Επιφανειακή Απορροή (%)	Απορριπτόμενα Ρυπαντικά Φορτία (kg/y)	
	BOD	TN		BOD	TN
GR1820	28470	5694	22.21	4426	253
GR1807	7008	1402	23.56	1156	66
GR1830	1543	309	16.57	179	10
GR1814	41260	8252	16.57	4786	273

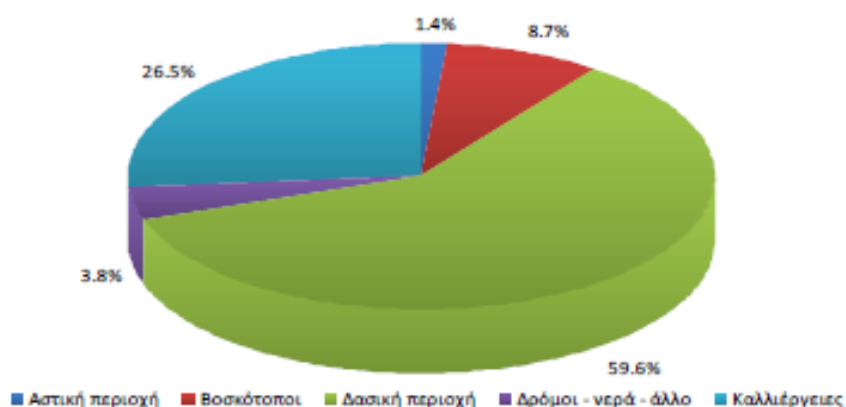
Για τα παραπάνω απορριπτόμενα φορτία εκτιμούμε ομοιόμορφο επιμερισμό σε κάθε ημέρα του έτους. Επιπλέον, θεωρούμε ότι το 80% του ολικού αζώτου στα λύματα βρίσκεται σε μορφή αμμωνιακού και το υπόλοιπο 20% βρίσκεται υπό μορφή νιτρικού αζώτου. Βάσει των παραδοχών αυτών προκύπτουν τα ημερήσια απορριπτόμενα ρυπαντικά φορτία που καταγράφονται στον Πίνακα 4.6, τα οποία θεωρούμε ότι διαχέονται ομοιόμορφα στον υδάτινο αποδέκτη.

Πίνακας 4.6: Ημερήσια ρυπαντικά φορτία οικισμών που δεν εξυπηρετούνται από ΕΕΛ

Υπολεκάνη Απορροής	Απορριπτόμενα Ρυπαντικά Φορτία (kg/d)		
	BOD	NH	NO
GR1820	12.13	0.55	0.14
GR1807	3.17	0.14	0.04
GR1830	0.49	0.02	0.01
GR1814	13.11	0.60	0.15

4.2.3.2 Αγροτική δραστηριότητα

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η κατανομή των χρήσεων γης στη λεκάνη απορροής του Σπερχειού. Παρατηρούμε ότι το 26.5% της συνολικής έκτασης καλύπτεται από καλλιέργειες, επομένως οι πιέσεις αζώτου που δέχονται τα υδάτινα σώματα λόγω αγροτικών δραστηριοτήτων αναμένονται σημαντικές.



Σχήμα 4.1: Κατανομή χρήσεων γης στη ΛΑΠ Σπερχειού (Πηγή: ΕΓΥ, 2013β)

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται για κάθε προσομοιούμενη υπολεκάνη απορροής τα ετήσια φορτία αζώτου που καταλήγουν στα επιφανειακά νερά (ΕΓΥ, 2013β). Επιπλέον, γίνεται η θεώρηση ότι το 20% του συνολικού αζώτου βρίσκεται σε μορφή αμμωνιακού αζώτου και το υπόλοιπο 80% σε μορφή νιτρικών.

Πίνακας 4.7: Ετήσια απορριπτόμενα φορτία αζώτου λόγω καλλιεργειών

Υπολεκάνη Απορροής	Απορριπτόμενα Ρυπαντικά Φορτία (kg/y)		
	TN	NH	NO
GR1820	8837	1767	7070
GR1807	7622	1524	6098
GR1830	3223	645	2578
GR1814	9401	1880	7521

Για τον επιμερισμό των παραπάνω φορτίων ανά μήνα θεωρούμε ότι στο διάστημα από Μάιο έως Σεπτέμβριο απορρέει στα υδάτινα σώματα το 60% του συνολικού φορτίου, ενώ στους υπόλοιπους μήνες του έτους ισοκατανέμεται το υπόλοιπο 40%. Βάσει της παραδοχής αυτής υπολογίζονται τα ημερήσια φορτία σε κάθε υπολεκάνη για κάθε μήνα, τα οποία διαχέονται ομοιόμορφα στον υδάτινο αποδέκτη. Για παράδειγμα, στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα φορτία για την υπολεκάνη GR1820.

Πίνακας 4.8: Ημερήσια απορριπτόμενα φορτία αζώτου λόγω καλλιεργειών στην υπολεκάνη GR1820

Μήνας	Απορριπτόμενα Ρυπαντικά Φορτία (kg/d)	
	NH	NO
Ιανουάριος	3.26	13.03
Φεβρουάριος	3.61	14.43
Μάρτιος	3.26	13.03
Απρίλιος	3.37	13.46
Μάιος	6.84	27.36
Ιούνιος	7.07	28.28
Ιούλιος	6.84	27.36
Αύγουστος	6.84	27.36
Σεπτέμβριος	7.07	28.28
Οκτώβριος	3.26	13.03
Νοέμβριος	3.37	13.46
Δεκέμβριος	3.26	13.03

4.2.3.3 Μη εσταβλισμένη κτηνοτροφία

Όπως παρατηρούμε από το Σχήμα 4.1 το 8.7% της συνολικής έκτασης της ΛΑΠ Σπερχειού χρησιμοποιείται για μη εσταβλισμένη κτηνοτροφία. Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται για κάθε προσομοιούμενη υπολεκάνη απορροής τα φορτία οργανικού άνθρακα και ολικού αζώτου που απορρίπτονται ετησίως σε επιφανειακά νερά.

Πίνακας 4.9: Ετήσια ρυπαντικά φορτία λόγω μη εσταβλισμένης κτηνοτροφίας

Υπολεκάνη Απορροής	Απορριπτόμενα Ρυπαντικά Φορτία (kg/y)	
	BOD	TN
GR1820	9850	549
GR1807	41350	2988
GR1830	7243	407
GR1814	10488	744

Για τα παραπάνω απορριπτόμενα φορτία εκτιμούμε ότι επιμερίζονται ομοιόμορφα σε κάθε ημέρα του έτους. Επιπλέον, θεωρούμε ότι το 70% του ολικού αζώτου είναι αμμωνιακό και το υπόλοιπο 30% βρίσκεται υπό μορφή νιτρικού αζώτου. Βάσει των παραδοχών αυτών προκύπτουν τα ημερήσια απορριπτόμενα ρυπαντικά φορτία που καταγράφονται στον Πίνακα 4.10, τα οποία θεωρούμε ότι διαχέονται ομοιόμορφα στον υδάτινο αποδέκτη.

Πίνακας 4.10: Ημερήσια ρυπαντικά φορτία λόγω μη εσταβλισμένης κτηνοτροφίας

Υπολεκάνη Απορροής	Απορριπτόμενα Ρυπαντικά Φορτία (kg/d)		
	BOD	NH	NO
GR1820	26.99	1.05	0.45
GR1807	113.29	5.73	2.46
GR1830	19.84	0.78	0.33
GR1814	28.76	1.43	0.61

4.2.3.4 Συνολικές διάχυτες πιέσεις

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ημερήσιες διάχυτες πιέσεις για κάθε προσομοιούμενη υπολεκάνη απορροής.

Πίνακας 4.11: Μη σημειακές πιέσεις υπολεκάνης GR1820

ΜΗ ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ												
	ΛΥΜΑΤΑ			ΓΕΩΡΓΙΑ			ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑ			ΣΥΝΟΛΟ		
	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)
Ιανουάριος	12.13	0.55	0.14	0.00	3.26	13.03	26.99	1.05	0.45	39.11	4.86	13.62
Φεβρουάριος	12.13	0.55	0.14	0.00	3.61	14.43	26.99	1.05	0.45	39.11	5.21	15.02
Μάρτιος	12.13	0.55	0.14	0.00	3.26	13.03	26.99	1.05	0.45	39.11	4.86	13.62
Απρίλιος	12.13	0.55	0.14	0.00	3.37	13.46	26.99	1.05	0.45	39.11	4.97	14.05
Μάιος	12.13	0.55	0.14	0.00	6.84	27.36	26.99	1.05	0.45	39.11	8.45	27.95
Ιούνιος	12.13	0.55	0.14	0.00	7.07	28.28	26.99	1.05	0.45	39.11	8.68	28.87
Ιούλιος	12.13	0.55	0.14	0.00	6.84	27.36	26.99	1.05	0.45	39.11	8.45	27.95
Αύγουστος	12.13	0.55	0.14	0.00	6.84	27.36	26.99	1.05	0.45	39.11	8.45	27.95
Σεπτέμβριος	12.13	0.55	0.14	0.00	7.07	28.28	26.99	1.05	0.45	39.11	8.68	28.87
Οκτώβριος	12.13	0.55	0.14	0.00	3.26	13.03	26.99	1.05	0.45	39.11	4.86	13.62
Νοέμβριος	12.13	0.55	0.14	0.00	3.37	13.46	26.99	1.05	0.45	39.11	4.97	14.05
Δεκέμβριος	12.13	0.55	0.14	0.00	3.26	13.03	26.99	1.05	0.45	39.11	4.86	13.62

Πίνακας 4.12: Μη σημειακές πιέσεις υπολεκάνης GR1807

ΜΗ ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ												
	ΛΥΜΑΤΑ			ΓΕΩΡΓΙΑ			ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑ			ΣΥΝΟΛΟ		
	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)
Ιανουάριος	3.17	0.14	0.04	0.00	2.81	11.24	113.29	5.73	2.46	116.45	8.68	13.73
Φεβρουάριος	3.17	0.14	0.04	0.00	3.11	12.44	113.29	5.73	2.46	116.45	8.99	14.94
Μάρτιος	3.17	0.14	0.04	0.00	2.81	11.24	113.29	5.73	2.46	116.45	8.68	13.73
Απρίλιος	3.17	0.14	0.04	0.00	2.90	11.61	113.29	5.73	2.46	116.45	8.78	14.11
Μάιος	3.17	0.14	0.04	0.00	5.90	23.60	113.29	5.73	2.46	116.45	11.78	26.10
Ιούνιος	3.17	0.14	0.04	0.00	6.10	24.39	113.29	5.73	2.46	116.45	11.97	26.88
Ιούλιος	3.17	0.14	0.04	0.00	5.90	23.60	113.29	5.73	2.46	116.45	11.78	26.10
Αύγουστος	3.17	0.14	0.04	0.00	5.90	23.60	113.29	5.73	2.46	116.45	11.78	26.10
Σεπτέμβριος	3.17	0.14	0.04	0.00	6.10	24.39	113.29	5.73	2.46	116.45	11.97	26.88
Οκτώβριος	3.17	0.14	0.04	0.00	2.81	11.24	113.29	5.73	2.46	116.45	8.68	13.73
Νοέμβριος	3.17	0.14	0.04	0.00	2.90	11.61	113.29	5.73	2.46	116.45	8.78	14.11
Δεκέμβριος	3.17	0.14	0.04	0.00	2.81	11.24	113.29	5.73	2.46	116.45	8.68	13.73

Πίνακας 4.13: Μη σημειακές πιέσεις υπολεκάνης GR1830

ΜΗ ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ												
	ΛΥΜΑΤΑ			ΓΕΩΡΓΙΑ			ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑ			ΣΥΝΟΛΟ		
	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)
Ιανουάριος	0.49	0.02	0.01	0.00	1.19	4.75	19.84	0.78	0.33	20.33	1.99	5.09
Φεβρουάριος	0.49	0.02	0.01	0.00	1.32	5.26	19.84	0.78	0.33	20.33	2.12	5.60
Μάρτιος	0.49	0.02	0.01	0.00	1.19	4.75	19.84	0.78	0.33	20.33	1.99	5.09
Απρίλιος	0.49	0.02	0.01	0.00	1.23	4.91	19.84	0.78	0.33	20.33	2.03	5.25
Μάιος	0.49	0.02	0.01	0.00	2.50	9.98	19.84	0.78	0.33	20.33	3.30	10.32
Ιούνιος	0.49	0.02	0.01	0.00	2.58	10.31	19.84	0.78	0.33	20.33	3.38	10.65
Ιούλιος	0.49	0.02	0.01	0.00	2.50	9.98	19.84	0.78	0.33	20.33	3.30	10.32
Αύγουστος	0.49	0.02	0.01	0.00	2.50	9.98	19.84	0.78	0.33	20.33	3.30	10.32
Σεπτέμβριος	0.49	0.02	0.01	0.00	2.58	10.31	19.84	0.78	0.33	20.33	3.38	10.65
Οκτώβριος	0.49	0.02	0.01	0.00	1.19	4.75	19.84	0.78	0.33	20.33	1.99	5.09
Νοέμβριος	0.49	0.02	0.01	0.00	1.23	4.91	19.84	0.78	0.33	20.33	2.03	5.25
Δεκέμβριος	0.49	0.02	0.01	0.00	1.19	4.75	19.84	0.78	0.33	20.33	1.99	5.09

Πίνακας 4.14: Μη σημειακές πιέσεις υπολεκάνης GR1814

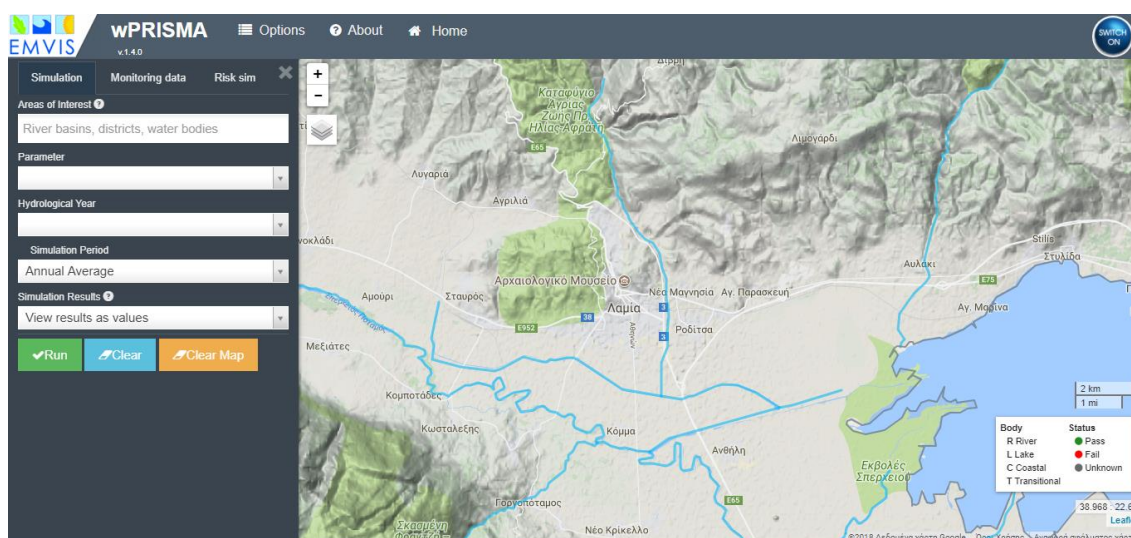
ΜΗ ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ												
	ΛΥΜΑΤΑ			ΓΕΩΡΓΙΑ			ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑ			ΣΥΝΟΛΟ		
	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)	BOD (kg/d)	NH (kg/d)	NO (kg/d)
Ιανουάριος	13.11	0.60	0.15	0.00	3.47	13.86	28.76	1.43	0.61	41.87	5.49	14.62
Φεβρουάριος	13.11	0.60	0.15	0.00	3.84	15.35	28.76	1.43	0.61	41.87	5.86	16.11
Μάρτιος	13.11	0.60	0.15	0.00	3.47	13.86	28.76	1.43	0.61	41.87	5.49	14.62
Απρίλιος	13.11	0.60	0.15	0.00	3.58	14.33	28.76	1.43	0.61	41.87	5.61	15.09
Μάιος	13.11	0.60	0.15	0.00	7.28	29.11	28.76	1.43	0.61	41.87	9.30	29.87
Ιούνιος	13.11	0.60	0.15	0.00	7.52	30.08	28.76	1.43	0.61	41.87	9.55	30.84
Ιούλιος	13.11	0.60	0.15	0.00	7.28	29.11	28.76	1.43	0.61	41.87	9.30	29.87
Αύγουστος	13.11	0.60	0.15	0.00	7.28	29.11	28.76	1.43	0.61	41.87	9.30	29.87
Σεπτέμβριος	13.11	0.60	0.15	0.00	7.52	30.08	28.76	1.43	0.61	41.87	9.55	30.84
Οκτώβριος	13.11	0.60	0.15	0.00	3.47	13.86	28.76	1.43	0.61	41.87	5.49	14.62
Νοέμβριος	13.11	0.60	0.15	0.00	3.58	14.33	28.76	1.43	0.61	41.87	5.61	15.09
Δεκέμβριος	13.11	0.60	0.15	0.00	3.47	13.86	28.76	1.43	0.61	41.87	5.49	14.62

4.3 Εκτίμηση παροχών

Απαραίτητο δεδομένο για την εφαρμογή του μοντέλου είναι η εισαγωγή των παροχών των εξεταζόμενων υδάτινων σωμάτων. Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1, στο Σχέδιο Διαχείρισης δίνονται για κάθε υδάτινο σώμα μια μέση ετήσια απορροή και μια μέση μηνιαία θερινή απορροή. Ωστόσο, για τις ανάγκες της προσομοίωσης δεν χρησιμοποιήθηκαν οι παροχές αυτές, αλλά εκτιμήθηκαν από τη βάση δεδομένων wPRISMA της EMBHS A.E.

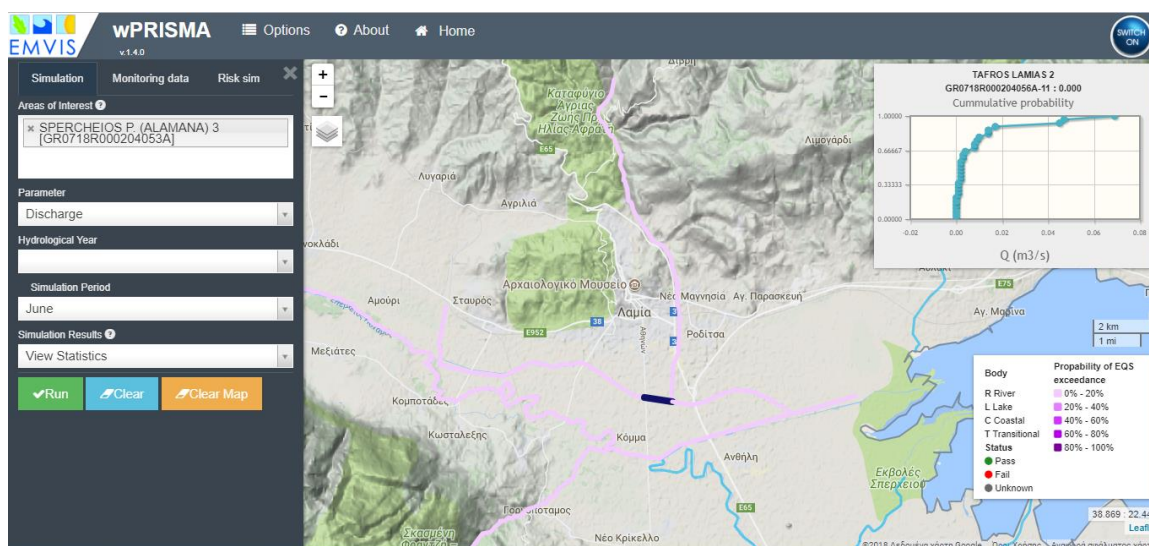
Το wPRISMA αποτελεί μια διαδραστική εφαρμογή που παρέχει πληροφορίες για την ποιότητα επιφανειακών υδάτων, προκειμένου να εντοπιστούν περιοχές ή υδάτινα σώματα που δέχονται σημαντικές πιέσεις από σημειακές και διάχυτες πηγές ρύπανσης. Ειδικότερα, το wPRISMA βασίζεται σε ένα μονοδιάστατο μοντέλο σταθερών συνθηκών, το οποίο προσομοιώνει την τύχη βαρέων μετάλλων και φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά. Τα υδρολογικά δεδομένα προκύπτουν από το E-HYPE, ένα υδρολογικό μοντέλο που επιτρέπει τον υπολογισμό των ποτάμιων παροχών σε επίπεδο λεκάνης απορροής.

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζεται ένα στιγμιότυπο της πλατφόρμας του wPRISMA. Στο πεδίο «Areas of Interest» τοποθετούνται οι προσομοιούμενες περιοχές, ενώ στο πεδίο «parameter» επιλέγεται η παράμετρος ενδιαφέροντος, δηλαδή είτε η παροχή είτε κάποια ένωση. Επιπλέον, προσφέρονται υδρολογικά στοιχεία από το έτος 1980 έως 2009, καθώς και πιθανοτικές καμπύλες για την προσομοίωση σεναρίων ξηρών και υγρών περιόδων («Hydrological Year»). Τέλος, δίνεται η δυνατότητα στον χρήστη να επιλέξει είτε μηνιαία είτε ετήσια (μέσες και μέγιστες τιμές) προσομοίωση.



Εικόνα 4.4: Στιγμιότυπο της πλατφόρμας wPRISMA

Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής το wPRISMA χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των παροχών στα εξεταζόμενα υδάτινα σώματα. Επειδή η προσομοίωση γίνεται σε μηνιαίο επίπεδο, όπως θα παρουσιαστεί και στο επόμενο κεφάλαιο, επιλέγεται σε κάθε περίπτωση ο ενδιαφερόμενος μήνας. Τα αποτελέσματα που εξάγονται από τη βάση δεδομένων έχουν τη μορφή της Εικόνας 4.5, δηλαδή στο πάνω δεξί τμήμα της εικόνας υπάρχει η αθροιστική καμπύλη της παροχής για το μήνα προσομοίωσης. Στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζεται για το μήνα Ιούνιο η αθροιστική καμπύλη της παροχής της Τάφρου Λαμίας 2 πριν την συμβολή του Ξηριά σε αυτήν. Έχοντας την αθροιστική καμπύλη για κάθε υδάτινο σώμα και αναλόγως των συνθηκών που επικρατούν (ξηρή ή υγρή περίοδος) επιλέγεται η επιφανειακή απορροή.



Εικόνα 4.5: Στιγμιότυπο του wPRISMA από προσομοίωση της Τάφρου Λαμίας 2

Στην εφαρμογή wPRISMA το υδάτινο σώμα χωρίζεται σε επιμέρους τμήματα, για καθένα από τα οποία δίνεται διαφορετική αθροιστική καμπύλη παροχών. Ωστόσο, στις εφαρμογές που εκπονήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ενιαία παροχή για κάθε υδάτινο σώμα. Η παροχή αυτή επιλέχθηκε από το τελευταίο τμήμα κάθε ποταμού πριν την συμβολή. Όσον αφορά την Τάφρο Λαμίας 1, η παροχή της υπολογίζεται από το άθροισμα των παροχών της Τάφρου Λαμίας 2 και του Ξηριά, ενώ στην συνέχεια προστίθεται σε αυτή και η παροχή των επεξεργασμένων λυμάτων.

4.4 Εκτίμηση φυσικών παραμέτρων

Σύμφωνα με τις εξισώσεις που έχουν καταστρωθεί και παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 3, η συγκέντρωση των ενώσεων επηρεάζεται μεταξύ άλλων και από κάποιες φυσικές παραμέτρους. Πιο συγκεκριμένα, ορισμένες παράμετροι του

φυσικοχημικού υπομοντέλου εξαρτώνται από τη θερμοκρασία T , ενώ η διεργασία της φωτοδιάσπασης εξαρτάται από την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία I_0 , καθώς και από τον συντελεστή φωτοπεριόδου F . Για την εκτίμηση των μεγεθών αυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι παρακάτω εξισώσεις:

$$T = T_{min} + \frac{T_{max} - T_{min}}{2} \cdot \left(1 - \cos \left(\frac{(t - 45) \cdot 360}{365} \cdot \frac{3.14}{180} \right) \right) \quad (4.1)$$

όπου T : μέση ημερήσια θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)

T_{min} : ελάχιστη θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)

T_{max} : μέγιστη θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)

t : χρόνος σε ημέρες, με αρχή την 1^η Ιανουαρίου

$$I_0 = 120 + 192 \cdot \left(1 - \cos \left(\frac{(t + 16) \cdot 360}{365} \cdot \frac{3.14}{180} \right) \right) \quad (4.2)$$

όπου I_0 : μέση ημερήσια προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία (cal/cm^2)

t : χρόνος σε ημέρες, με αρχή την 1^η Ιανουαρίου

$$F = 0.32 + 0.2 \cdot \left(1 - \cos \left(\frac{(t + 16) \cdot 360}{365} \cdot \frac{3.14}{180} \right) \right) \quad (4.3)$$

όπου F : φωτοπερίοδος ως κλάσμα ημέρας

t : χρόνος σε ημέρες, με αρχή την 1^η Ιανουαρίου

Θα πρέπει να τονισθεί ότι τα αποτελέσματα των παραπάνω εξισώσεων αναφέρονται σε ημερήσιο επίπεδο. Επειδή το μοντέλο χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της κατάστασης του αποδέκτη σε μεγαλύτερες χρονικές περιόδους, π.χ. σε μηνιαίο επίπεδο, υπολογίζεται μια μέση τιμή των ημερήσιων τιμών και χρησιμοποιείται για τις ανάγκες της προσομοίωσης.

Κεφάλαιο 5

Ανάλυση Αποτελεσμάτων

5.1 Μεθοδολογία

5.2 Παρουσία φυσικοχημικών παραμέτρων και αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας στα υδάτινα σώματα

5.3 Ανάλυση ευαισθησίας

5.4 Βαθμονόμηση και επαλήθευση μοντέλου

5.5 Εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου

5.6 Ανάλυση αβεβαιότητας

5. Ανάλυση Αποτελεσμάτων

5.1 Μεθοδολογία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο μοντέλο σταθερών συνθηκών, με στόχο την εκτίμηση της τύχης επιλεγμένων αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας κατά μήκος της Τάφρου Λαμίας και ενός τμήματος του Σπερχειού ποταμού. Για την κωδικοποίηση του μοντέλου σε γλώσσα υπολογιστή χρησιμοποιήθηκε η γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN. Η επιλογή βασίστηκε στην απλότητα, στην ταχύτητα και στην ευρεία χρήση της στον τομέα της μηχανικής.

Πρώτο βήμα, μετά την κατάστρωση και την κωδικοποίηση των εξισώσεων του μοντέλου, υπήρξε η ανάλυση ευαισθησίας. Η διαδικασία αυτή εκπονείται ώστε να καταδειχθούν οι παράμετροι κλειδιά του μοντέλου, δηλαδή οι παράμετροι που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη επίδραση στα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

Στις κρίσιμες παραμέτρους του μοντέλου χρειάζεται να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή κατά τη βαθμονόμηση του μοντέλου, η οποία ακολουθεί την ανάλυση ευαισθησίας. Πρόκειται για την προσαρμογή των τιμών των παραμέτρων, ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή σύγκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των εργαστηριακών μετρήσεων. Έχοντας ρυθμίσει τις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου, ακολουθεί η επαλήθευσή του συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με μετρημένες συγκεντρώσεις. Το φυσικοχημικό υπομοντέλο επαληθεύεται για διαφορετικές χρονικές περιόδους, ενώ το υπομοντέλο αναδυόμενων ρύπων επαληθεύεται για διαφορετικές ενώσεις από αυτές που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση του, καθώς οι διαθέσιμες μετρήσεις αφορούν την ίδια περίοδο.

Όπως τονίστηκε, στόχος του μοντέλου είναι η εκτίμηση της τύχης επιλεγμένων αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας και, κατ' επέκταση, ο προσδιορισμός της κατάστασης των υδάτινων σωμάτων. Ένας διαδεδομένος τρόπος εκτίμησης του κινδύνου που διατρέχει το περιβάλλον από την παρουσία των χημικών ενώσεων είναι μέσω της μεθόδου λόγου κινδύνου (Risk Quotient, RQ). Ο λόγος RQ ισούται με το πηλίκο της μέγιστης μετρημένης συγκέντρωσης προς την συγκέντρωση που αναμένεται να μην προκαλεί πρόβλημα στο περιβάλλον. Σε περιπτώσεις που η τιμή του λόγου υπερβαίνει τη μονάδα, αναμένεται κίνδυνος τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον.

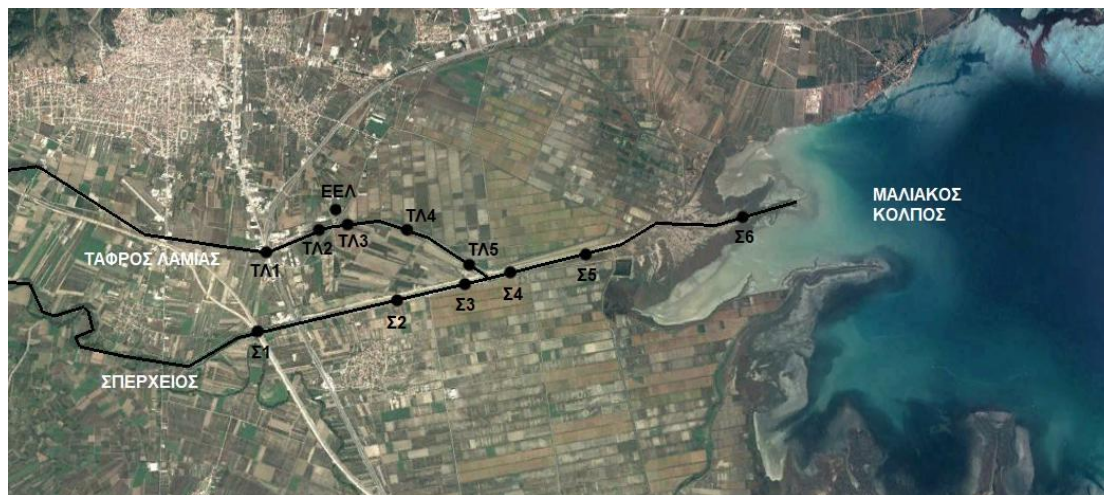
Τέλος, εκπονείται και ανάλυση αβεβαιότητας στο μοντέλο μέσω της προσομοίωσης Monte Carlo. Ειδικότερα, εξετάζεται η επίδραση των δεδομένων εισόδου του

μοντέλου, όπως είναι οι παροχές των ποταμών, η παροχή της ΕΕΛ, τα ρυπαντικά φορτία που δέχονται τα υδάτινα σώματα κ.α. Η στοχαστική αυτή ανάλυση πραγματοποιείται σε προγραμματιστικό περιβάλλον MATLAB, λόγω της δυνατότητας επιλογής τυχαίων τιμών από διάφορες κατανομές, η οποία δεν προσφέρεται στη FORTRAN.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται αναλυτικά η πορεία που ακολουθείται σε κάθε εφαρμογή και αναλύονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν.

5.2 Παρουσία φυσικοχημικών παραμέτρων και αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας στα υδάτινα σώματα

Για να μπορέσει να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του μοντέλου ως προς την επίτευξη του στόχου του θα πρέπει να συγκριθούν τα αποτελέσματά του με εργαστηριακά δεδομένα. Οι θέσεις στις οποίες έχουν πραγματοποιηθεί δειγματοληψίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.1. Στους Πίνακες 5.1-5.3 καταγράφονται οι συγκεντρώσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων για 3 διαφορετικούς μήνες (Μάρτιος, Ιούνιος και Νοέμβριος), ενώ στους Πίνακες 5.4 και 5.5 καταγράφονται οι μετρημένες συγκεντρώσεις μιας περιόδου (Ιουνίου) των εξεταζόμενων NSAIDs και EDCs αντίστοιχα.



Εικόνα 5.1 Θέσεις δειγματοληψιών

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρημένες συγκεντρώσεις των αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας στη θέση TL2 θεωρούνται αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων, καθώς ανάντη της ΕΕΛ δεν έχουμε στοιχεία για τις πιέσεις χημικών ενώσεων που δέχονται τα υδάτινα σώματα. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων και των εξεταζόμενων ενώσεων στον Σπερχειό πριν την συμβολή της Τάφρου λαμβάνονται ίσες με τις μετρημένες συγκεντρώσεις στη θέση Σ3.

Πίνακας 5.1: Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων για το Μάρτιο

Κωδικός Θέσης	Θερμοκρασία νερού (°C)	BOD (mg/L)	NH (mg/L)	NO (mg/L)	DO (mg/L)
ΤΛ1	14.9	2.6	1.1	2.1	8.07
ΤΛ2	14.5	<1	0.8	2.8	8.14
ΤΛ3	15.2	29	3.9	14	8.24
ΤΛ4	15.3	21	4.1	16	8.19
ΤΛ5	16.1	2.2	3.9	16	8.12
Σ1	16.2	<1	0.2	2.1	8.25
Σ2	16.3	<1	0.2	2.2	8.27
Σ3	16.5	<1	0.2	2.3	8.31
Σ4	16.5	<1	0.24	1.2	8.62
Σ5	16.6	<1	0.25	1.6	8.61
Σ6	16.8	<1	0.1	1.3	8.65

Πίνακας 5.2: Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων για τον Ιούνιο

Κωδικός Θέσης	Θερμοκρασία νερού (°C)	BOD (mg/L)	NH (mg/L)	NO (mg/L)	DO (mg/L)
ΤΛ1	19.7	5.5	1.4	3.3	7.02
ΤΛ2	19.9	3.5	2.2	4.1	6.54
ΤΛ3	20.4	20	2.5	5.5	6.85
ΤΛ4	21.1	15	4	5.2	6.12
ΤΛ5	21.5	24	3.7	5	5.52
Σ1	20.1	<1	0.1	6.2	7.81
Σ2	20.3	<1	0.1	2.1	7.76
Σ3	20.8	<1	0.08	2.5	7.89
Σ4	21	1.5	1.1	2.7	7.22
Σ5	21.6	1	0.32	3.2	7.11
Σ6	21.8	2	0.06	2.1	7.05

Πίνακας 5.3: Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων για το Νοέμβριο

Κωδικός Θέσης	Θερμοκρασία νερού (°C)	BOD (mg/L)	NH (mg/L)	NO (mg/L)	DO (mg/L)
ΤΛ1	-	-	-	-	-
ΤΛ2	-	2	0.13	2.3	-
ΤΛ3	-	10	2.7	5.5	-
ΤΛ4	12.2	3.5	6.1	1.9	8.44
ΤΛ5	12.8	2.6	1.8	17	6.31
Σ1	11.4	1.4	0.05	2	10.17
Σ2	-	-	-	-	-
Σ3	12.1	<1	0.08	2.1	9.65
Σ4	12.5	2	1.9	16.1	10.26
Σ5	12.8	<1	0.08	1.9	8.32
Σ6	13	3	0.05	2	9.12

Πίνακας 5.4: Μετρημένες συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων NSAIDs

Κωδικός Θέσης	NPX (ng/L)	IBU (ng/L)	KTP (ng/L)	DCF (ng/L)
ΤΛ1	102±1	185±8	72±1	82±4
ΤΛ2	128±1	124±5	73±1	105±6
ΤΛ3	169±2	186±8	88±1	305±16
ΤΛ4	181±2	122±5	102±1	234±12
ΤΛ5	175±2	180±8	91±1	152±8
Σ1	69±1	53±2	<3	<3
Σ2	57±1	77±3	<3	<3
Σ3	53±1	54±2	<3	<3
Σ4	78±1	72±3	<3	<3
Σ5	69±1	54±2	<3	<3
Σ6	61±1	16±1	<3	<3

Πίνακας 5.5: Μετρημένες συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων EDCs

Κωδικός Θέσης	NP (ng/L)	NP1EO (ng/L)	NP2EO (ng/L)	BPA (ng/L)	TCS (ng/L)
ΤΛ1	4067±228	380±9	192±11	157±9	68±3
ΤΛ2	4024±225	412±10	256±14	108±6	68±3
ΤΛ3	6197±347	766±18	561±31	142±8	144±5
ΤΛ4	5974±335	785±19	207±12	155±9	107±4
ΤΛ5	5144±288	809±19	283±16	183±11	119±4
Σ1	2088±117	296±7	93±5	76±5	63±2
Σ2	1112±62	698±17	60±3	22±1	37±1
Σ3	2471±138	512±12	61±3	28±2	44±2
Σ4	2947±165	437±10	54±3	80±5	49±2
Σ5	2825±158	192±5	61±3	62±4	32±1
Σ6	2892±162	413±10	69±4	64±4	50±2

5.3 Ανάλυση ευαισθησίας

5.3.1 Γενικά

Η ανάλυση ευαισθησίας αποτελεί μια σημαντική διεργασία για την εξέλιξη του μοντέλου, καθώς μέσω αυτής εξετάζεται η απόκρισή του σε ενδεχόμενες μεταβολές στις τιμές των παραμέτρων του. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζονται οι παράμετροι κλειδιά του μοντέλου, στις οποίες χρειάζεται να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή κατά την επιλογή των τιμών τους.

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η χωρική απόκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου, σε όρους συγκεντρώσεων, εξαιτίας της μεταβολής μιας παραμέτρου κάθε φορά. Ειδικότερα, κάθε φορά μεταβάλλεται η τιμή μιας παραμέτρου κατά 30% από την αρχική της τιμή και η ευαισθησία του μοντέλου υπολογίζεται από την σχέση:

$$S_{p_j}^{y_i} = \frac{\frac{\Delta y_i}{y_{i,0}}}{\frac{\Delta p_j}{p_{j,0}}} \quad (5.1)$$

όπου Δy_i : διαφορά της μεταβλητής y_i του μοντέλου μεταξύ της αρχικής τιμής και της τιμής μετά τη μεταβολή στην παράμετρο p_j

$y_{i,0}$: αρχική τιμή της μεταβλητής y_i

Δp_j : διαφορά μεταξύ αρχικής και νέας τιμής της παραμέτρου p_j

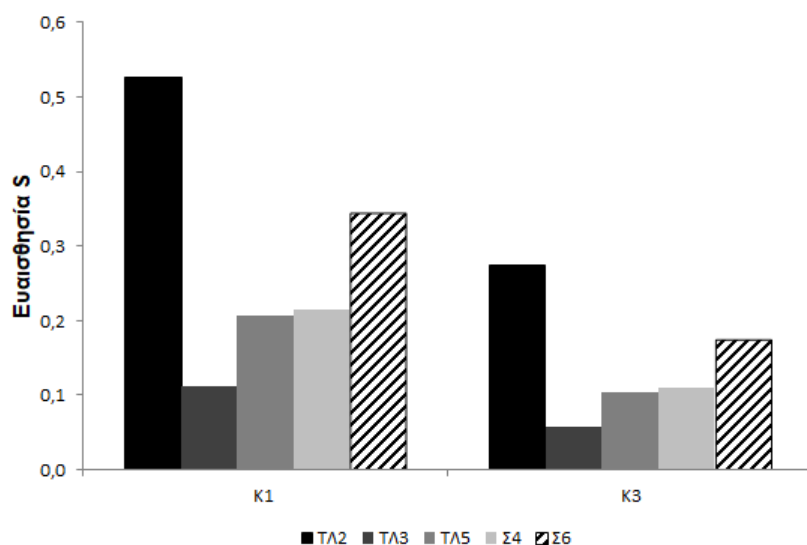
$p_{j,0}$: αρχική τιμή της παραμέτρου p_j

Η ευαισθησία του μοντέλου εξετάστηκε σε 5 θέσεις κατά μήκος του ποταμού. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν 3 θέσεις στην Τάφρο Λαμίας 1 (ΤΛ2, ΤΛ3 και ΤΛ5) και 2 θέσεις στο τμήμα του Σπερχειού (Σ4 και Σ6). Θα πρέπει να τονιστεί ότι για το υπομοντέλο ECQM δεν εξετάζεται η θέση ΤΛ2, καθώς ελλείπει στοιχεία για τις πιέσεις μικροοργανικών ενώσεων στα υδάτινα σώματα η τύχη των ενώσεων μελετάται κατόπιν του σημείου διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων.

5.3.2 Υπομοντέλο TWQM

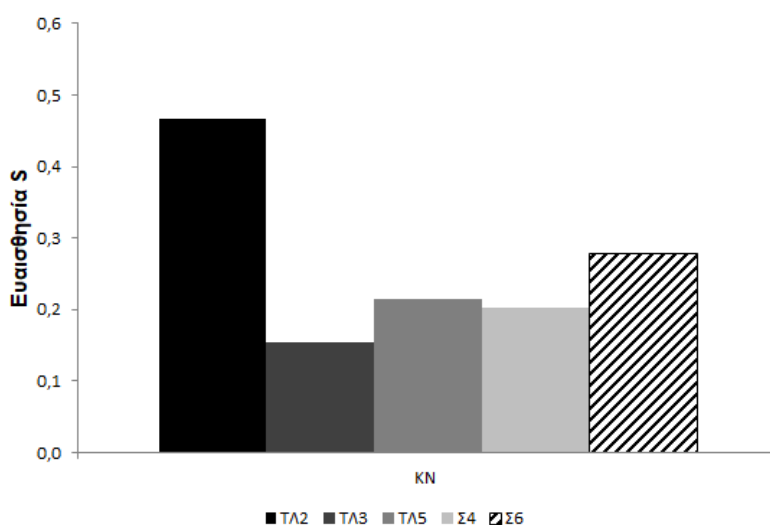
Στα Σχήματα 5.1 έως 5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ευαισθησίας των μεταβλητών του φυσικοχημικού υπομοντέλου στις τιμές των παραμέτρων του.

Από το Σχήμα 5.1 παρατηρούμε ότι η ευαισθησία του BOD στον ρυθμό διάσπασης K_1 είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή στον ρυθμό καθίζησης K_3 . Συνεπώς, η παράμετρος K_1 είναι κρίσιμότερη για τη διερεύνηση της διαίτας του BOD. Ωστόσο και για τις δυο παραμέτρους η ευαισθησία του μοντέλου δεν ξεπερνά το 0.6 σε καμία θέση, άρα η επίδραση των μεταβολών των παραμέτρων στα αποτελέσματα του μοντέλου είναι μικρή. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι οι μέγιστες τιμές ευαισθησίας εντοπίζονται στις θέσεις ΤΛ2 και Σ6, ενώ η ελάχιστη στη θέση ΤΛ3. Οι υψηλότερες τιμές ευαισθησίας συνδέονται με την τιμή της συγκέντρωσης του BOD, η οποία είναι χαμηλή στις θέσεις αυτές, με αποτέλεσμα οποιαδήποτε μεταβολή στην συγκέντρωση να οδηγεί σε μεγαλύτερες ποσοστιαίες μεταβολές και κατ' επέκταση σε υψηλότερες τιμές ευαισθησίας. Αντίθετα, στη θέση ΤΛ3 όπου η συγκέντρωση του BOD έχει αυξηθεί λόγω της διάθεσης των λυμάτων, η τιμή της ευαισθησίας μειώνεται.



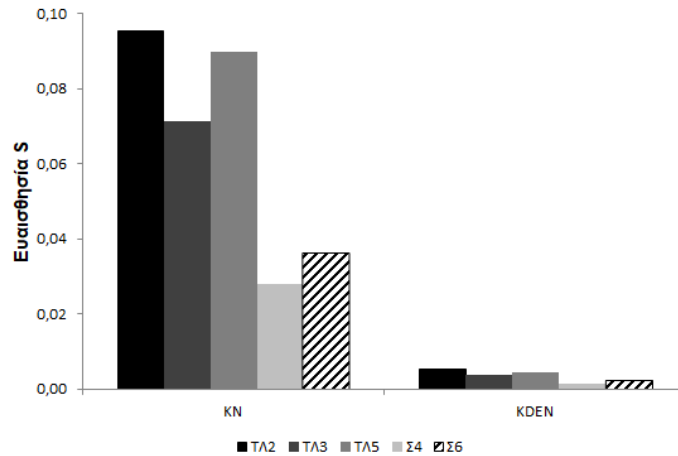
Σχήμα 5.1: Σχετική ευαισθησία του BOD στις παραμέτρους του μοντέλου

Σύμφωνα με τις εξισώσεις που έχουν καταστρωθεί, η μόνη παράμετρος του μοντέλου που επηρεάζει τη δίαιτα του αμμωνιακού αζώτου είναι ο ρυθμός νιτροποίησης K_N . Όπως και στην περίπτωση του BOD, η τιμή της ευαισθησίας είναι υψηλότερη στη θέση ΤΛ2, όπου η συγκέντρωση του NH είναι χαμηλότερη. Αντίθετα, μετά τη διάθεση των λυμάτων, η συγκέντρωση του NH αυξάνεται και η τιμή της ευαισθησίας μειώνεται. Ωστόσο και στην περίπτωση του NH η επίδραση στα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι μικρή, καθώς η ευαισθησία δεν ξεπερνά το 0.5.



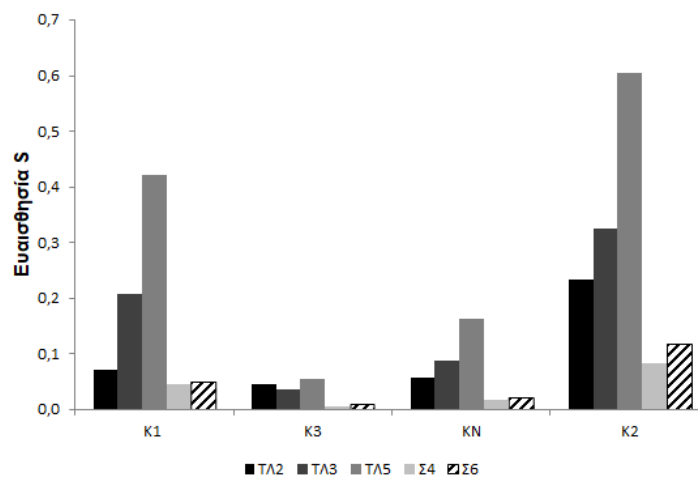
Σχήμα 5.2: Σχετική ευαισθησία του NH στις παραμέτρους του μοντέλου

Από την εξίσωση που περιγράφει τη δίαιτα του νιτρικού αζώτου κατά μήκος του ποταμού προκύπτει ότι οι παράμετροι του μοντέλου που επιδρούν σε αυτήν είναι ο ρυθμός νιτροποίησης K_N και ο ρυθμός απονιτροποίησης K_{DEN} . Από το Σχήμα 5.3 παρατηρούμε ότι η ευαισθησία του μοντέλου στον ρυθμό απονιτροποίησης K_{DEN} είναι αμελητέα, κάτι που αναμέναμε διότι διατηρούνται οι αερόβιες συνθήκες κατά μήκος των μελετούμενων ποτάμιων σωμάτων. Επιπλέον, η ευαισθησία του NO δεν είναι σημαντική ούτε στην παράμετρο K_N , αφού σε όλες τις εξεταζόμενες θέσεις παρατηρούνται τιμές μικρότερες από 0.1. Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι η δίαιτα του NO εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τα εξωτερικά φορτία νιτρικού αζώτου που δέχεται το σύστημα.



Σχήμα 5.3: Σχετική ευαισθησία του NO στις παραμέτρους του μοντέλου

Από το Σχήμα 5.4 παρατηρούμε ότι το διαλυμένο οξυγόνο παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία στο ρυθμό φυσικού επαναερισμού K_2 και στον ρυθμό K_1 , ενώ δευτερεύοντα ρόλο κατέχουν οι ρυθμοί K_N και K_3 . Ωστόσο η επίδραση των μεταβολών στις παραμέτρους δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς η τιμή της ευαισθησίας είναι μικρότερη από 0.7 για όλες τις παραμέτρους και σε όλες τις εξεταζόμενες θέσεις. Οι υψηλότερες τιμές ευαισθησίας εντοπίζονται κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων έως την συμβολή της τάφρου στον Σπερχείο (θέσεις TA3 και TA5). Στο τμήμα αυτό η συγκέντρωση του DO μειώνεται για δυο λόγους. Αφενός επειδή η συγκέντρωση του DO στα επεξεργασμένα λύματα είναι χαμηλή και αφετέρου λόγω της αύξησης του BOD στον ποταμό λόγω της διάθεσης των λυμάτων, με αποτέλεσμα τη μείωση του DO λόγω της αερόβιας οξείδωσης του οργανικού φορτίου. Η μείωση των επιπέδων του DO οδηγεί σε αυξημένες τιμές ευαισθησίας.



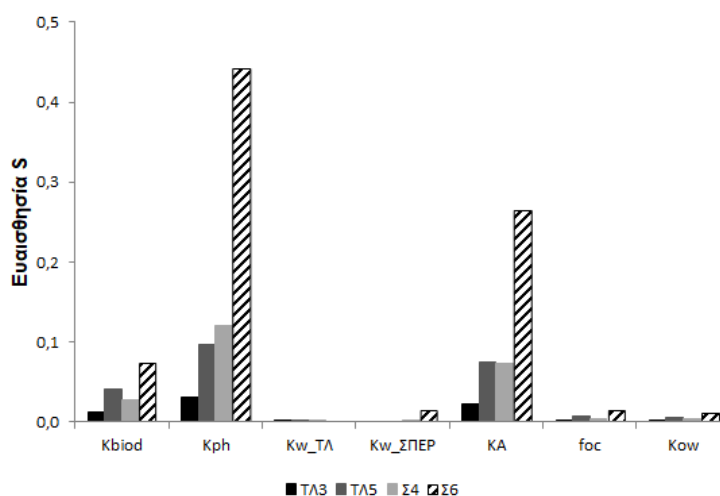
Σχήμα 5.4: Σχετική ευαισθησία του DO στις παραμέτρους του μοντέλου

Συμπερασματικά, από την ανάλυση ευαισθησίας που εκπονήθηκε για το υπομοντέλο TWQM καταλήγουμε ότι η επίδραση των παραμέτρων του στα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι σχετικά χαμηλή. Κρισιμότερες παράμετροι του φυσικοχημικού υπομοντέλου είναι ο ρυθμός διάσπασης του οργανικού φορτίου K_1 και ο ρυθμός φυσικού επαναερισμού K_2 . Πέρα αυτών των δυο, προσοχή κατά τη βαθμονόμηση του μοντέλου χρειάζεται να δοθεί στον ρυθμό νιτροποίησης K_N και στον ρυθμό καθίζησης του οργανικού φορτίου K_3 .

5.3.3 Υπομοντέλο ECQM

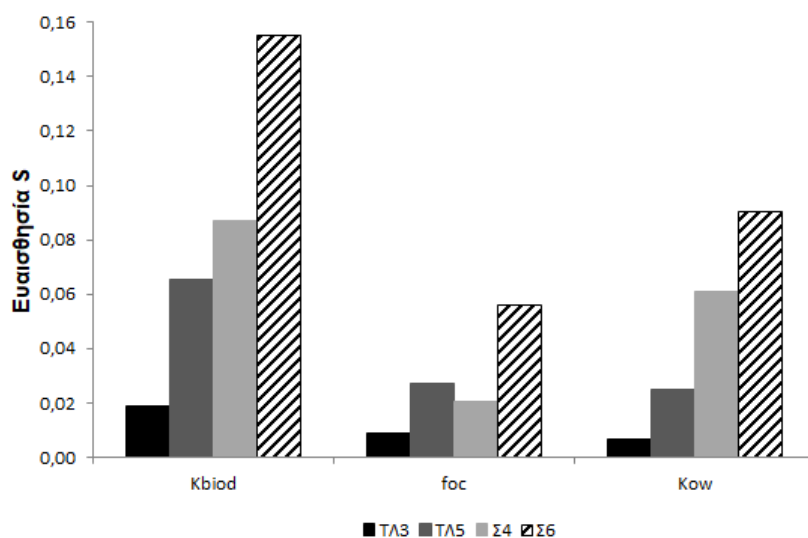
Στα Σχήματα 5.5-5.13 παρουσιάζονται οι σχετικές ευαισθησίες των 4 φαρμακευτικών ουσιών (NSAIDs) και των 5 ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs) στις παραμέτρους του υπομοντέλου ECQM.

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η ευαισθησία του NPX στις παραμέτρους του μοντέλου. Παρατηρούμε ότι η τιμή της ευαισθησίας δεν υπερβαίνει το 0.5 για καμία παράμετρο, επομένως τα αποτελέσματα του μοντέλου δεν επηρεάζονται σημαντικά από τις μεταβολές στις παραμέτρους του. Οι υψηλότερες τιμές ευαισθησίας εμφανίζονται στις μεταβολές του ρυθμού φωτοδιάσπασης K_{ph} και του συντελεστή απόσβεσης ακτινοβολίας λόγω παρουσίας αλγών K_A . Επομένως, η διεργασία της φωτοδιάσπασης επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό στην τύχη του NPX στα υδάτινα σώματα, με τη διεργασία της βιοδιάσπασης να ακολουθεί. Αντίθετα, η προσρόφηση είναι ο λιγότερο σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης της ένωσης από τα επιφανειακά νερά, καθώς το NPX εμφανίζει αμελητέα ευαισθησία στις παραμέτρους f_{OC} και K_{OW} που συνδέονται με τη διεργασία αυτή. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αυξημένες τιμές ευαισθησίας που εμφανίζονται στη θέση Σ6 (εκβολές Σπερχειού) οφείλονται στη χαμηλή συγκέντρωση της ένωσης στη θέση αυτή.



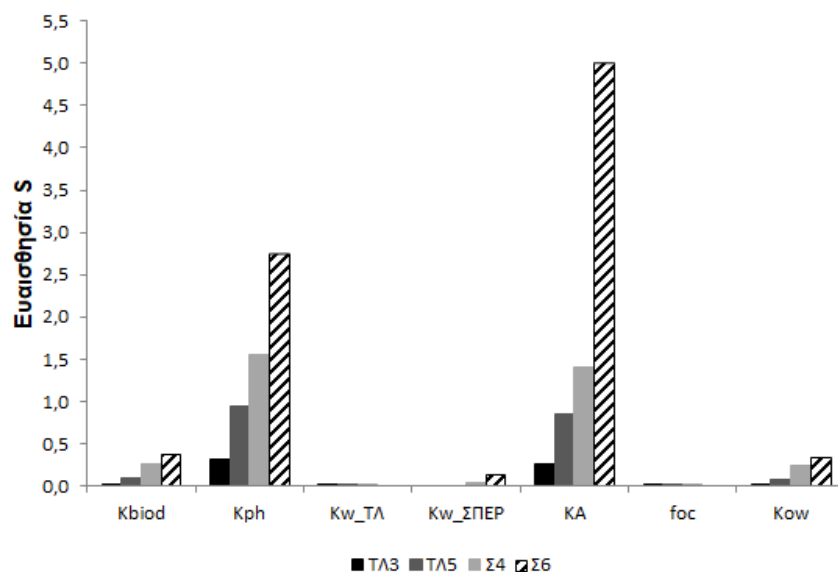
Σχήμα 5.5: Σχετική ευαισθησία του NPX στις παραμέτρους του μοντέλου

Για τη διερεύνηση της τύχης του IBU στα ποτάμια σώματα έχουν ληφθεί υπόψη οι διεργασίες βιοδιάσπασης και προσρόφησης της ένωσης στο ίζημα. Από το Σχήμα 5.6 παρατηρούμε ότι ο ρυθμός βιοδιάσπασης K_{biod} έχει μεγαλύτερη επιρροή στη τύχη της ένωσης. Ωστόσο, για όλες τις σχετιζόμενες παραμέτρους υπολογίστηκαν χαμηλές τιμές ευαισθησίας, συνεπώς η επίδρασή τους στα αποτελέσματα του μοντέλου είναι μικρή.



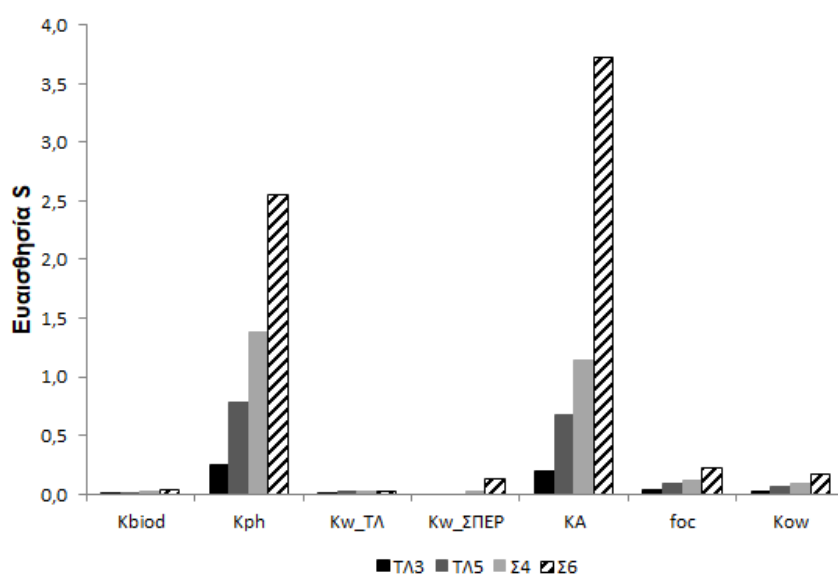
Σχήμα 5.6: Σχετική ευαισθησία του IBU στις παραμέτρους του μοντέλου

Όπως έχει παρουσιαστεί και στην περιγραφή της ένωσης KTP, πρόκειται για μια αρκετά φωτοευαίσθητη ουσία, το οποίο αντικατοπτρίζεται και στα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.7, ο ρυθμός K_{ph} και ο συντελεστής K_A εμφανίζουν τη μεγαλύτερη επιρροή στην τύχη του KTP. Παρατηρούμε ότι για τις συγκεκριμένες παραμέτρους η τιμή της ευαισθησίας φθάνει ακόμα και το 5.0, συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η επίδραση των παραμέτρων αυτών στην συγκέντρωση της ένωσης είναι πολύ υψηλή. Αντίθετα, η συνεισφορά της βιοδιάσπασης και της προσρόφησης στην απομάκρυνση της ένωσης κρίνεται αμελητέα, αφού οι τιμές ευαισθησίας για τις σχετιζόμενες παραμέτρους είναι χαμηλές. Τέλος, εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων του KTP στις εκβολές του ποταμού παρατηρούνται αυξημένες τιμές ευαισθησίας στη θέση Σ6 συγκριτικά με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες θέσεις.



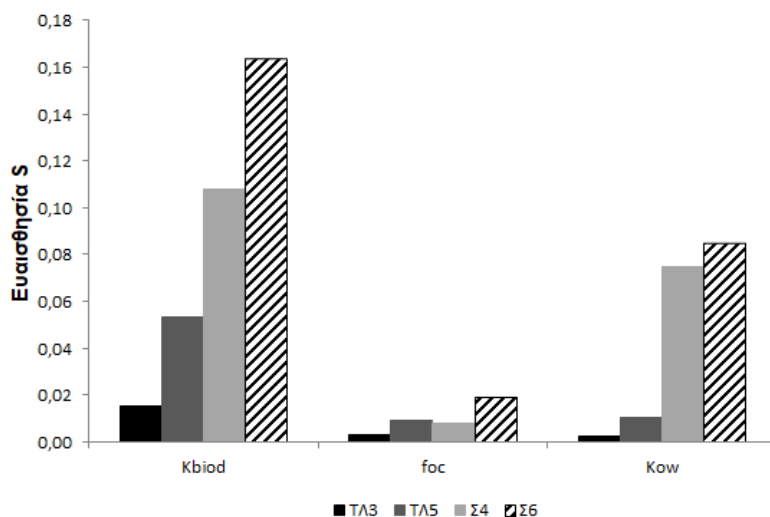
Σχήμα 5.7: Σχετική ευαισθησία του KTP στις παραμέτρους του μοντέλου

Μια ακόμη αρκετά φωτοευαίσθητη φαρμακευτική ουσία είναι το DCF, το οποίο εμφανίζει υψηλές τιμές ευαισθησίας στις παραμέτρους της φωτοδιάσπασης, και πιο συγκεκριμένα στο K_{ph} και στο K_A (Σχήμα 5.8). Αντίθετα, οι παράμετροι που συνδέονται με τις διεργασίες βιοδιάσπασης και προσρόφησης παρουσιάζουν αρκετά χαμηλές τιμές ευαισθησίας. Επομένως, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του DCF από το σύστημα είναι η φωτοδιάσπαση, με τις διεργασίες βιοδιάσπασης και προσρόφησης να έχουν ελάχιστη συνεισφορά. Και στην περίπτωση του DCF, εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων στις εκβολές του Σπερχειού, παρατηρούνται αυξημένες τιμές ευαισθησίας στη θέση Σ6.



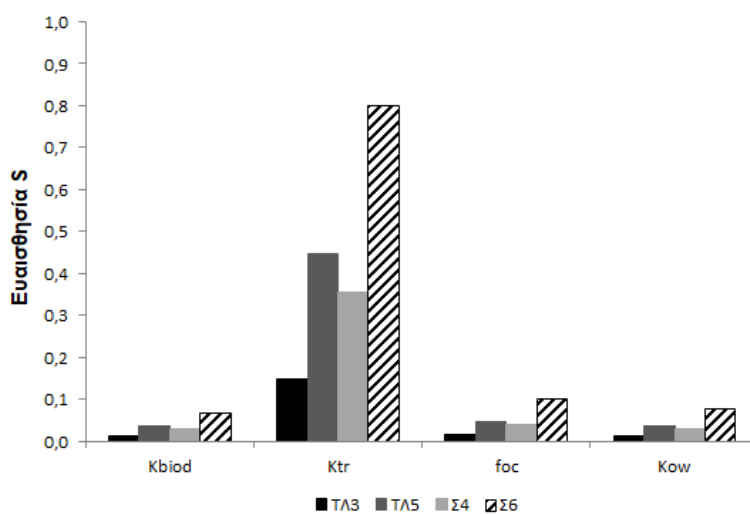
Σχήμα 5.8: Σχετική ευαισθησία του DCF στις παραμέτρους του μοντέλου

Συνεχίζοντας με τα EDCs, και ειδικότερα με το BPA, παρατηρούμε από το Σχήμα 5.9 πολύ χαμηλή ευαισθησία της ένωσης στις σχετιζόμενες με την τύχη της παραμέτρους. Ο ρυθμός βιοδιάσπασης K_{biod} παρουσιάζει μεγαλύτερη επιρροή στο BPA, συγκριτικά με τις παραμέτρους που συνδέονται με την προσρόφηση.



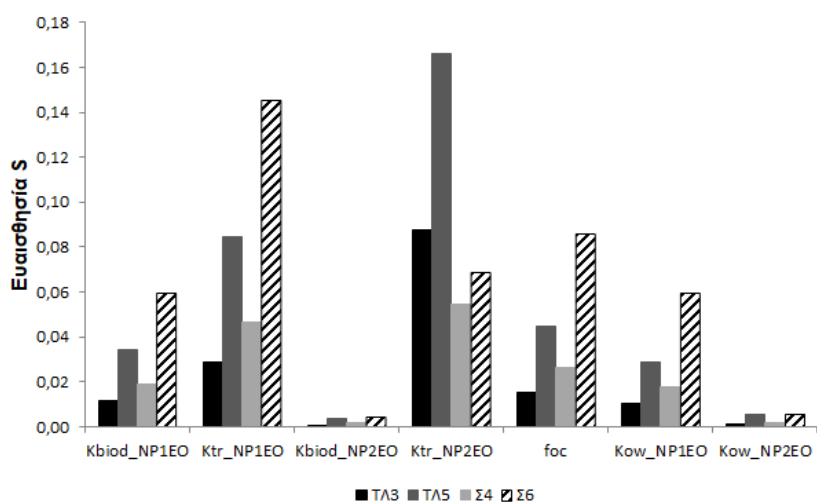
Σχήμα 5.9: Σχετική ευαισθησία του BPA στις παραμέτρους του μοντέλου

Η ένωση NP2EO παρουσιάζει υψηλότερη ευαισθησία στον ρυθμό μετασχηματισμού της σε NP1EO (Σχήμα 5.10). Επομένως, η διεργασία αυτή επιδρά κατά κύριο λόγο στην συγκέντρωση της ένωσης. Από την άλλη, η συνεισφορά της βιοδιάσπασης και της προσρόφησης στην απομάκρυνση της ένωσης από το υδάτινο περιβάλλον κρίνεται ασήμαντη, βάσει των χαμηλών τιμών ευαισθησίας που εκτιμήθηκαν.



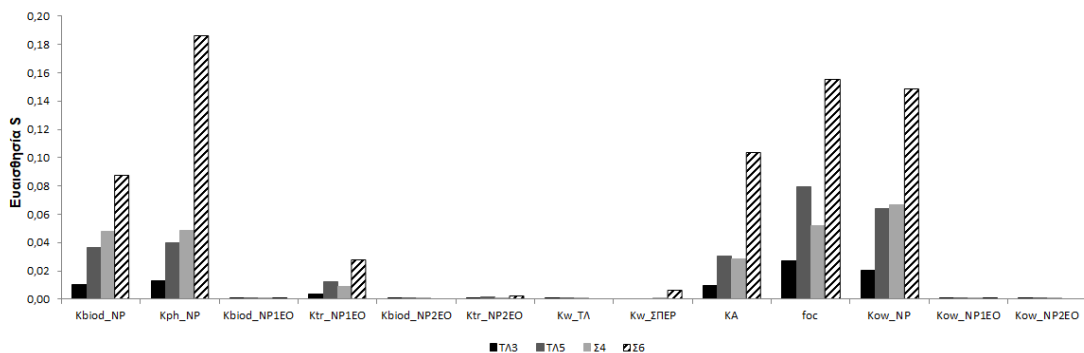
Σχήμα 5.10: Σχετική ευαισθησία του NP2EO στις παραμέτρους του μοντέλου

Όπως και στην περίπτωση του NP2EO, η τύχη του NP1EO επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τους ρυθμούς μετασχηματισμού K_{tr} . Ωστόσο, για το σύνολο των παραμέτρων που επιδρούν στην συγκέντρωση του NP1EO η ευαισθησία της ένωσης εμφανίζει χαμηλές τιμές, μικρότερες από 0.18, σε όλες τις εξεταζόμενες θέσεις (Σχήμα 5.11). Επομένως, η επίδραση των μεταβολών των παραμέτρων του μοντέλου στα αποτελέσματα της προσομοίωσης κρίνεται μικρή.



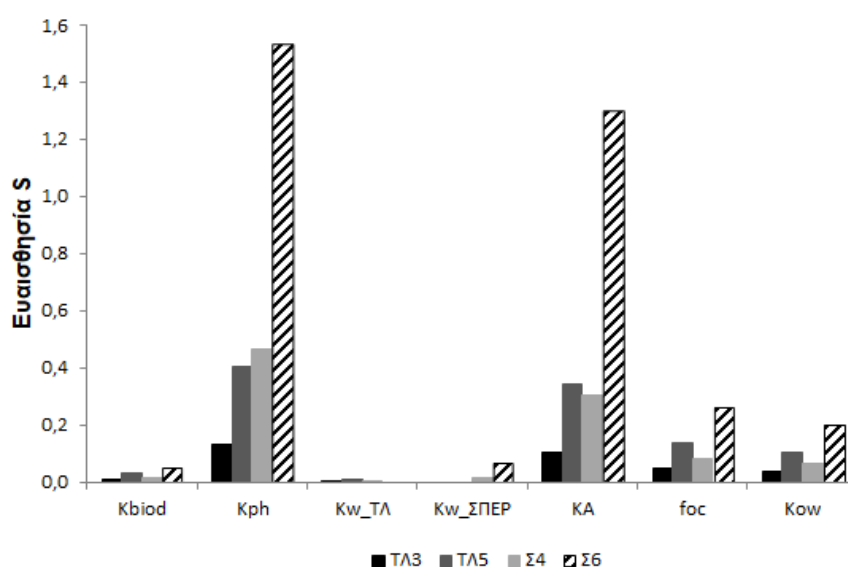
Σχήμα 5.11: Σχετική ευαισθησία του NP1EO στις παραμέτρους του μοντέλου

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η ευαισθησία του NP στο σύνολο των παραμέτρων που επηρεάζουν την τύχη της στα υδατικά συστήματα. Παρατηρούμε ότι οι διεργασίες βιοδιάσπασης, φωτοδιάσπασης και προσρόφησης επιδρούν στον ίδιο βαθμό στην τύχη της ένωσης, αφού οι τιμές ευαισθησίας στις αντίστοιχες παραμέτρους κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Επιπλέον, η διεργασία μετασχηματισμού του NP1EO σε NP δεν επηρεάζει σημαντικά την συγκέντρωση του NP. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι για όλες τις παραμέτρους οι τιμές ευαισθησίας είναι χαμηλές (μικρότερες από 0.2), το οποίο οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις του NP κατά μήκος του ποταμού, οι οποίες είναι της τάξεως των μερικών $\mu\text{g/L}$.



Σχήμα 5.12: Σχετική ευαισθησία του NP στις παραμέτρους του μοντέλου

Τελευταία εξεταζόμενη ένωση είναι το TCS, για το οποίο τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13. Πρόκειται για μια φωτοευαίσθητη ένωση, το οποίο αποτυπώνεται και στις υπολογισμένες τιμές ευαισθησίας. Ειδικότερα, το TCS εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές ευαισθησίας στις παραμέτρους K_{ph} και K_A , οι οποίες σχετίζονται με τη διεργασία της φωτοδιάσπασης. Αντίθετα, οι παράμετροι που συνδέονται με τις διεργασίες βιοδιάσπασης και προσρόφησης φαίνεται να επιδρούν σε μικρότερο βαθμό στην συγκέντρωση της ουσίας. Τέλος, και για το TCS εκτιμήθηκαν αρκετά αυξημένες τιμές ευαισθησίας στη θέση Σ6, το οποίο οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις της ουσίας στις εκβολές του ποταμού.



Σχήμα 5.13: Σχετική ευαισθησία του TCS στις παραμέτρους του μοντέλου

Συμπερασματικά, από την ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε στις εξεταζόμενες μικροοργανικές ενώσεις προέκυψε ότι οι παράμετροι K_{ph} και K_A είναι ιδιαίτερα κρίσιμες για το μοντέλο ECQM, καθώς οι φωτοευαίσθητες ενώσεις (NPX, KTP, DCF, TCS) εμφάνισαν υψηλές τιμές ευαισθησίας. Αντίθετα, ο συντελεστής απόσβεσης ακτινοβολίας λόγω φυσικής θολότητας (K_w) φαίνεται να έχει πολύ μικρή επίδραση. Επιπλέον, για τις φωτοευαίσθητες ενώσεις περιορισμένη είναι η επίδραση των διεργασιών βιοδιάσπασης και προσρόφησης στην τύχη τους στο υδάτινο σύστημα. Για τις μη φωτοευαίσθητες ενώσεις παρατηρήθηκαν χαμηλές τιμές ευαισθησίας στις μεταβολές των τιμών των παραμέτρων. Οι ενώσεις IBU και BPA επηρεάζονται περισσότερο από τη διεργασία βιοδιάσπασης, ενώ τα NPEOs από τους ρυθμούς μετασχηματισμού τους. Τέλος, το NP εμφάνισε σχεδόν ίδιες τιμές ευαισθησίας στις παραμέτρους που συνδέονται με τη βιοδιάσπαση, τη

φωτοδιάσπαση και την προσρόφηση, ενώ ο ρυθμός μετασχηματισμού του NP1EO σε NP δεν έχει σημαντική επίδραση στην συγκέντρωση του NP.

5.4 Βαθμονόμηση και επαλήθευση μοντέλου

5.4.1 Γενικά

Μετά την ανάλυση ευαισθησίας και την εκτίμηση των κρίσιμων παραμέτρων, ακολουθεί η βαθμονόμηση και η επαλήθευση των δυο υπομοντέλων. Ειδικότερα, γίνεται κατάλληλη επιλογή των τιμών των παραμέτρων μετά από δοκιμές, ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των μετρημένων τιμών που παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.1-5.5.

Για την αξιολόγηση της απόδοσης του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν δυο στατιστικοί δείκτες, ο συντελεστής απόδοσης Nash-Sutcliffe (NSE) και η ποσοστιαία τάση PBIAS (Moriassi *et al.*, 2007).

Ο συντελεστής NSE εξετάζει πόσο καλά συγκλίνει η γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης στην αντίστοιχη των πειραματικών δεδομένων και δίνεται από την σχέση:

$$NSE = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{obs} - Y_i^{sim})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i^{obs} - Y^{mean})^2} \right] \quad (5.2)$$

όπου n: αριθμός παρατηρήσεων

Y_i^{obs} : παρατηρούμενη τιμή του στοιχείου που αξιολογείται

Y_i^{sim} : υπολογισμένη τιμή του στοιχείου που αξιολογείται

Y^{mean} : μέση τιμή των παρατηρήσεων

Η τιμή του NSE κυμαίνεται μεταξύ του $-\infty$ και του 1, όπου το 1 θεωρείται η βέλτιστη τιμή. Θετικές τιμές του NSE θεωρούνται αποδεκτές για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς του μοντέλου. Αντίθετα, αρνητικές τιμές θεωρούνται μη αποδεκτές, καθώς υποδηλώνουν ότι η μέση τιμή των μετρήσεων είναι καλύτερο μέσο πρόβλεψης από την προσομοίωση. Πιο αναλυτική κατηγοριοποίηση βάσει της τιμής του NSE γίνεται στον Πίνακα 5.6.

Το ποσοστό PBIAS εκτιμά την τάση των αποτελεσμάτων προσομοίωσης να είναι μικρότερα ή μεγαλύτερα από τα πειραματικά δεδομένα και υπολογίζεται από την σχέση:

$$PBIAS = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{obs} - Y_i^{sim}) \cdot 100}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \right] \quad (5.3)$$

Χαμηλές τιμές του PBIAS υποδηλώνουν ακριβή προσομοίωση, με τη βέλτιστη τιμή του να είναι το 0. Θετικές τιμές του PBIAS υποδηλώνουν την τάση του μοντέλου για υποτίμηση, ενώ αρνητικές τιμές την τάση για υπερεκτίμηση. Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζεται κατηγοριοποίηση της απόδοσης του μοντέλου βάσει της τιμής του PBIAS.

Πίνακας 5.6: Χαρακτηρισμός απόδοσης του μοντέλου βάσει των στατιστικών δεικτών NSE και PBIAS (Πηγή: Moriasi *et al.*, 2007)

Βαθμός Απόδοσης	NSE	PBIAS (%)	
		Ροή ποταμού	Άζωτο
Πολύ καλός	0.75-1.00	<±10	<±25
Καλός	0.65-0.75	±10 - ±15	±25 - ±40
Ικανοποιητικός	0.50-0.65	±15 - ±25	±40 - ±70
Μη ικανοποιητικός	0.00-0.50	≥25	≥70

5.4.2 Υπομοντέλο TWQM

5.4.2.1 Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση του φυσικοχημικού υπομοντέλου πραγματοποιήθηκε για την περίοδο του Ιουνίου, ώστε να αναφέρεται στην ίδια περίοδο με αυτή του υπομοντέλου ECQM. Συνεπώς, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκρίνονται με τις μετρήσεις του Πίνακα 5.2.

Παρότι πρόκειται για θερινό μήνα, η περίοδος των μετρήσεων εκτιμήθηκε ως υγρή. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν οι παροχές που αντιστοιχούν στο 85% των αθροιστικών καμπυλών κάθε υδάτινου σώματος.

Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι για τα ρυπαντικά φορτία στην έξοδο της ΕΕΛ υπήρχαν μετρήσεις, για τις οποίες ωστόσο δεν επιτυγχάνονταν οι μετρημένες συγκεντρώσεις μετά τη διάθεση των λυμάτων. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η προσαύξηση των μετρημένων συγκεντρώσεων στα επεξεργασμένα λύματα.

Στον Πίνακα 5.7 καταγράφονται τα δεδομένα που εισάγονται στην προσομοίωση για το μήνα Ιούνιο.

Πίνακας 5.7: Δεδομένα εισόδου υπομοντέλου TWQM για το μήνα Ιούνιο

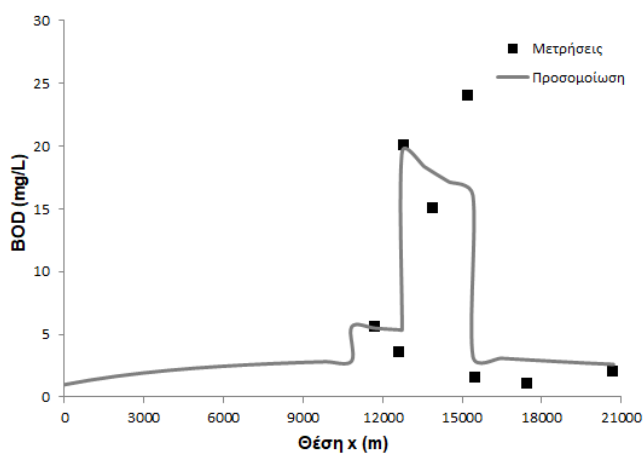
Θερμοκρασία T (°C)		20			
Εξωτερικά Φορτία Πυθμενικών Αποθέσεων (gr/m³.d) (Σταθερά σε όλο το μήκος των ΥΣ)					
BOD		0.15			
NH		0.05			
S_b		0.02			
Δεδομένα εισόδου για κάθε ΥΣ					
		Τάφρος Λαμίας 2	Ξηριάς	Τάφρος Λαμίας 1	Σπερχειός
Παροχή ποταμού Q (m³/s)		0.07	0.08	-	1.5
Διατομή A (m²)		2.5	2.5	2.5 (ανάντη ΕΕΛ) 5.0 (κατάντη ΕΕΛ)	20
Βάθος H (m)		0.5	0.5	0.5 (ανάντη ΕΕΛ) 0.9 (κατάντη ΕΕΛ)	1.5
Αρχικές Συγκεντρώσεις (mg/L)	BOD	1.0	5.0	-	0.5
	NH	0.5	0.5	-	0.08
	NO	0.5	0.5	-	2.5
	DO	8.0	8.0	-	7.89
Θέση x (m)		-	0	12730	-
Σημειακές Πιέσεις	Παροχή Q (m ³ /d)	-	10	14748	-
	BOD (mg/L)	-	1568	32	-
	NH (mg/L)	-	49	3	-
	NO (mg/L)	-	21	3	-
	DO (mg/L)	-	0	2.5	-
Διάχυτες Πιέσεις	BOD (kg/d)	39.11	116.45	20.33	41.87
	NH (kg/d)	8.68	11.97	3.38	9.55
	NO (kg/d)	28.87	26.88	10.65	30.84

Τα διάχυτα φορτία μοιράζονται ομοιόμορφα στα τμήματα που χωρίζεται το υδάτινο σώμα και διαιρώντας τα με τον όγκο κάθε στοιχείου, εφόσον γνωρίζουμε την επιφάνεια της διατομής του και το μήκος του, μετατρέπονται σε όρους $gr/m^3 \cdot d$.

Στα Σχήματα 5.14-5.17 παρουσιάζονται τα προφίλ των φυσικοχημικών παραμέτρων του μοντέλου κατά μήκος του ποταμού. Σε κάθε προφίλ διακρίνονται 4 τμήματα. Πιο συγκεκριμένα έχουμε:

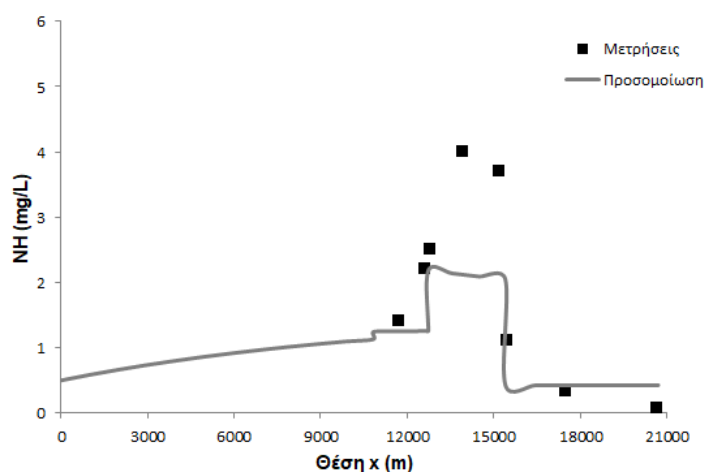
- Τμήμα 1: $0 < x < 10830$ m. Στο τμήμα αυτό παρουσιάζεται η κατανομή του ρύπου στο ΥΣ Τάφρος Λαμίας 2.
- Τμήμα 2: $10830 < x < 12730$ m. Το τμήμα κατάντη της συμβολής του Ξηριά έως και το σημείο διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων.
- Τμήμα 3: $12730 < x < 15400$ m. Το τμήμα της Τάφρου Λαμίας 1 κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων.
- Τμήμα 4: $15400 < x < 20700$ m. Το τμήμα του Σπερχειού ποταμού.

Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται η κατανομή του οργανικού άνθρακα σε όρους BOD κατά μήκος του ποταμού. Παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου εμφανίζουν αρκετά ικανοποιητική σύγκλιση στις μετρημένες συγκεντρώσεις. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τους στατιστικούς δείκτες, καθώς ο συντελεστής NSE εκτιμήθηκε ίσος με 0.91 και το ποσοστό PBIAS ίσο με -1.6%, με το βαθμό απόδοσης του μοντέλου να κρίνεται ως πολύ καλός βάσει του Πίνακα 5.6. Αξίζει να σημειωθεί η πορεία που ακολουθούν οι μετρημένες συγκεντρώσεις μετά τη διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων (θέσεις ΤΛ3, ΤΛ4 και ΤΛ5). Αρχικά, παρουσιάζεται μείωση στην συγκέντρωση του BOD, αλλά στη συνέχεια η συγκέντρωσή του αυξάνεται κατά 10 mg/L περίπου. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται σε αυξημένη τοπική επαναιώρηση BOD από τις πυθμενικές αποθέσεις, μη έχοντας όμως ακριβείς πληροφορίες μια τέτοια αύξηση δεν μπορεί να προβλεφθεί από το μοντέλο.



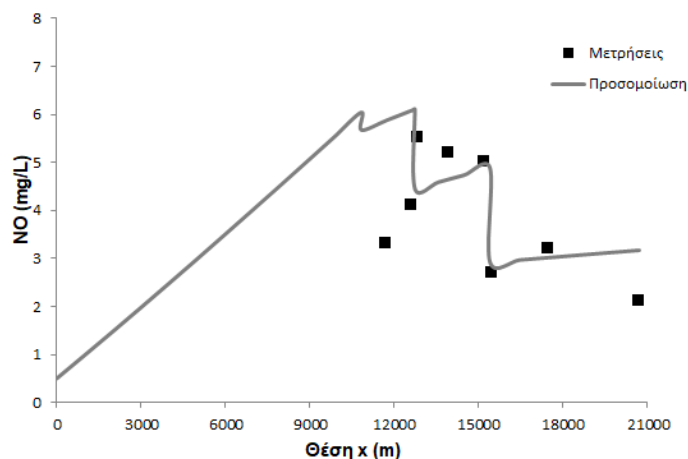
Σχήμα 5.14: Κατανομή της συγκέντρωσης του BOD (Ιούνιος)

Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται η κατανομή του αμμωνιακού αζώτου (NH) κατά μήκος του ποταμού. Οι στατιστικοί δείκτες NSE και PBIAS υπολογίσθηκαν ίσοι με 0.76 και 33.5% αντίστοιχα. Βάσει του Πίνακα 5.6 ο βαθμός απόδοσης του μοντέλου χαρακτηρίζεται ως πολύ καλός για το δείκτη NSE και καλός για το PBIAS. Επομένως, όσον αφορά την προσομοίωση του NH το μοντέλο επιτυγχάνει καλό βαθμό απόδοσης. Από τις μετρημένες συγκεντρώσεις παρατηρείται αύξηση στην συγκέντρωση του NH στα τμήματα 2 και 3, δηλαδή στην Τάφρο Λαμίας 1. Η αύξηση αυτή οφείλεται σε εξωτερικά φορτία αμμωνιακού αζώτου που δέχεται ο αποδέκτης. Ωστόσο, με τις διάχυτες πιέσεις που παρουσιάζονται στο Σχέδιο Διαχείρισης, δεν μπορούν να επαληθευτούν οι συγκεντρώσεις αυτές από το μοντέλο. Συνεπώς, και για την περίπτωση του NH απαιτούνται περισσότερα στοιχεία για τις πυθμενικές αποθέσεις κατά μήκος του ποταμού.



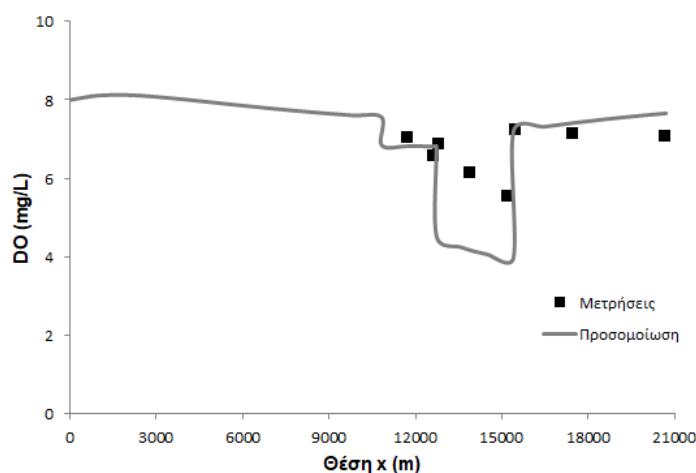
Σχήμα 5.15: Κατανομή της συγκέντρωσης του NH (Ιούνιος)

Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται η κατανομή του νιτρικού αζώτου (NO) κατά μήκος του ποταμού. Ο βαθμός απόδοσης της προσομοίωσης για το NO κρίνεται πολύ καλός, καθώς ο συντελεστής NSE υπολογίστηκε ίσος με 0.84 και το ποσοστό PBIAS ίσο με -12.6%. Από τις μετρημένες συγκεντρώσεις, στο τμήμα της τάφρου κατάντη της ΕΕΛ και στο τμήμα του Σπερχειού, παρατηρείται μείωση στην συγκέντρωση του NO. Η μόνη διεργασία απομάκρυνσης του NO είναι η απονιτροποίηση, ωστόσο σε όλο το μήκος του ποταμού διατηρούνται οι αερόβιες συνθήκες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.17. Επομένως, η μείωση στην συγκέντρωση του NO δεν μπορεί να προβλεφθεί από το μοντέλο.



Σχήμα 5.16: Κατανομή της συγκέντρωσης του NO (Ιούνιος)

Τέλος, στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζεται η κατανομή της συγκέντρωσης του DO κατά μήκος του ποταμού. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τις μετρημένες συγκεντρώσεις παρατηρείται πολύ ικανοποιητική σύγκλιση, η οποία επιβεβαιώνεται και από τους στατιστικούς δείκτες NSE και PBIAS, οι οποίοι είναι ίσοι με 0.95 και 8.9% αντίστοιχα. Το μόνο τμήμα στο οποίο παρατηρούνται διαφοροποιήσεις μεταξύ μετρήσεων και αποτελεσμάτων προσομοίωσης είναι στην Τάφρο Λαμίας 1 κατάντη της ΕΕΛ (τμήμα 3). Η μειωμένη συγκέντρωση του μοντέλου οφείλεται στα χαμηλά επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου στα επεξεργασμένα λύματα ($DO=2.5 \text{ mg/L}$) και στο γεγονός ότι περισσότερο από το 50% της παροχής στο τμήμα αυτό προέρχεται από την παροχή των λυμάτων. Επομένως, από τη διατήρηση μαζών δεν μπορεί να επαληθευτεί συγκέντρωση DO της τάξης των 7 mg/L , κατάντη της ΕΕΛ. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι η κλίση μείωσης της μετρημένης συγκέντρωσης είναι παρόμοια με την αντίστοιχη κλίση στις υπολογισμένες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 5.17: Κατανομή της συγκέντρωσης του DO (Ιούνιος)

Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές που επιλέχθηκαν για τις παραμέτρους του φυσικοχημικού υπομοντέλου από τη διαδικασία βαθμονόμησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τις παραμέτρους που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία οι τιμές του πίνακα αναφέρονται στους 20 °C.

Πίνακας 5.8: Επιλεγμένες τιμές παραμέτρων του φυσικοχημικού υπομοντέλου

Παράμετρος	Συμβολισμός	Τιμή
Ρυθμός διάσπασης BOD	K_1	0.30 d ⁻¹
Ρυθμός καθίζησης BOD	K_3	0.15 d ⁻¹
Ρυθμός νιτροποίησης	K_N	0.20 d ⁻¹
Ρυθμός απονιτροποίησης	K_{DEN}	0.05 d ⁻¹
Ρυθμός επαναερισμού	K_2	1.30 d ⁻¹
Συντελεστής κορεσμού O ₂	K_o	0.50 mg/L

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι το φυσικοχημικό υπομοντέλο επιτυγχάνει πολύ καλό βαθμό απόδοσης για τις τιμές που επιλέχθηκαν για κάθε παράμετρο του. Μεγαλύτερη απόκλιση συγκριτικά με τις μετρημένες συγκεντρώσεις εμφανίζονται για το αμμωνιακό άζωτο, το οποίο παρουσιάζει μια τάση υποτίμησης ίση με 33.5%. Ωστόσο, οι αποκλίσεις αυτές δικαιολογούνται καθώς τα αποτελέσματα του μοντέλου εξαρτώνται από υποθέσεις που έχουν γίνει σε αρκετές παραμέτρους ελλείψει ακριβέστερων στοιχείων, όπως για παράδειγμα στα φορτία στην έξοδο της ΕΕΛ, στα εξωτερικά φορτία (διάχυτες πιέσεις, πυθμενικές αποθέσεις), στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διατομής (επιφάνεια διατομής, βάθος) κ.α.

5.4.2.2 Επαλήθευση

Μετά τη βαθμονόμηση του φυσικοχημικού υπομοντέλου για το μήνα Ιούνιο και την επιλογή των τιμών των παραμέτρων του μοντέλου ακολουθεί η επαλήθευσή του για τις άλλες δυο περιόδους διαθέσιμων μετρήσεων, το Μάρτιο και το Νοέμβριο.

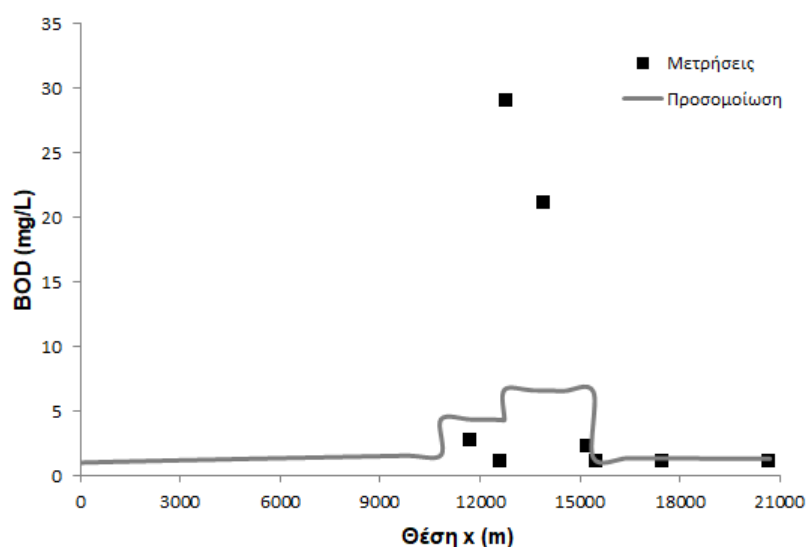
Στον Πίνακα 5.9 παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου για την προσομοίωση που έγινε για το μήνα Μάρτιο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για κάθε υδάτινο σώμα επιλέχθηκε επιφανειακή απορροή που αντιστοιχεί στο 50% της αθροιστικής καμπύλης της παροχής.

Πίνακας 5.9: Δεδομένα εισόδου υπομοντέλου TWQM για το μήνα Μάρτιο

Θερμοκρασία T (°C)		15			
Εξωτερικά Φορτία Πυθμενικών Αποθέσεων (gr/m³.d)					
(Σταθερά σε όλο το μήκος των ΥΣ)					
BOD		0.15			
NH		0.05			
S_b		0.02			
Δεδομένα εισόδου για κάθε ΥΣ					
		Τάφρος Λαμίας 2	Ξηριάς	Τάφρος Λαμίας 1	Σπερχειός
Παροχή ποταμού Q (m³/s)		0.5	1.0	-	10.0
Διατομή A (m²)		2.5	2.5	5.0	40.0
Βάθος H (m)		0.5	0.5	0.9	1.5
Αρχικές Συγκεντρώσεις (mg/L)	BOD	1.0	5.0	-	0.5
	NH	0.5	0.5	-	0.2
	NO	0.5	0.5	-	2.3
	DO	8.0	8.0	-	8.31
Σημειακές Πιέσεις	Θέση x (m)	-	0	12730	-
	Παροχή Q (m ³ /d)	-	10	16497	-
	BOD (mg/L)	-	1568	25	-
	NH (mg/L)	-	49	7	-
	NO (mg/L)	-	21	13	-
	DO (mg/L)	-	0	2.5	-
Διάχυτες Πιέσεις	BOD (kg/d)	39.11	116.45	20.33	41.87
	NH (kg/d)	4.86	8.68	1.99	5.49
	NO (kg/d)	13.62	13.73	5.09	14.62

Στα Σχήματα 5.18-5.21 παρουσιάζονται οι κατανομές των συγκεντρώσεων των φυσικοχημικών παραμέτρων για το μήνα Μάρτιο.

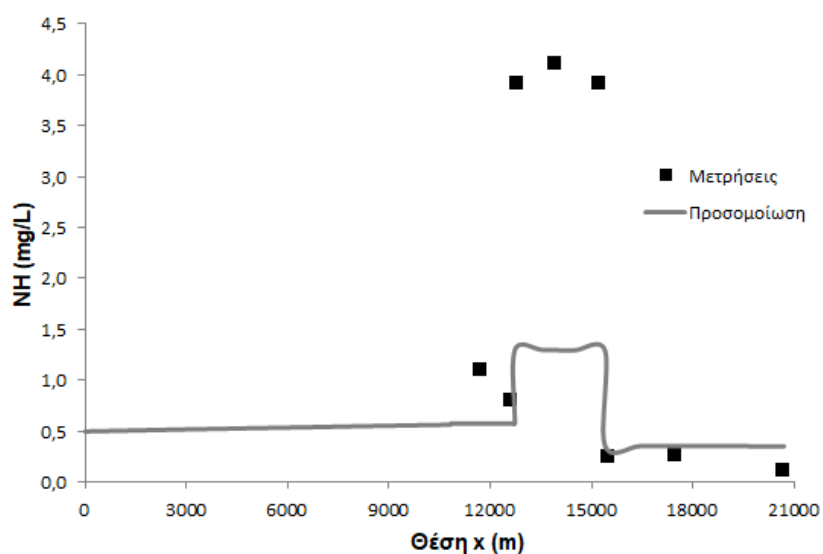
Από το Σχήμα 5.18 παρατηρούμε ότι οι υπολογισμένες συγκεντρώσεις του BOD παρουσιάζουν αποκλίσεις από τις μετρημένες τιμές, ιδιαίτερα κατάντη της διάθεσης των λυμάτων έως και την συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό (τμήμα 3). Η συγκέντρωση του BOD μετά το σημείο διάθεσης των λυμάτων είναι της τάξης των 30 mg/L. Λαμβάνοντας υπόψη ότι πρόκειται για επεξεργασμένα λύματα και ότι η προσομοίωση αναφέρεται σε υγρή περίοδο με υψηλές επιφανειακές απορροές, το μοντέλο δεν μπορεί να προβλέψει τόσο υψηλές τιμές BOD. Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις πιθανότατα οφείλονται σε υψηλότερα οργανικά φορτία στην έξοδο της ΕΕΛ από αυτά που έχουν ληφθεί υπόψη στην προσομοίωση. Επιπλέον, οι υψηλές μετρημένες συγκεντρώσεις ίσως να οφείλονται σε αυξημένες διάχυτες πιέσεις ή τοπικές πυθμενικές αποθέσεις την περίοδο των μετρήσεων, για τις οποίες δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία. Ο συντελεστής NSE ισούται με 0.34, ενώ το ποσοστό PBIAS είναι ίσο με 44.9%. Επομένως, ο βαθμός απόδοσης της μαθηματικής προσομοίωσης κρίνεται μη ικανοποιητικός ως προς την σύγκλιση των υπολογισμένων στις μετρημένες τιμές.



Σχήμα 5.18: Κατανομή της συγκέντρωσης του BOD (Μάρτιος)

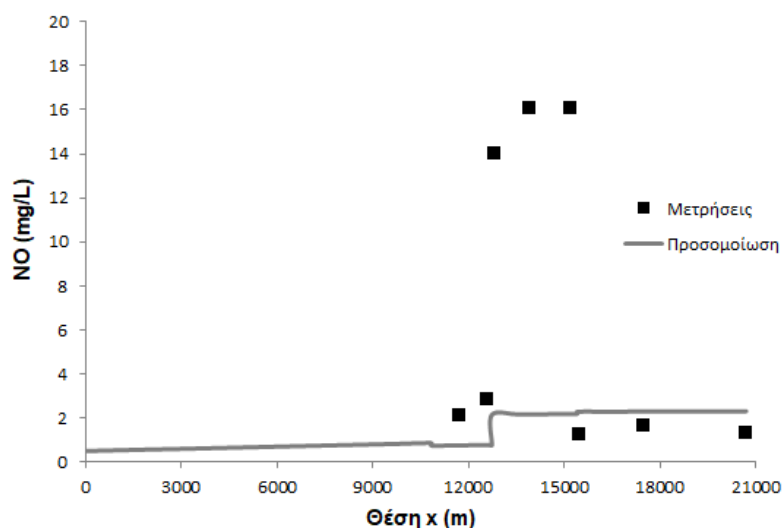
Όπως και στην περίπτωση του BOD, οι υπολογισμένες συγκεντρώσεις του NH δεν συγκλίνουν ικανοποιητικά στις μετρημένες τιμές (Σχήμα 5.19). Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις εμφανίζονται κατάντη του σημείου διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων. Για τους ίδιους λόγους που περιγράφηκαν στο BOD, το μοντέλο δεν μπορεί να προβλέψει τις υψηλές μετρημένες συγκεντρώσεις. Οι στατιστικοί δείκτες

NSE και PBIAS, οι οποίοι ισούνται με 0.44 και 57.5% αντίστοιχα, επιβεβαιώνουν τη μη ικανοποιητική σύγκλιση των υπολογισμένων με τις μετρημένες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 5.19: Κατανομή της συγκέντρωσης του NH (Μάρτιος)

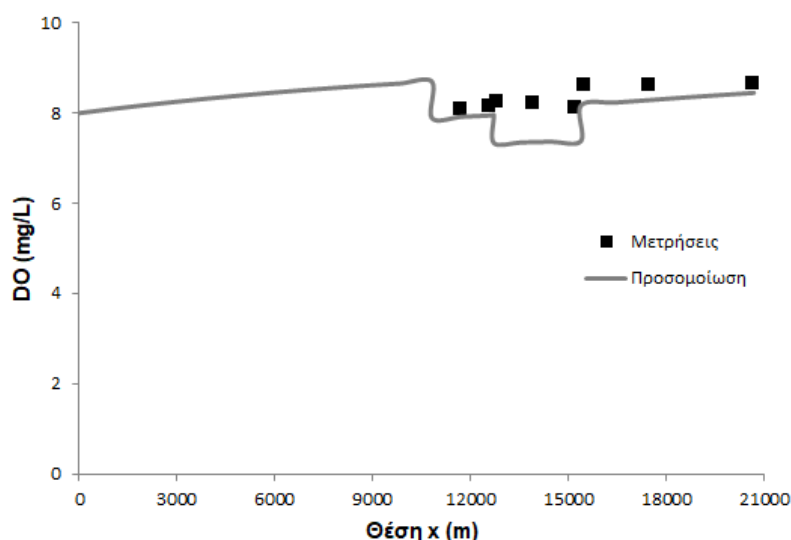
Από το Σχήμα 5.20 παρατηρούμε ότι το μοντέλο προβλέπει αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις για το NO από τις μετρημένες τιμές, ειδικότερα στο τμήμα κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων. Ο βαθμός απόδοσης του μοντέλου όσον αφορά την εκτίμηση της συγκέντρωσης του NO είναι χαμηλότερος από τους αντίστοιχους βαθμούς των BOD και NH, καθώς ο συντελεστής NSE είναι ίσος με 0.08 και το ποσοστό τάσης PBIAS ισούται με 72.9%



Σχήμα 5.20: Κατανομή της συγκέντρωσης του NO (Μάρτιος)

Αντίθετα με τα υπόλοιπα φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για το DO συγκλίνουν αρκετά ικανοποιητικά στις μετρημένες

συγκεντρώσεις (Σχήμα 5.21). Ο συντελεστής NSE είναι ίσος με 0.99, ενώ το ποσοστό PBIAS ισούται με 5.7%, δείχνοντας μια μικρή τάση υποτίμησης.



Σχήμα 5.21: Κατανομή της συγκέντρωσης του DO (Μάρτιος)

Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου για την εφαρμογή του μήνα Νοεμβρίου. Επειδή η περίοδος που έγιναν οι μετρήσεις ήταν ξηρή, επιλέχθηκαν οι επιφανειακές απορροές των υδάτινων σωμάτων που αντιστοιχούν στο 30% της εκάστοτε αθροιστικής καμπύλης παροχής.

Πίνακας 5.10: Δεδομένα εισόδου υπομοντέλου TWQM για το μήνα Νοέμβριο

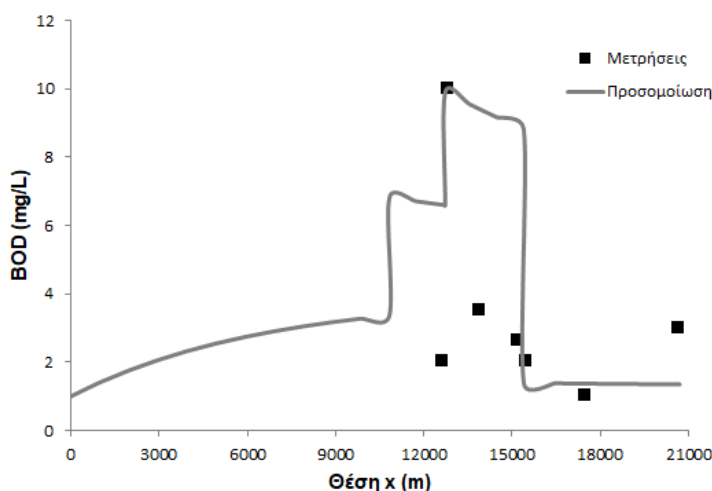
Θερμοκρασία T (°C)	13			
Εξωτερικά Φορτία Πυθμενικών Αποθέσεων (gr/m³.d)				
(Σταθερά σε όλο το μήκος των ΥΣ)				
BOD	0.15			
NH	0.05			
S_b	0.02			
Δεδομένα εισόδου για κάθε ΥΣ				
	Τάφος Λαμίας 2	Ξηριάς	Τάφος Λαμίας 1	Σπερχειός
Παροχή ποταμού Q (m³/s)	0.07	0.1	-	3.0
Διατομή A (m²)	2.5	2.5	2.5 (ανάντη ΕΕΛ) 5.0 (κατάντη ΕΕΛ)	20.0
Βάθος H (m)	0.5	0.5	0.5 (ανάντη ΕΕΛ) 0.9 (κατάντη ΕΕΛ)	1.5

		Τάφρος Λαμίας 2	Ξηριάς	Τάφρος Λαμίας 1	Σπερχειός
Αρχικές Συγκεντρώσεις	(mg/L)				
	BOD	1.0	5.0	-	0.5
	NH	0.5	0.5	-	0.08
	NO	0.5	0.5	-	2.1
	DO	8.0	8.0	-	9.65
Σημειακές Πιέσεις	Θέση x (m)	-	0	12730	-
	Παροχή Q (m ³ /d)	-	10	15738	-
	BOD (mg/L)	-	1568	12	-
	NH (mg/L)	-	49	4	-
	NO (mg/L)	-	21	8	-
	DO (mg/L)	-	0	2.5	-
Διάχυτες Πιέσεις	BOD (kg/d)	39.11	116.45	20.33	41.87
	NH (kg/d)	4.97	8.78	2.03	5.61
	NO (kg/d)	14.05	14.11	5.25	15.09

Στα Σχήματα 5.22-5.25 παρουσιάζονται οι κατανομές των συγκεντρώσεων των φυσικοχημικών παραμέτρων του μοντέλου για το μήνα Νοέμβριο.

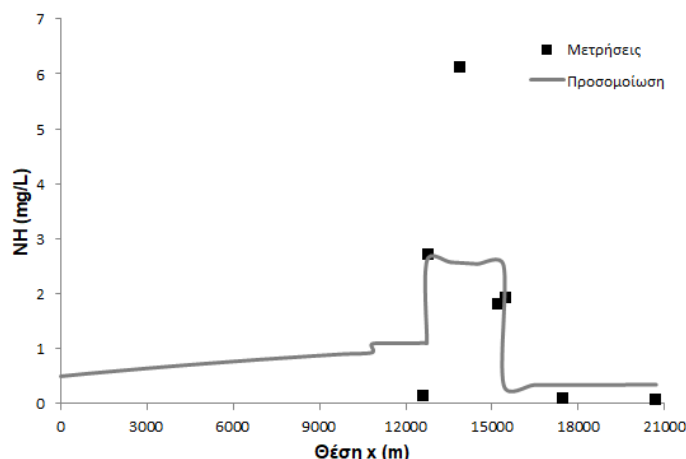
Από το Σχήμα 5.22 παρατηρούμε ότι εμφανίζονται αποκλίσεις μεταξύ των υπολογισμένων και μετρημένων συγκεντρώσεων. Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο υπερεκτιμά την συγκέντρωση του BOD κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων (τμήμα 3). Επιπλέον, κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων το οργανικό φορτίο φαίνεται να καταναλώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό βάσει των διαθέσιμων μετρήσεων, καθώς παρουσιάζεται μια μείωση της τάξης του 80% σε απόσταση περίπου 3 km. Αν λάβουμε υπόψη τη χαμηλή θερμοκρασία που επικρατεί, το μοντέλο δεν δύναται να προβλέψει τόσο υψηλό ρυθμό διάσπασης του BOD. Τέλος, στις εκβολές του Σπερχειού παρατηρείται αύξηση στην συγκέντρωση του BOD. Για να προβλεφθεί από την προσομοίωση μια τέτοια αύξηση χρειάζεται μια σημαντική πίεση οργανικού φορτίου, καθώς η επιφανειακή απορροή του Σπερχειού είναι υψηλή. Γενικότερα, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δεν ταιριάζουν

ικανοποιητικά στις μετρημένες συγκεντρώσεις, το οποίο αποδεικνύεται και από τις τιμές των στατιστικών δεικτών NSE και PBIAS, οι οποίοι ισούνται με 0.26 και -59.7%.



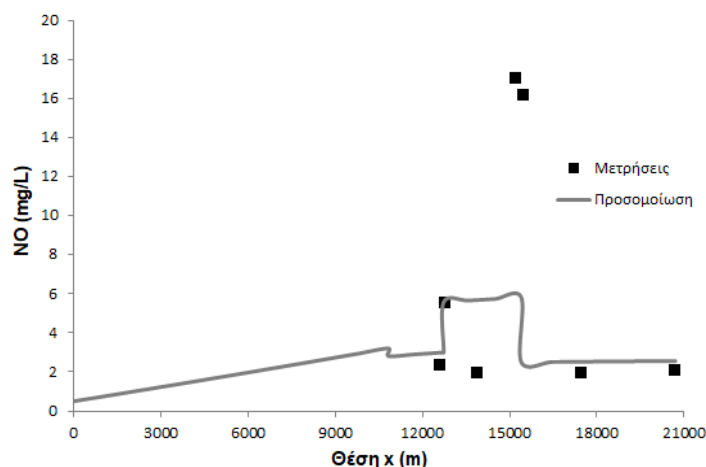
Σχήμα 5.22: Κατανομή της συγκέντρωσης του BOD (Νοέμβριος)

Στην περίπτωση του NH τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ταιριάζουν λίγο πιο ικανοποιητικά στις μετρημένες συγκεντρώσεις (Σχήμα 5.23). Ο συντελεστής NSE υπολογίζεται ίσως με 0.6 και το ποσοστό PBIAS ίσο με 23%. Οι δυο θέσεις που παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες αποκλίσεις είναι κατάντη της διάθεσης των λυμάτων (θέση ΤΛ4) και ακριβώς μετά την συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό (θέση Σ4). Στην πρώτη περίπτωση παρατηρείται σημαντική αύξηση στη μετρημένη συγκέντρωση του NH (διπλασιασμός της συγκέντρωσης σε απόσταση περίπου 1 km), η οποία ίσως να οφείλεται σε μεγαλύτερα ρυπαντικά φορτία στην έξοδο της ΕΕΛ ή σε αυξημένες διάχυτες πιέσεις και τοπικές πυθμενικές αποθέσεις. Στη θέση Σ4 η συγκέντρωση του NH μετρήθηκε σχεδόν ίδια με την συγκέντρωση στην Τάφρο πριν την συμβολή. Με τα διαθέσιμα δεδομένα κάτι τέτοιο δεν μπορεί να συμβεί, καθώς η συγκέντρωση μετά την συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό εξαρτάται κυρίως από το υπάρχον ρυπαντικό φορτίο του Σπερχειού λόγω της υψηλής παροχής του, το οποίο είναι σχεδόν μηδενικό βάσει της διαθέσιμης μέτρησης. Επομένως, και στις δυο περιπτώσεις το μοντέλο δεν μπορεί να προβλέψει ικανοποιητικά τις μετρημένες συγκεντρώσεις.



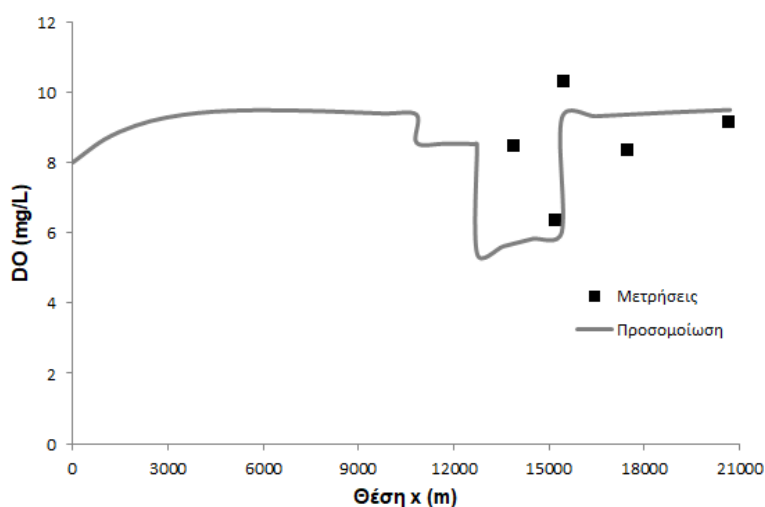
Σχήμα 5.23: Κατανομή της συγκέντρωσης του NH (Νοέμβριος)

Στο Σχήμα 5.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για το NO και αντιπαρατίθενται με τις μετρημένες συγκεντρώσεις. Παρατηρούμε ότι και έδω παρουσιάζονται αποκλίσεις στις θέσεις ΤΛ4, ΤΛ5 και Σ4. Στη θέση ΤΛ4 η συγκέντρωση του NO έχει υποτριπλασιαστεί συγκριτικά με την συγκέντρωση μετά τη διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων. Η μείωση αυτή δεν μπορεί να προβλεφθεί από το μοντέλο. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του NO σχεδόν εννιαπλασιάζεται σε απόσταση μικρότερη του 1 km, με την αύξηση αυτή να οφείλεται σε εξωτερικά φορτία για τα οποία δεν υπάρχουν στοιχεία. Μετά την συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό η συγκέντρωση του NO φαίνεται να παραμένει σχεδόν σταθερή βάσει των μετρήσεων, κάτι που δεν μπορεί να προβλεφθεί από το μοντέλο για το λόγο που εξηγήθηκε και στην περίπτωση του NH. Ο συντελεστής NSE ισούται με 0.42 και το ποσοστό τάσης PBIAS με -42.1%. Επομένως, η μη ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ των υπολογισμένων και μετρημένων συγκεντρώσεων επιβεβαιώνεται και από τους στατιστικούς δείκτες.



Σχήμα 5.24: Κατανομή της συγκέντρωσης του NO (Νοέμβριος)

Στο Σχήμα 5.25 παρουσιάζεται η κατανομή της συγκέντρωσης του DO κατά μήκος του ποταμού. Παρατηρούμε ότι η κυριότερη απόκλιση μεταξύ υπολογισμένων και μετρημένων συγκεντρώσεων εμφανίζεται στη θέση ΤΛ4, όπου η υπολογισμένη συγκέντρωση είναι κατά 25% περίπου μικρότερη. Η μείωση αυτή οφείλεται στη διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων, στα οποία τα επίπεδα του DO είναι χαμηλά, και κατ' επέκταση μειώνονται και τα επίπεδα του DO στον υδάτινο αποδέκτη. Παρά την απόκλιση αυτή, η σύγκλιση των υπολογισμένων συγκεντρώσεων στις μετρημένες τιμές είναι αρκετά ικανοποιητική, με τους στατιστικούς δείκτες NSE και PBIAS να το επιβεβαιώνουν (0.94 και 6.5% αντίστοιχα).



Σχήμα 5.25: Κατανομή της συγκέντρωσης του DO (Νοέμβριος)

Συμπερασματικά, από την επαλήθευση του μοντέλου για τους μήνες Μάρτιο και Νοέμβριο ο βαθμός απόδοσης του μοντέλου ήταν αρκετά υψηλός στην εκτίμηση του DO στο υδάτινο σώμα, αλλά μη ικανοποιητικός για τις υπόλοιπες φυσικοχημικές παραμέτρους. Οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν μεταξύ των μετρημένων και υπολογισμένων τιμών οφείλονται κατά κύριο λόγο στα ρυπαντικά φορτία της εξόδου της ΕΕΛ, τα οποία πιθανόν να διαφέρουν από τα διαθέσιμα μετρημένα στοιχεία. Επιπλέον, οι παρατηρούμενες αποκλίσεις μπορεί να οφείλονται σε εξωτερικά φορτία ή αυξημένες τοπικές πυθμενικές αποθέσεις, για τα οποία δεν υπήρχαν διαθέσιμα στοιχεία ώστε να ληφθούν υπόψη στην προσομοίωση. Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δείχνουν ότι το υπομοντέλο TWQM μπορεί να προβλέψει την τάξη μεγέθους της συγκέντρωσης των φυσικοχημικών παραμέτρων κατά μήκος των υδάτινων σωμάτων, μάλιστα σε κάποιες θέσεις επιτυγχάνεται με αρκετά υψηλή ακρίβεια.

5.4.3 Υπομοντέλο ECQM

5.4.3.1 Δεδομένα Εισόδου

Εν αντιθέσει με τις φυσικοχημικές παραμέτρους του μοντέλου για τις οποίες οι διαθέσιμες μετρήσεις αναφέρονταν σε τρεις διαφορετικούς μήνες του έτους, για τους εξεταζόμενους αναδυόμενους ρύπους προτεραιότητας οι διαθέσιμες μετρήσεις περιορίζονται μόνο στο μήνα Ιούνιο. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η βαθμονόμηση του μοντέλου να γίνει για κάποιες από τις εξεταζόμενες ενώσεις και οι υπόλοιπες να χρησιμοποιηθούν για την επαλήθευση του μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία της βαθμονόμησης εφαρμόστηκε για τις ενώσεις NP, NP1EO και NP2EO, ενώ με τις υπόλοιπες έξι ενώσεις αξιολογήθηκαν οι τιμές των παραμέτρων που επιλέχθηκαν.

Οι ρυθμοί βιοδιάσπασης και φωτοδιάσπασης κάθε ένωσης δεν εισέρχονται στη διαδικασία βαθμονόμησης, καθώς οι τιμές τους έχουν εκτιμηθεί από τους Koumaki *et al.* (2015, 2017, 2018). Όσον αφορά τους ρυθμούς φωτοδιάσπασης, οι οποίοι έχουν εκτιμηθεί σε ωριαίο επίπεδο, ανάγονται σε ημερήσιο επίπεδο βάσει των ωρών ηλιοφάνειας στην εξεταζόμενη περιοχή. Συνεπώς, μετά από μια διαδικασία δοκιμών ρυθμίζονται οι ρυθμοί μετασχηματισμού $K_{tr,NP1EO}$ και $K_{tr,NP2EO}$, καθώς και οι συντελεστές K_w και K_A , ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ των μετρημένων συγκεντρώσεων και των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου του υπομοντέλου ECQM. Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα δεδομένα για τα υδάτινα σώματα, όπως η παροχή, η διατομή και το βάθος, δεν παρουσιάζονται στον πίνακα αυτό, καθώς έχουν παρουσιαστεί κατά τη βαθμονόμηση του υπομοντέλου TWQM στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.11: Δεδομένα εισόδου υπομοντέλου ECQM

Θερμοκρασία T (°C)	20
Μέση προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία I_0 (cal/cm ² d)	500
Κρίσιμη τιμή ηλιακής ακτινοβολίας I_s (cal/cm ² d)	300
Φωτοπερίοδος (F)	0.718
Συγκέντρωση Χλωροφύλλης A (Τάφος Λαμίας) (μg/L)	20
Συγκέντρωση Χλωροφύλλης A (Σπερχειός) (μg/L)	5

Ποσοστό οργανικού άνθρακα στο ίζημα f_{oc} (%)		0.5		
Παράμετροι Διεργασιών				
		$\log K_{ow}$	Ρυθμός Βιοδιάσπασης K_{biod} (d^{-1})	Ρυθμός Φωτοδιάσπασης K_{ph} (d^{-1})
NSAIDs	NPX	3.18	0.088	1.4
	IBU	3.91	0.126	-
	KTP	3.12	0.055	14.7
	DCF	4.51	0.028	11.9
EDCs	NP	4.50	0.067	0.6
	NP1EO	4.17	0.081	-
	NP2EO	4.21	0.076	-
	BPA	3.32	0.103	-
	TCS	4.76	0.064	6.3

Συγκεντρώσεις αναδυόμενων ρύπων (ng/L)

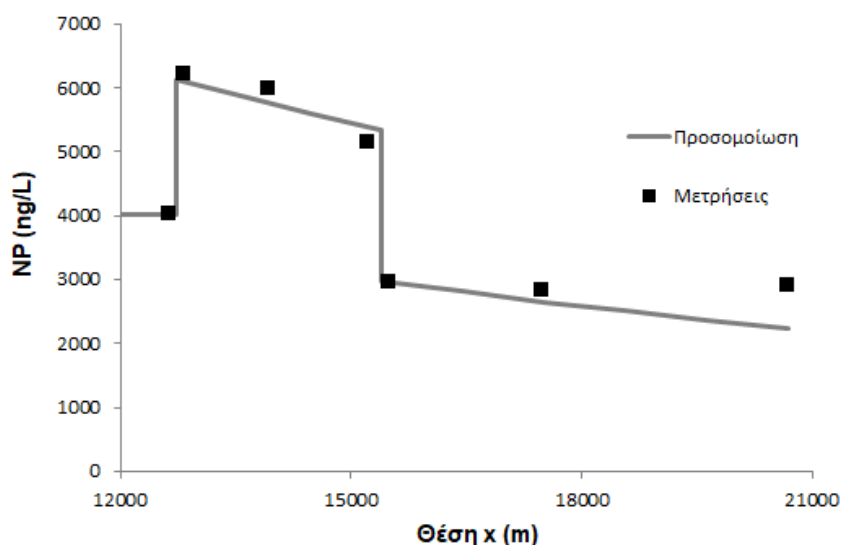
		Τάφος Λαμίας (Αρχικές Συγκεντρώσεις)	Επεξεργασμένα Λύματα	Σπερχειός (Πριν την συμβολή της ΤΛ)
NSAIDs	NPX	128	200	53
	IBU	124	250	54
	KTP	73	200	1
	DCF	105	470	1
EDCs	NP	4024	8000	2471
	NP1EO	412	1000	512
EDCs	NP2EO	256	800	61
	BPA	108	200	28
	TCS	68	200	44

5.4.3.2 Βαθμονόμηση

Στα Σχήματα 5.26-5.28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για NP και NPEOs κατά μήκος του ποταμού μετά τη διαδικασία της βαθμονόμησης του μοντέλου.

Στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζεται η κατανομή της συγκέντρωσης του NP κατά μήκος του ποταμού. Από την παράθεση και των πειραματικών δεδομένων παρατηρούμε ότι

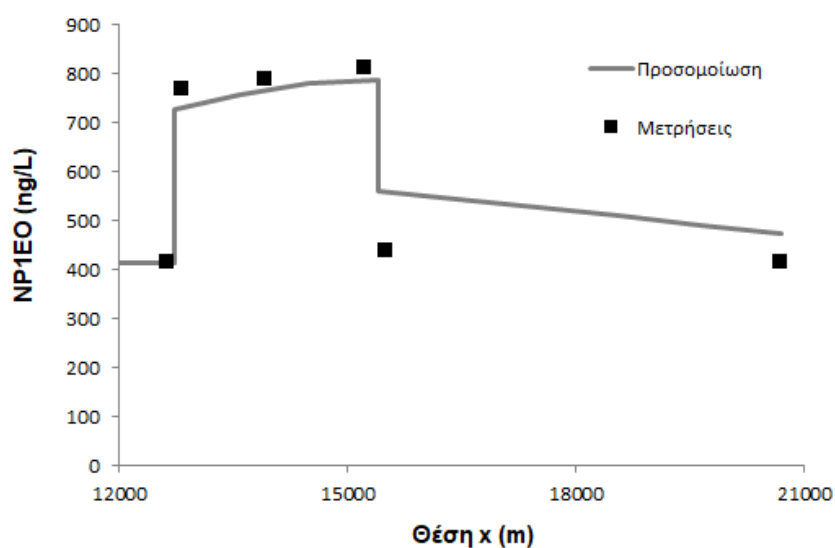
τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκλίνουν αρκετά ικανοποιητικά στις μετρημένες συγκεντρώσεις. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τους στατιστικούς δείκτες NSE και PBIAS, οι οποίοι ισούνται με 0.96 και 2.5% αντίστοιχα. Από την εφαρμογή της βαθμονόμησης στην ένωση NP εκτιμώνται οι παράμετροι που σχετίζονται με τη διεργασία της φωτοδιάσπασης (K_w και K_A), καθώς τα NPEOs δεν είναι ευαίσθητα στην ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον, από την ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε, παρατηρήθηκε ότι για την τύχη του NP δεν είναι κρίσιμες οι διεργασίες του μετασχηματισμού. Επομένως, οι ρυθμοί μετασχηματισμού K_{tr} εκτιμώνται βάσει των αποτελεσμάτων των NPEOs.



Σχήμα 5.26: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP κατά μήκος του ποταμού

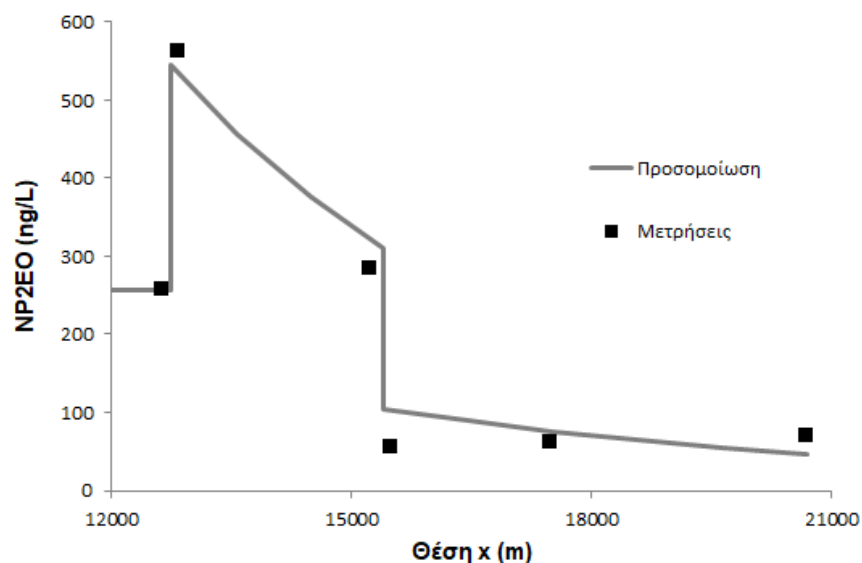
Από το Σχήμα 5.27 παρατηρούμε ότι επιτυγχάνεται αρκετά ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και των μετρημένων συγκεντρώσεων για την ένωση NP1EO. Πιο συγκεκριμένα, στο τμήμα της Τάφρου Λαμίας 1 (από το σημείο διάθεσης των λυμάτων έως και την συμβολή της στον Σπερχειό ποταμό) τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σχεδόν ταυτίζονται με τα εργαστηριακά δεδομένα. Στο τμήμα αυτό παρατηρείται μια μικρή αύξηση στην συγκέντρωση της ουσίας, η οποία οφείλεται στη δημιουργία NP1EO από το μετασχηματισμό των μακρύτερης αλυσίδας NPEOs. Βάσει των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης συμπεραίνουμε ότι η διεργασία του μετασχηματισμού προσομοιώνεται αρκετά ικανοποιητικά για τον ρυθμό που έχουμε επιλέξει. Μετά την συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό παρατηρείται μια απόκλιση περίπου 22% μεταξύ της μετρημένης συγκέντρωσης και του αποτελέσματος της προσομοίωσης, η οποία μειώνεται στο 13% στη θέση που εκβάλλει ο Σπερχειός στο Μαλιακό κόλπο. Γενικότερα, τα αποτελέσματα της

προσομοίωσης κρίνονται ικανοποιητικά, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τους στατιστικούς δείκτες NSE και PBIAS οι οποίοι εκτιμήθηκαν ίσοι με 0.89 και -2.6%.



Σχήμα 5.27: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP1EO κατά μήκος του ποταμού

Τελευταία ένωση που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση του υπομοντέλου ECQM είναι το NP2EO. Στο Σχήμα 5.28 παρουσιάζεται η κατανομή της συγκέντρωσης του NP2EO κατά μήκος του ποταμού και αντιπαραβάλλεται με τις μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί για την ένωση αυτή. Η σύγκλιση μεταξύ μετρημένων και υπολογισμένων συγκεντρώσεων είναι αρκετά ικανοποιητική, το οποίο αποδεικνύεται και από τους στατιστικούς δείκτες, με τον συντελεστή NSE να ισούται με 0.98 και το ποσοστό PBIAS με -4.3%. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι η καθοδική τάση που εμφανίζει η συγκέντρωση του NP2EO καθ' όλο το μήκος του ποταμού. Η μείωση στην συγκέντρωση οφείλεται στις διεργασίες προσρόφησης, βιοδιάσπασης και μετασχηματισμού της ένωσης σε NP1EO, σύμφωνα με τις εξισώσεις που έχουν καταστρωθεί στο μοντέλο. Αντίθετα, στις μετρημένες συγκεντρώσεις στο τμήμα του Σπερχειού παρατηρείται μια μικρή ανοδική τάση. Η αύξηση στην συγκέντρωση μπορεί να οφείλεται είτε σε εξωτερικά φορτία που δέχεται ο αποδέκτης είτε στο μετασχηματισμό μακρύτερης αλυσίδας NPEOs σε NP2EO, τα οποία δεν μπορούν να προβλεφθούν από το μοντέλο.



Σχήμα 5.28: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP2EO κατά μήκος του ποταμού

Συμπερασματικά, για τη βαθμονόμηση του υπομοντέλου ECQM χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις NP, NP1EO και NP2EO και επιλέχθηκαν οι τιμές των παραμέτρων K_W , K_A και K_{tr} , οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12. Για τις τιμές που επιλέχθηκαν επιτεύχθηκε αρκετά ικανοποιητική σύγκλιση των υπολογισμένων στις μετρημένες συγκεντρώσεις. Ο συντελεστής NSE εκτιμήθηκε ίσος με 0.96, 0.89 και 0.98 και το ποσοστό PBIAS ίσο με 2.5%, -2.6% και -4.3% για τις ενώσεις NP, NP1EO και NP2EO αντίστοιχα.

Πίνακας 5.12 : Επιλεγμένες τιμές παραμέτρων του υπομοντέλου ECQM

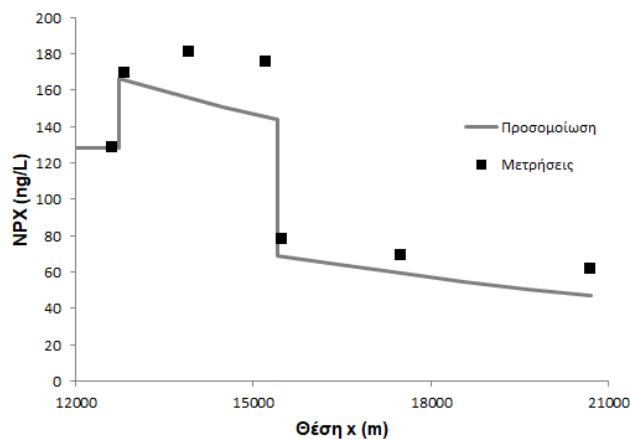
Παράμετρος	Συμβολισμός	Τιμή
Συντελεστής απόσβεσης ακτινοβολίας λόγω φυσικής θολότητας (Τάφος Λαμίας)	$K_{W,TA}$	0.30 m^{-1}
Συντελεστής απόσβεσης ακτινοβολίας λόγω φυσικής θολότητας (Σπερχειός)	$K_{W,\Sigma\pi.}$	0.10 m^{-1}
Συντελεστής απόσβεσης ακτινοβολίας λόγω παρουσίας αλγών	K_A	$0.60 \text{ m}^2/\text{mg}$
Ρυθμός μετασχηματισμού NP2EO	$K_{tr,NP2EO}$	1.00 d^{-1}
Ρυθμός μετασχηματισμού NP1EO	$K_{tr,NP1EO}$	0.20 d^{-1}

5.4.3.3 Επαλήθευση

Μετά τη διαδικασία της βαθμονόμησης και την επιλογή των τιμών των παραμέτρων του μοντέλου ακολουθεί η επαλήθευση του μοντέλου. Διερευνάται η αποδοτικότητα του μοντέλου στην προσομοίωση της τύχης των υπόλοιπων ενώσεων κατά μήκος του ποταμού.

Στα Σχήματα 5.29-5.34 παρουσιάζονται οι κατανομές των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ενώσεων και αντιπαραθέτονται με τις διαθέσιμες μετρημένες συγκεντρώσεις.

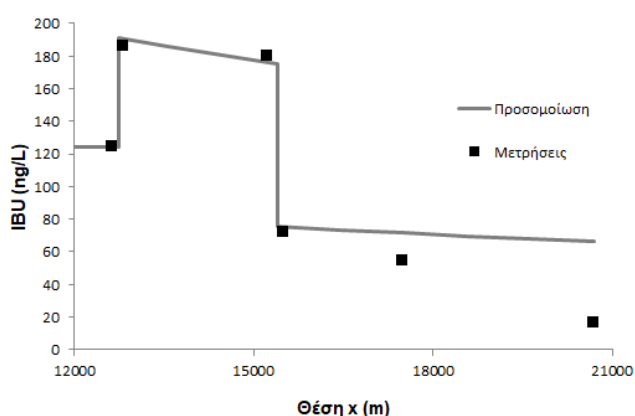
Από το Σχήμα 5.29 παρατηρούμε ότι το μοντέλο παρουσιάζει μια τάση υποτίμησης της συγκέντρωσης του NPX. Η υποτίμηση αυτή εμφανίζεται κυρίως στο τμήμα της Τάφρου, όπου στη θέση ΤΛ5 η υπολογισμένη συγκέντρωση είναι περίπου 18% μικρότερη από τη μετρημένη τιμή. Στο τμήμα του Σπερχειού οι αποκλίσεις μεταξύ υπολογισμένων και μετρημένων τιμών είναι μικρότερες. Επιπλέον, στο τμήμα της Τάφρου παρατηρείται μια μικρή συνεχής αύξηση στην συγκέντρωση του NPX κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων. Η αύξηση αυτή πιθανότατα οφείλεται σε διάχυτα φορτία που δέχεται ο αποδέκτης στο τμήμα αυτό, το οποίο δεν μπορεί να προβλεφθεί από το μοντέλο ελλείψει στοιχείων για άλλες πηγές ρύπανσης εκτός των επεξεργασμένων λυμάτων. Καταληκτικά, ο βαθμός απόδοσης της προσομοίωσης ως προς το NPX κρίνεται ως αρκετά καλός, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τους στατιστικούς δείκτες NSE και PBIAS οι οποίοι είναι ίσοι με 0.89 και 10.4%.



Σχήμα 5.29: Κατανομή της συγκέντρωσης του NPX κατά μήκος του ποταμού

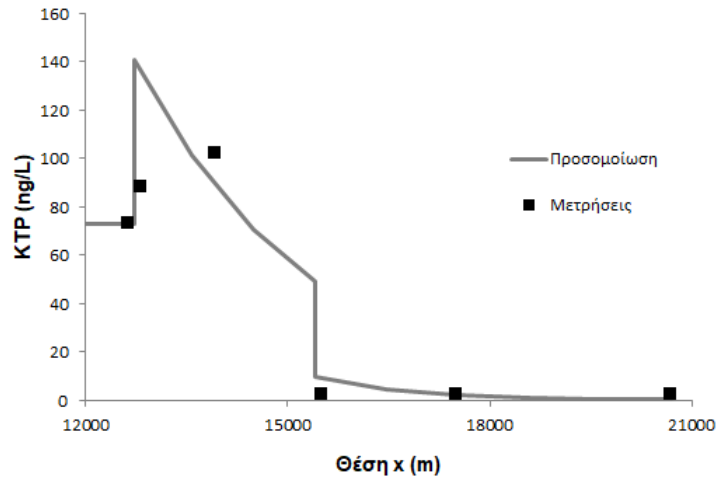
Από το Σχήμα 5.30, όπου παρουσιάζεται η κατανομή της συγκέντρωσης του IBU, παρατηρούμε ότι στο τμήμα του Σπερχειού ποταμού τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν υψηλότερο ρυθμό απομάκρυνσης συγκριτικά με αυτόν που

λαμβάνεται υπόψη στην προσομοίωση. Σύμφωνα με τις εξισώσεις που έχουν καταστρωθεί στο μοντέλο, η διεργασία της βιοδιάσπασης αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης του IBU από το υδάτινο σώμα, καθώς πρόκειται για μια φωτοσταθερή ουσία με μικρή ικανότητα προσρόφησης στο ίζημα. Επομένως, από την σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τις μετρημένες συγκεντρώσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι πιθανόν ο ρυθμός βιοδιάσπασης K_{biol} να έχει υποτιμηθεί. Γενικότερα, η σύγκλιση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης στις μετρημένες τιμές κρίνεται ικανοποιητική με τον συντελεστή NSE να είναι ίσος με 0.89 και το ποσοστό τάσης PBIAS ίσο με -11.2%.



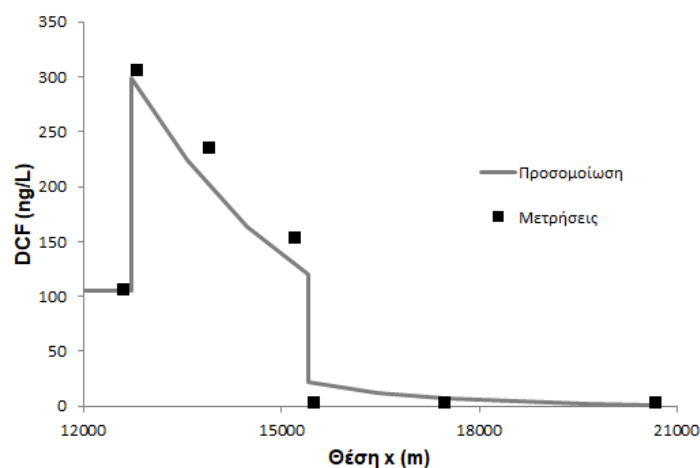
Σχήμα 5.30: Κατανομή της συγκέντρωσης του IBU κατά μήκος του ποταμού

Στο Σχήμα 5.31 παρουσιάζεται η κατανομή της ένωσης KTP κατά μήκος του προσομοιούμενου ποταμού. Παρατηρούμε ότι στην Τάφρο Λαμίας επιτυγχάνεται μια πολύ απότομη μείωση στην συγκέντρωση της ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, σε μια απόσταση περίπου 3.5 km, η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται κατά 65%. Η απομάκρυνση αυτή οφείλεται στη διεργασία της φωτοδιάσπασης, καθώς πρόκειται για την ένωση με τον υψηλότερο ρυθμό φωτοδιάσπασης μεταξύ των εξεταζόμενων ενώσεων (Πίνακας 5.11). Στο τμήμα του Σπερχειού το KTP παρουσιάζει σχεδόν μηδενικές συγκεντρώσεις. Όσον αφορά την σύγκλιση μεταξύ των υπολογισμένων και των μετρημένων συγκεντρώσεων, παρουσιάζονται κάποιες αποκλίσεις αλλά κρίνεται ικανοποιητική, με τους στατιστικούς δείκτες NSE και PBIAS να λαμβάνουν τις τιμές 0.75 και -21.6% αντίστοιχα.



Σχήμα 5.31: Κατανομή της συγκέντρωσης του KTP κατά μήκος του ποταμού

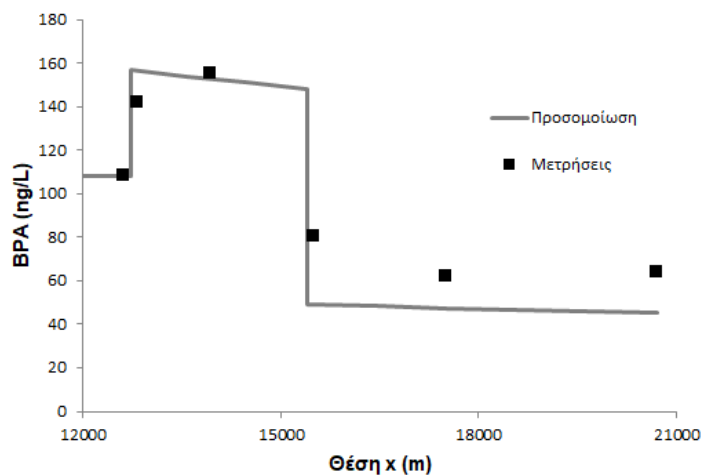
Όπως και στην περίπτωση του KTP, η συγκέντρωση του DCF εμφανίζει σημαντική μείωση στο τμήμα κατόντη της διάθεσης των λυμάτων (Σχήμα 5.32). Πρόκειται για μια αρκετά φωτοευαίσθητη ένωση, η οποία παρουσιάζει το δεύτερο μεγαλύτερο ρυθμό φωτοδιάσπασης μεταξύ των εξεταζόμενων ενώσεων (Πίνακας 5.11). Στο τμήμα του Σπερχειού το DCF παρουσιάζει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, από το Σχήμα 5.32 παρατηρούμε ότι επιτυγχάνεται αρκετά ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ των μετρημένων και των υπολογισμένων τιμών. Ο συντελεστής NSE είναι ίσος με 0.98 και το ποσοστό PBIAS εκτιμάται ίσο με 3.0%.



Σχήμα 5.32: Κατανομή της συγκέντρωσης του DCF κατά μήκος του ποταμού

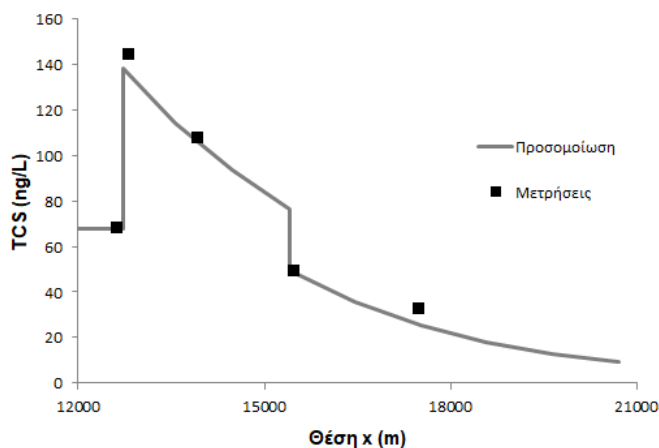
Από το Σχήμα 5.33 παρατηρούμε ότι το BPA παρουσιάζει χαμηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης κατά μήκος του ποταμού, το οποίο αναμενόταν αν λάβουμε υπόψη ότι πρόκειται για μια φωτοσταθερή ένωση. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης εμφανίζουν κάποιες αποκλίσεις από τις μετρημένες συγκεντρώσεις, αλλά η

επαλήθευση του μοντέλου κρίνεται ικανοποιητική. Ο καλός βαθμός απόδοσης επιβεβαιώνεται και από τα στατιστικά μεγέθη NSE και PBIAS, τα οποία είναι ίσα με 0.78 και 8.2% αντίστοιχα.



Σχήμα 5.33: Κατανομή της συγκέντρωσης του BPA κατά μήκος του ποταμού

Τελευταία εξεταζόμενη ένωση είναι το TCS, με την κατανομή της συγκέντρωσής του να παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.34. Το TCS είναι μια αρκετά φωτοευαίσθητη ένωση και στο γεγονός αυτό οφείλεται ο υψηλός ρυθμός απομείωσης της συγκέντρωσης κατά μήκος του ποταμού. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκλίνουν σχεδόν απόλυτα στις μετρημένες τιμές. Ο συντελεστής NSE ισούται με 0.98 και το ποσοστό PBIAS με 1.1%.



Σχήμα 5.34: Κατανομή της συγκέντρωσης του TCS κατά μήκος του ποταμού

Από όλα τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνουμε ότι ο βαθμός απόδοσης της προσομοίωσης είναι πολύ ικανοποιητικός. Ενδεικτικά, οι υπολογισμένες συγκεντρώσεις των ενώσεων DCF και TCS παρουσιάζουν σχεδόν απόλυτη σύγκλιση

στις μετρημένες τιμές. Αντίθετα, η λιγότερο ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ μετρημένων και υπολογισμένων συγκεντρώσεων παρουσιάζεται για την ένωση ΚΤΡ, για την οποία εκτιμήθηκαν ο χαμηλότερος συντελεστής NSE (0.75) και το υψηλότερο ποσοστό PBIAS (-21.6%).

5.5 Εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου

Έχοντας προσδιορίσει τον πολύ ικανοποιητικό βαθμό απόδοσης του μοντέλου στη διερεύνηση της τύχης των εξεταζόμενων ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον, επόμενο βήμα είναι η εκτίμηση των επιδράσεων στα οικοσυστήματα από την παρουσία των χημικών ενώσεων.

Μια από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου που διατρέχει ένα υδάτινο σώμα είναι μέσω του Λόγου Κινδύνου (Risk Quotient Method, RQ) (European Commission, 2003). Ο λόγος RQ δίνεται από την σχέση:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (5.4)$$

όπου MEC: μέγιστη μετρημένη συγκέντρωση της εξεταζόμενης ένωσης

PNEC: συγκέντρωση για την οποία εκτιμάται ότι η ένωση δεν προκαλεί προβλήματα τοξικότητας

Σε περιπτώσεις που ο λόγος RQ είναι μικρότερος από 1, δεν υπάρχουν ενδείξεις τοξικότητας στο σύστημα. Αντίθετα, σε περιπτώσεις που η τιμή του RQ είναι μεγαλύτερη από 1, υπάρχουν ενδείξεις τοξικολογικού κινδύνου για το υδάτινο περιβάλλον και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση της κατάστασης.

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η επίδραση των εξεταζόμενων αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας σε τρία τροφικά επίπεδα, στα άλγη, στη *Daphnia Magna* και στα ψάρια. Για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων PNEC χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα οξείας τοξικότητας (EC_{50} ή LC_{50}), τα οποία διαιρούνται με έναν συντελεστή ασφαλείας ίσο με 1000. Τελικώς, για κάθε ένωση προκύπτουν οι συγκεντρώσεις PNEC που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.13. Θα πρέπει να τονισθεί ότι για ενώσεις με περισσότερα από ένα διαθέσιμα τοξικά δεδομένα, επιλέγονται οι χαμηλότερες τιμές τους ώστε διαιρώντας με την υψηλότερη συγκέντρωση να εκτιμηθεί το δυσμενέστερο σενάριο (Thomaidi *et al.*, 2015).

Πίνακας 5.13: Τιμές PNEC κάθε ένωσης για τα τρία τροφικά επίπεδα (Πηγή: Thomaidi *et al.*, 2015)

Εξεταζόμενη ένωση	PNEC (ng/mL)		
	Άλγη	Daphnia Magna	Ψάρια
NPX	625.5	166.3	193.337
IBU	4.0	9.02	42.036
KTP	179.455	64.0	264.08
DCF	14.5	22.0	5.3
NP	0.2	0.09	0.00702
NP1EO	0.307	0.328	0.218
NP2EO	0.555	0.716	0.323
BPA	1.0	3.9	0.158
TCS	0.0014	0.39	0.26

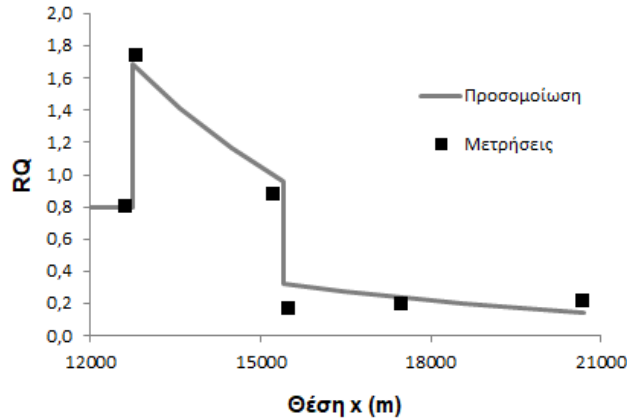
Διαιρώντας τη μέγιστη μετρημένη συγκέντρωση κάθε ένωσης με την αντίστοιχη PNEC, προκύπτει η τιμή του RQ για κάθε ένωση και για κάθε τροφικό επίπεδο. Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.14. Παρατηρούμε ότι για τα NSAIDs ο λόγος RQ δεν υπερβαίνει το 1 για κανένα τροφικό επίπεδο. Επομένως, οι φαρμακευτικές ενώσεις δεν δημιουργούν πρόβλημα τοξικότητας στο υδάτινο σώμα. Αντιθέτως, για τα EDCs ο λόγος RQ παρουσιάζει αυξημένες τιμές, συνεπώς οι επιδράσεις των ενώσεων αυτών στον αποδέκτη χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι πιο ευαίσθητα τροφικά επίπεδα στην παρουσία των EDCs είναι τα άλγη και τα ψάρια για τα οποία ο λόγος RQ υπερβαίνει το 1 για σχεδόν όλους του εξεταζόμενους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Τις υψηλότερες τιμές για το RQ παρουσιάζει το NP, ενώ το TCS παρουσιάζει μια αρκετά υψηλή τιμή στην περίπτωση των αλγών. Λιγότερο επικίνδυνο για το υδάτινο σώμα είναι το BPA, για το οποίο το RQ υπερβαίνει τη μονάδα μόνο στην περίπτωση των ψαριών.

Πίνακας 5.14: Λόγος RQ για τα τρία τροφικά επίπεδα

Ένωση	Άλγη	Daphnia Magna	Ψάρια
NPX	<1	<1	<1
IBU	<1	<1	<1
KTP	<1	<1	<1
DCF	<1	<1	<1
NP	31	69	883
NP1EO	2.6	2.5	3.7
NP2EO	1.0	<1	1.7
BPA	<1	<1	1.2
TCS	103	<1	<1

Από τον ορισμό του RQ καταλαβαίνουμε ότι πρόκειται για ένα δείκτη εκτίμησης τοξικών επιδράσεων στο υδάτινο σώμα βάσει της μέγιστης μετρημένης συγκεντρώσεως. Ωστόσο, αυτό δεν σημαίνει ότι υπάρχει κίνδυνος για τα τροφικά επίπεδα σε όλο το μήκος του ποταμού. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε τις κατανομές συγκεντρώσεων που εξάγονται από τη μαθηματική προσομοίωση και τις διαιρούμε με τις τιμές PNEC. Η διαδικασία αυτή μας επιτρέπει να εκτιμήσουμε αν η παρουσία των χημικών ενώσεων επιδρά τοξικά στα τροφικά επίπεδα σε όλο το μήκος του ποταμού ή σε μεμονωμένα τμήματά του.

Οι κατανομές του λόγου RQ όλων των ενώσεων και για όλα τα εξεταζόμενα τροφικά επίπεδα παρουσιάζονται στο Παράρτημα. Ειδικότερα, για την ένωση NP2EO εκτιμήθηκε ότι έχει τοξική επίδραση στα ψάρια μόνο στο τμήμα της Τάφρου Λαμίας κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.35, το RQ για τα ψάρια στο τμήμα της Τάφρου είναι μεγαλύτερο από 1, ενώ στο τμήμα του Σπερχειού είναι μικρότερο από 1. Επιπλέον, από το σχήμα παρατηρούμε ότι οι λόγοι RQ που εκτιμώνται για τις υπολογισμένες συγκεντρώσεις του NP2EO, είναι πολύ κοντά στους λόγους που υπολογίζονται για τις μετρημένες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 5.35: Κατανομή του RQ της ένωσης NP2EO για τα ψάρια

5.6 Ανάλυση αβεβαιότητας

5.6.1 Γενικά

Στις εφαρμογές που έχουν παρουσιαστεί μέχρι στιγμής, έχει δοθεί έμφαση στις παραμέτρους του μοντέλου. Μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας εκτιμήθηκαν οι κρίσιμοι παράμετροι των δυο υπομοντέλων, ενώ μέσω της βαθμονόμησης και της επαλήθευσης του μοντέλου έγινε η εκτίμηση των τιμών των παραμέτρων του, εκτός αυτών που εκτιμήθηκαν από εργαστηριακές μετρήσεις.

Ωστόσο, οι παράμετροι των διεργασιών του μοντέλου δεν είναι οι μόνες πηγές αβεβαιότητας για το μοντέλο. Όλα τα δεδομένα εισόδου, όπως οι παροχές των ποταμών, η παροχή των επεξεργασμένων λυμάτων, η ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων, οι διάχυτες πιέσεις, οι αρχικές συγκεντρώσεις κ.α, εμπεριέχουν υψηλό βαθμό αβεβαιότητας, ο οποίος δεν έχει ληφθεί υπόψη στις προηγούμενες αναλύσεις. Για το λόγο αυτό εκπονείται μια στοχαστική ανάλυση με στόχο την εκτίμηση της επίδρασης των μεταβολών των δεδομένων εισόδου στις συγκεντρώσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων και των εξεταζόμενων χημικών ενώσεων. Η ανάλυση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς εκτιμά την αβεβαιότητα των εξωτερικών φορτίων και βοηθά στη λήψη αποφάσεων όταν αξιολογείται ένα προτεινόμενο σχέδιο διαχείρισης.

5.6.2 Δεδομένα εφαρμογής

Η στοχαστική ανάλυση του μοντέλου γίνεται μέσω της εφαρμογής Monte Carlo και σε ένα σύνολο 5000 επαναλήψεων. Σε κάθε επανάληψη κάθε δεδομένο εισόδου του μοντέλου λαμβάνει μια τυχαία τιμή από ένα εύρος πιθανών τιμών, το οποίο δημιουργείται βάσει της πιθανοτικής κατανομής που επιλέγεται για κάθε μεταβλητή. Πιο συγκεκριμένα, επιλέγονται οι εξής πιθανοτικές κατανομές:

- α) Λογαριθμική, για τις επιφανειακές απορροές των υδάτινων σωμάτων και την παροχή των επεξεργασμένων λυμάτων. Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των παροχών των υδάτινων σωμάτων επιλέγονται ώστε να καλύπτεται το εύρος παροχών από τις διαθέσιμες αθροιστικές καμπύλες κάθε υδάτινου σώματος. Για την παροχή των επεξεργασμένων λυμάτων εκτιμάται τυπική απόκλιση ίση με 15% της μέσης τιμής.
- β) Κανονική, για τα φορτία που δέχονται τα υδάτινα σώματα από τις πυθμενικές αποθέσεις και τις διάχυτες πιέσεις. Η τυπική απόκλιση της κατανομής θεωρείται ίση με το 25% της μέσης τιμής.
- γ) Ομοιόμορφη, για τις αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων και για τις συγκεντρώσεις στα όρια εκτιμήθηκε μια απόκλιση $\pm 50\%$ από τις μετρημένες τιμές, ενώ για τις συγκέντρωσεις στα επεξεργασμένα λύματα θεωρήθηκε μια απόκλιση $\pm 20\%$ εκτιμώντας ότι δεν χρησιμοποιούνται επιπρόσθετες μέθοδοι για την απομάκρυνση των αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας.

Η στοχαστική ανάλυση εφαρμόζεται για το μήνα Ιούνιο, για τον οποίο υπήρχαν μετρήσεις τόσο για τις φυσικοχημικές μεταβλητές όσο και για τις μικροοργανικές ενώσεις. Στους Πίνακες 5.15-5.18 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των κατανομών των δεδομένων εισόδου του μοντέλου.

Πίνακας 5.15: Χαρακτηριστικά κατανομών των παροχών

Μεταβλητή	Κατανομή	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
$Q_{\tau\lambda}$ (m ³ /s)	Λογαριθμική	0.02	0.005
$Q_{\Xi\eta\rho}$ (m ³ /s)	Λογαριθμική	0.03	0.008
$Q_{\Sigma\pi\epsilon\rho}$ (m ³ /s)	Λογαριθμική	0.55	0.18
$Q_{\text{ΕΕΛ}}$ (m ³ /d)	Λογαριθμική	14700	2205

Πίνακας 5.16: Χαρακτηριστικά κατανομών των διάχυτων πιέσεων

Μεταβλητή	Κατανομή	Τάφος Λαμίας 2		Ξηριάς		Τάφος Λαμίας 1		Σπερχειός	
		Μ.Τ.	Τ.Α.	Μ.Τ.	Τ.Α.	Μ.Τ.	Τ.Α.	Μ.Τ.	Τ.Α.
BOD (kg/d)	Κανονική	39.11	9.78	116.45	29.11	20.33	5.08	41.87	10.47
NH (kg/d)	Κανονική	8.68	2.17	11.97	3.0	3.38	0.85	9.55	2.39
NO (kg/d)	Κανονική	28.87	7.22	26.88	6.72	10.65	2.66	30.84	7.71

Πίνακας 5.17: Χαρακτηριστικά κατανομών της ποιότητας των επεξεργασμένων
λυμάτων

Μεταβλητή	Κατανομή	Εύρος τιμών
BOD (mg/L)	Ομοιόμορφη	10-40
NH (mg/L)	Ομοιόμορφη	1-6
NO (mg/L)	Ομοιόμορφη	2-10
DO (mg/L)	Ομοιόμορφη	1.5-3
NPX (ng/L)	Ομοιόμορφη	160-240
IBU (ng/L)	Ομοιόμορφη	200-300
KTP (ng/L)	Ομοιόμορφη	160-240
DCF (ng/L)	Ομοιόμορφη	380-560
NP (ng/L)	Ομοιόμορφη	6400-9600
NP1EO (ng/L)	Ομοιόμορφη	800-1200
NP2EO (ng/L)	Ομοιόμορφη	640-960
BPA (ng/L)	Ομοιόμορφη	160-240
TCS (ng/L)	Ομοιόμορφη	160-240

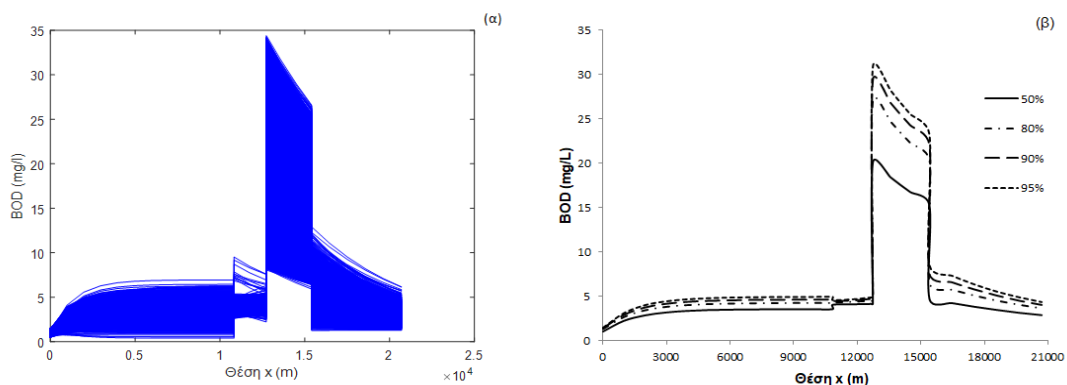
Πίνακας 5.18: Χαρακτηριστικά κατανομών των αρχικών συγκεντρώσεων

Μεταβλητή	Κατανομή	Τάφρος Λαμίας	Ξηριάς	Σπερχειός
BOD (mg/L)	Ομοιόμορφη	0.5-1.5	2.5-7.5	0.25-0.75
NH (mg/L)	Ομοιόμορφη	0.25-0.75	0.25-0.75	0.04-0.12
NO (mg/L)	Ομοιόμορφη	0.25-0.75	0.25-0.75	1.25-3.75
DO (mg/L)	Ομοιόμορφη	7-9	7-9	7-9
NPX (ng/L)	Ομοιόμορφη	64-92	-	27-80
IBU (ng/L)	Ομοιόμορφη	62-186	-	27-80
KTP (ng/L)	Ομοιόμορφη	37-110	-	0-3
DCF (ng/L)	Ομοιόμορφη	53-158	-	0-3
NP (ng/L)	Ομοιόμορφη	2012-6036	-	1236-3707
NP1EO (ng/L)	Ομοιόμορφη	206-618	-	256-768
NP2EO (ng/L)	Ομοιόμορφη	128-384	-	31-92
BPA (ng/L)	Ομοιόμορφη	54-162	-	14-42
TCS (ng/L)	Ομοιόμορφη	34-102	-	22-66

5.6.3 Υπομοντέλο TWQM

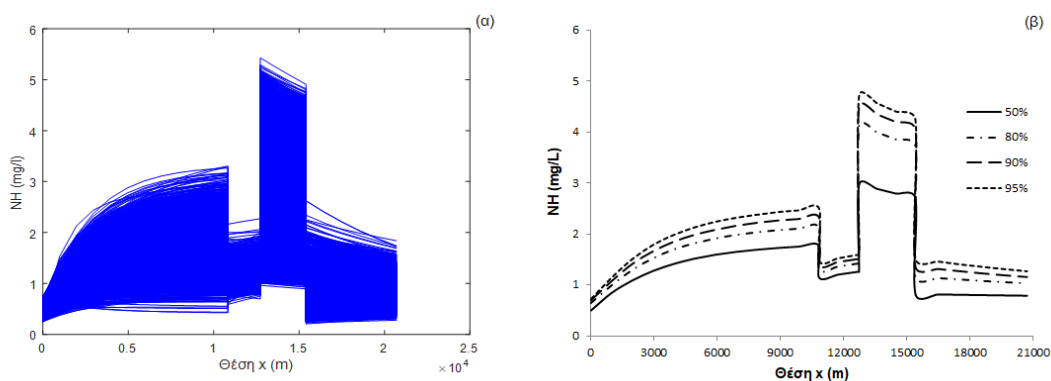
Στα Σχήματα 5.36-5.39 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοχαστικής ανάλυσης για τις φυσικοχημικές παραμέτρους του μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται το νέφος των κατανομών από το σύνολο των 5000 επαναλήψεων, καθώς και ισοπίθανες καμπύλες που αντιστοιχούν στο 50%, 80%, 90% και 95% της κατανομής των συγκεντρώσεων κατά μήκος του ποταμού, εκτός από την κατανομή του DO για το οποίο μας ενδιαφέρουν οι ελάχιστες συγκεντρώσεις, επομένως εξετάζουμε καμπύλες μικρών πιθανοτήτων (υψηλής αβεβαιότητας).

Από το Σχήμα 5.36α παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση του BOD που εκτιμήθηκε κατά μήκος του ποταμού από το σύνολο των επαναλήψεων είναι της τάξεως των 35 mg/L, η οποία εμφανίζεται στο σημείο διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων. Ανάντη της διάθεσης των λυμάτων η συγκέντρωση του BOD σε λίγες περιπτώσεις έφτασε τα 10 mg/L, με συνηθέστερες τιμές γύρω στα 5 mg/L. Αντίστοιχα, μετά την συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό η μέγιστη συγκέντρωση που υπολογίστηκε ήταν περίπου 13 mg/L, η οποία μειώνεται περίπου στα 5 mg/L ως την εκβολή του ποταμού στο Μαλιακό κόλπο. Από τις ισοπίθανες καμπύλες του BOD (Σχήμα 5.36β) παρατηρούμε ότι μεγαλύτερες αποκλίσεις εμφανίζονται κατάντη της διάθεσης των λυμάτων έως και το τέλος της Τάφρου. Για αβεβαιότητα 50% η συγκέντρωση του BOD δεν υπερβαίνει τα 20 mg/L κατά μήκος του ποταμού. Μειώνοντας την αβεβαιότητα από το 50% στο 20%, η συγκέντρωση του BOD αυξάνεται κατά 35% περίπου, ενώ περαιτέρω μείωσή της στο 5%, επιφέρει επιπλέον αύξηση στην συγκέντρωση του BOD κατά 15%. Και στο τμήμα του Σπερχειού παρατηρούνται υψηλές ποσοστιαίες μεταβολές, οι οποίες όμως οφείλονται στις χαμηλές συγκεντρώσεις που καταγράφονται στο τμήμα αυτό.



Σχήμα 5.36: Κατανομή της συγκέντρωσης του BOD (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

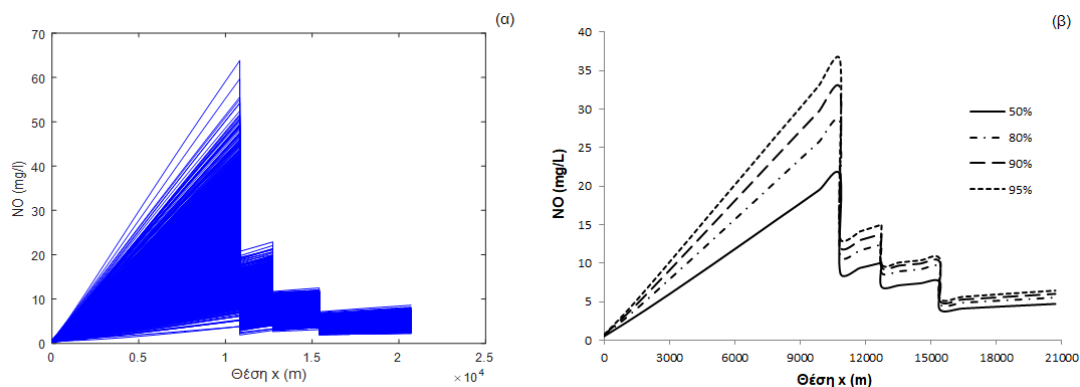
Από το Σχήμα 5.37α παρατηρούμε ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου κατά μήκος του ποταμού είναι περίπου 5 mg/L, ενώ η συγκέντρωση του ρυπαντικού φορτίου που απορρίπτεται στο Μαλιακό κόλπο είναι μικρότερη των 2 mg/L. Όπως και για το BOD, οι μεγαλύτερες διαφορές στις συγκεντρώσεις μεταξύ των ισοπίθανων καμπυλών εμφανίζονται στην Τάφρο Λαμίας κατάντη του σημείου διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων (Σχήμα 5.37β). Για αβεβαιότητα 50% η μέγιστη συγκέντρωση του NH κατά μήκος του ποταμού είναι της τάξεως των 3 mg/L. Μείωση της αβεβαιότητας από 50% σε 20% έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης κατά 38%, ενώ περαιτέρω μείωση της αβεβαιότητας στο 5% οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης κατά 14%. Οι υψηλές τιμές των ποσοστιαίων μεταβολών είναι αποτέλεσμα των χαμηλών συγκεντρώσεων. Σε τιμές συγκεντρώσεων οι αντίστοιχες μεταβολές για τη μείωση της αβεβαιότητας είναι περίπου 1 και 0.5 mg/L αντίστοιχα.



Σχήμα 5.37: Κατανομή της συγκέντρωσης του NH (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

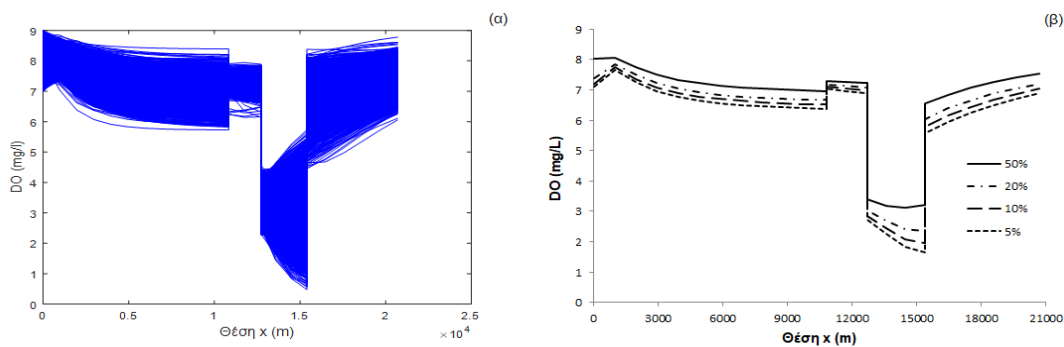
Από το Σχήμα 5.38α παρατηρούμε ότι το νιτρικό άζωτο παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις στην Τάφρο Λαμίας ανάντη της συμβολής του Ξηριά, φθάνοντας ακόμα και τα 60 mg/L. Οι υψηλές συγκεντρώσεις είναι αποτέλεσμα της μικρής παροχής στο υδάτινο σώμα και των υψηλών διάχυτων πιέσεων λόγω της γεωργίας. Επιπλέον, παρατηρείται μια συνεχής αύξηση στην συγκέντρωση, καθώς δεν παρατηρείται απονιτροποίηση στο σύστημα λόγω των υψηλών επιπέδων διαλυμένου οξυγόνου. Μετά τη διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων, η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου υπολογίζεται μικρότερη των 10 mg/L. Από το Σχήμα 5.38β παρατηρούμε ότι οι μεγαλύτερες αποκλίσεις ανάμεσα σε διαφορετικά επίπεδα αβεβαιότητας εμφανίζονται στο πρώτο τμήμα της Τάφρου. Για αβεβαιότητα 50% η μέγιστη συγκέντρωση του NO ισούται με 20 mg/L και εμφανίζεται πριν την συμβολή του Ξηριά στην Τάφρο. Ωστόσο, εκεί οι παροχές είναι χαμηλές. Επομένως,

μεγαλύτερο ενδιαφέρον υπάρχει κατάντη της διάθεσης των λυμάτων, όπου η επιφανειακή απορροή αυξάνεται. Στις θέσεις αυτές η συγκέντρωση του NO είναι της τάξεως των 10 mg/L ακόμα και για χαμηλά επίπεδα αβεβαιότητας. Μείωση της αβεβαιότητας από 20% σε 5% οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης κατά 12-16%.



Σχήμα 5.38: Κατανομή της συγκέντρωσης του NO (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

Από το Σχήμα 5.39α παρατηρούμε ότι το τμήμα που μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων, καθώς σε όλα τα υπόλοιπα τμήματα η συγκέντρωση του DO διατηρείται μεγαλύτερη των 5 mg/L. Η μικρότερη συγκέντρωση που καταγράφηκε είναι περίπου 0.5 mg/L και εμφανίζεται πριν την συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό. Η συγκέντρωση αυτή προκαλείται λόγω της κατανάλωσης οξυγόνου για την οξείδωση του υψηλού οργανικού φορτίου στο υδάτινο σώμα. Στο Σχήμα 5.39β παρουσιάζονται οι ισοπίθανες καμπύλες του 5%, 10%, 20% και 50%. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα φυσικοχημικά στοιχεία, για το DO μας ενδιαφέρουν οι χαμηλές συγκεντρώσεις, γι' αυτό το λόγο εξετάζονται οι τιμές τους σε υψηλά επίπεδα αβεβαιότητας. Για αβεβαιότητα 50% η χαμηλότερη συγκέντρωση του DO είναι ίση με 3 mg/L και εμφανίζεται κατάντη της ΕΕΛ έως και την συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό. Στο κρίσιμο τμήμα για την κατάσταση του υδάτινου αποδέκτη, αύξηση της αβεβαιότητας από το 50% σε 80% οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του DO κατά 11-27%. Περαιτέρω αύξηση της αβεβαιότητας στο 95%, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης κατά 10-30%, αναλόγως τη θέση στον ποταμό.

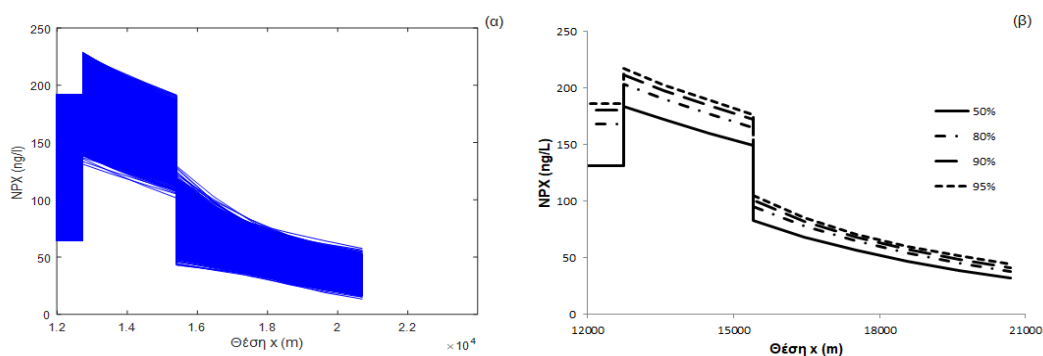


Σχήμα 5.39: Κατανομή της συγκέντρωσης του DO (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

5.6.4 Υπομοντέλο ECQM

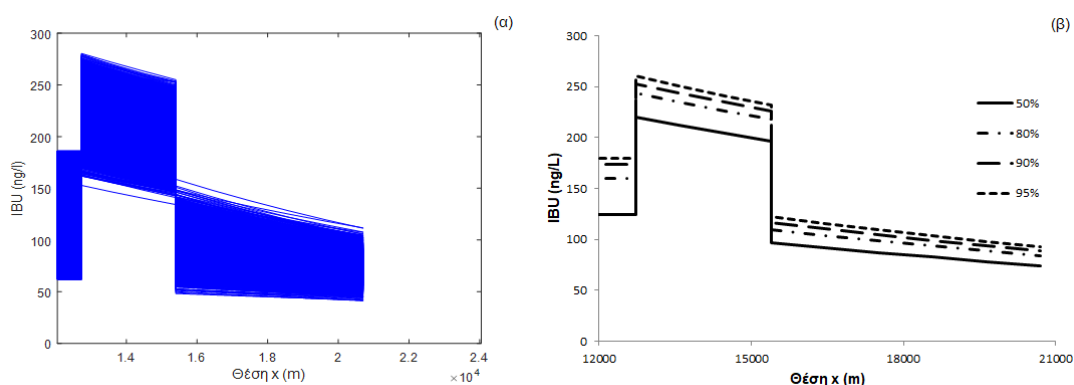
Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοχαστικής ανάλυσης για τις εξεταζόμενες μικροοργανικές ενώσεις. Στα Σχήματα 5.40-5.48 παραθέτονται το νέφος και ισοπίθανες καμπύλες της κατανομής των συγκεντρώσεων, όπως ακριβώς και στα φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία.

Από το νέφος κατανομών που προέκυψε από το σύνολο των επαναλήψεων παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση που υπολογίστηκε για το NPX ισούται περίπου με 230 ng/L και βρίσκεται στο σημείο διάθεσης των λυμάτων (Σχήμα 5.40α). Αντίστοιχα, η μέγιστη συγκέντρωση στον Σπερχειό είναι 140 ng/L, ενώ στις εκβολές του δεν ξεπερνά τα 60 ng/L. Όσον αφορά τις πιθανότητες υπέρβασης, παρατηρούμε από το Σχήμα 5.40β ότι για αβεβαιότητα 20% η συγκέντρωση του NPX είναι μικρότερη από 200 ng/L κατά μήκος του ποταμού. Επιπλέον, για μείωση της αβεβαιότητας από το 20% σε 5%, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του NPX κατά 7% περίπου κατόντη της ΕΕΛ. Στο τμήμα του Σπερχειού για την ίδια μείωση αβεβαιότητας παρατηρείται ακόμα μεγαλύτερη αύξηση (8-17%), η οποία ωστόσο οφείλεται στις χαμηλές τιμές των συγκεντρώσεων στο τμήμα αυτό.



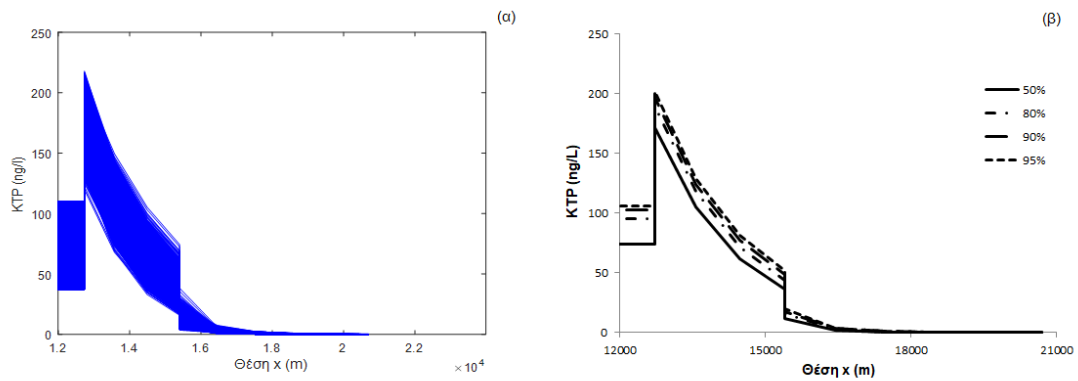
Σχήμα 5.40: Κατανομή της συγκέντρωσης του NPX (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

Από το Σχήμα 5.41α παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση του IBU εμφανίζεται στο σημείο διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων και ισούται περίπου με 270 ng/L. Στο τμήμα του Σπερχειού η μέγιστη συγκέντρωση είναι της τάξεως των 150 ng/L, ενώ η απορριπτόμενη συγκέντρωση στον Μαλιακό κόλπο είναι μικρότερη των 120 ng/L. Για αβεβαιότητα 20% η συγκέντρωση του IBU δεν υπερβαίνει τα 250 ng/L σε καμία θέση του ποταμού (Σχήμα 5.41β). Μειώνοντας την αβεβαιότητα από 20% σε 5%, καταγράφεται αύξηση στην συγκέντρωση του IBU κατά 7%. Στο τμήμα του Σπερχειού η αύξηση της συγκέντρωσης είναι της τάξεως του 10%.



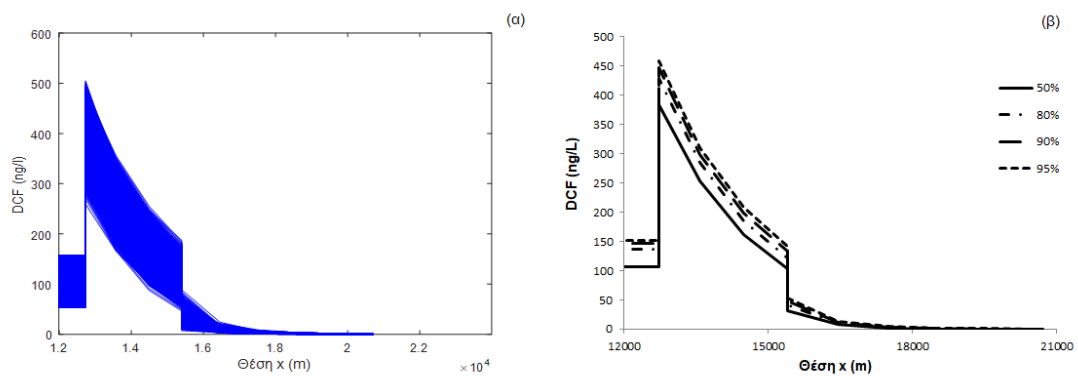
Σχήμα 5.41: Κατανομή της συγκέντρωσης του IBU (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

Στο Σχήμα 5.42α παρουσιάζεται το νέφος κατανομών της συγκέντρωσης του KTP για το σύνολο των 5000 επαναλήψεων. Παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση της ουσίας είναι περίπου 210 ng/L, η οποία μειώνεται ραγδαίως και μέχρι τις εκβολές του Σπερχειού έχει σχεδόν μηδενιστεί. Για αβεβαιότητα 50% η συγκέντρωση του KTP είναι μικρότερη των 150 ng/L, εκτός από το σημείο διάθεσης των λυμάτων (Σχήμα 5.42β). Μειώνοντας την αβεβαιότητα από 20% σε 5%, η αύξηση της συγκέντρωσης του KTP κατάντη του σημείου διάθεσης των λυμάτων κυμαίνεται από 6% έως 18% κατά μήκος του τμήματος. Το σημαντικό εύρος στο ποσοστό αύξησης οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του KTP μειώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό και οι χαμηλές συγκεντρώσεις προκαλούν σημαντικές ποσοστιαίες μεταβολές.



Σχήμα 5.42: Κατανομή της συγκέντρωσης του KTP (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

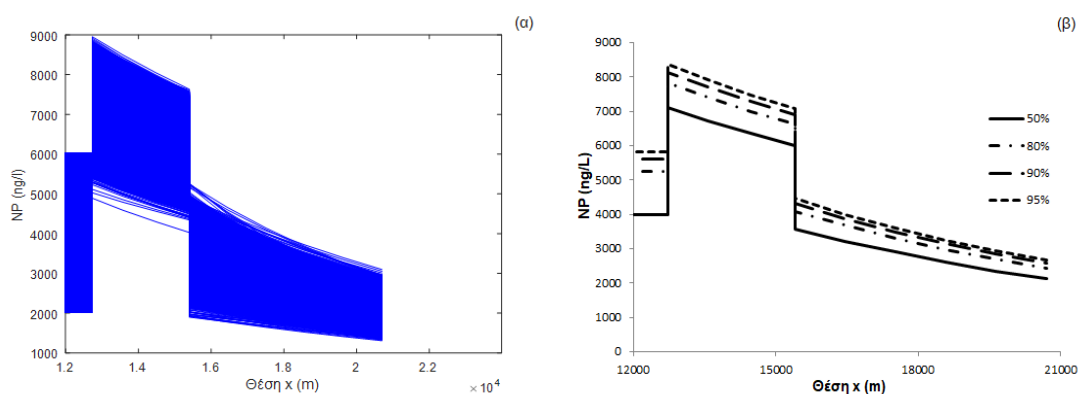
Όσον αφορά το DCF, η μέγιστη συγκέντρωση που παρατηρήθηκε στο σύνολο των επαναλήψεων είναι 500 ng/L (Σχήμα 5.43α). Ωστόσο, και το DCF μειώνεται ραγδαίως με αποτέλεσμα η συγκέντρωση της ένωσης στις εκβολές του Σπερχειού να είναι σχεδόν μηδενική. Για αβεβαιότητα ίση με 50% η συγκέντρωση του DCF δεν ξεπερνά τα 400 ng/L σε καμία θέση του ποταμού (Σχήμα 5.43β). Μείωση της αβεβαιότητας στο 20% οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης κατά 11-18%. Επιπλέον μείωση της αβεβαιότητας στο 5% έχει ως αποτέλεσμα οι εμφανιζόμενες συγκεντρώσεις στο υδάτινο σώμα να αυξάνονται κατά 7-16%. Το εύρος των προβλεπόμενων αυξήσεων στις συγκεντρώσεις οφείλεται στον υψηλό ρυθμό με τον οποίο απομακρύνεται η ένωση από το σύστημα.



Σχήμα 5.43: Κατανομή της συγκέντρωσης του DCF (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

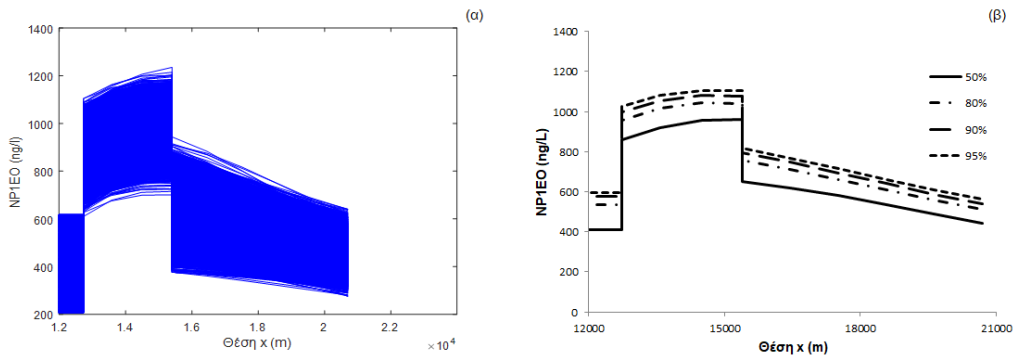
Στο Σχήμα 5.44α παρουσιάζεται το νέφος των κατανομών της συγκέντρωσης του NP από το σύνολο των επαναλήψεων. Η μέγιστη συγκέντρωση που παρατηρήθηκε εμφανίζεται στο σημείο διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων και είναι ίση με 9000 ng/L. Όσον αφορά την συγκέντρωση του NP που εκβάλλει στο Μαλιακό κόλπο, η

μέγιστη τιμή που εκτιμήθηκε είναι περίπου 3000 ng/L. Για αβεβαιότητα 50% η μέγιστη συγκέντρωση του NP πέφτει στα 7000 ng/L (Σχήμα 5.44β). Μείωση της αβεβαιότητας στο 20% επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης κατά 10% στην Τάφρο Λαμίας και κατά 15% στον Σπερχειό. Επιπλέον μείωση της αβεβαιότητας από το 20% σε 5%, οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης κατά 7% στην Τάφρο και κατά 9% στον Σπερχειό.



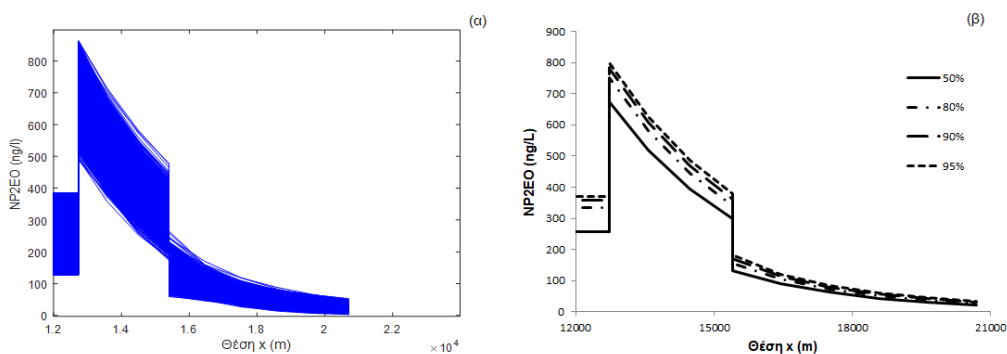
Σχήμα 5.44: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP (α) νέφος, (β) ιστοπίθανες καμπύλες

Από το Σχήμα 5.45α παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση του NP1EO είναι περίπου ίση με 1200 ng/L και εμφανίζεται πριν τη συμβολή της Τάφρου στον Σπερχειό. Έως τις εκβολές του Σπερχειού η συγκέντρωση αυτή έχει απομειωθεί σχεδόν στο 50%, καθώς η μέγιστη τιμή της είναι της τάξεως των 650 ng/L. Λαμβάνοντας υπόψη αβεβαιότητα ίση με 50%, η συγκέντρωση του NP1EO είναι μικρότερη των 1000 ng/L σε όλο το μήκος του ποταμού (Σχήμα 5.45β). Μείωση της αβεβαιότητας από το 50% στο 20% έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του NP1EO κατά 10% στην Τάφρο Λαμίας και κατά 15% στο Σπερχειό. Αντίστοιχα, περαιτέρω υποβάθμιση της αβεβαιότητας στο 5% επιφέρει αύξηση στην συγκέντρωση κατά 7% στην Τάφρο και κατά 10% στον Σπερχειό.



Σχήμα 5.45: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP1EO (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

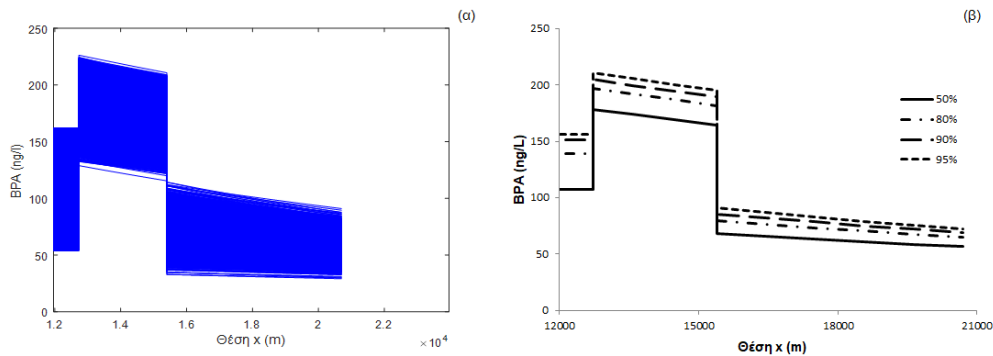
Από το νέφος των κατανομών της συγκέντρωσης του NP2EO (Σχήμα 5.46α) παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση εμφανίζεται στο σημείο διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων και είναι της τάξεως των 850 ng/L. Κατά μήκος του ποταμού η ένωση απομακρύνεται με υψηλούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή της στο τέλος της Τάφρου να είναι μικρότερη των 500 ng/L, ενώ στις εκβολές του Σπερχειού είναι της τάξεως των 50 ng/L. Θεωρώντας αβεβαιότητα ίση με 50%, η συγκέντρωση του NP2EO δεν υπερβαίνει τα 700 ng/L σε καμία θέση του ποταμού (Σχήμα 5.46β). Σε περίπτωση που μειωθεί η αβεβαιότητα στο 20%, παρατηρείται αύξηση στην συγκέντρωση του NP2EO κατά 14%. Περαιτέρω μείωση της αβεβαιότητας στο 5% επιφέρει αύξηση στην συγκέντρωση της ένωσης κατά 7-11%. Θα πρέπει να τονισθεί ότι οι παραπάνω αυξήσεις αναφέρονται στο τμήμα της Τάφρου, καθώς στον Σπερχειό οι παρατηρούμενες αυξήσεις είναι υψηλότερες εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων.



Σχήμα 5.46: Κατανομή της συγκέντρωσης του NP2EO (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

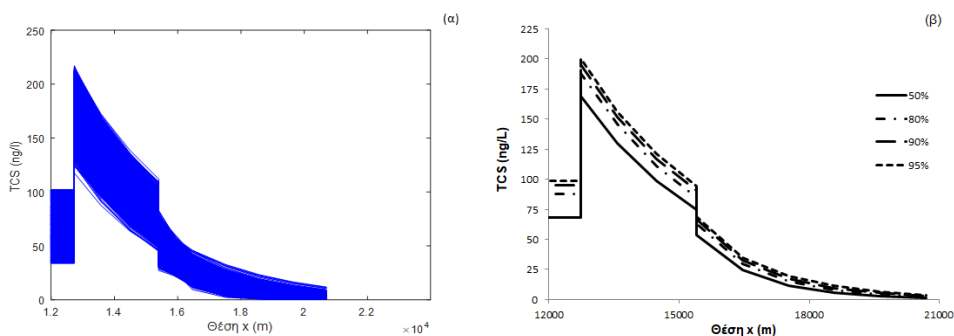
Στο Σχήμα 5.47α παρουσιάζεται το νέφος από το σύνολο των κατανομών της συγκέντρωσης του BPA. Παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση είναι περίπου ίση με 220 ng/L και εμφανίζεται στο σημείο διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων.

Μέχρι τις εκβολές του Σπερχειού η μέγιστη συγκέντρωση του BPA έχει μειωθεί στα 100 ng/L. Θεωρώντας αβεβαιότητα ίση με 50%, η συγκέντρωση του BPA στο σημείο διάθεσης των λυμάτων περιορίζεται στα 180 ng/L, ενώ στις εκβολές του Σπερχειού εκτιμάται περίπου 60 ng/L (Σχήμα 5.47β). Μειώνοντας την αβεβαιότητα στο 20% επέρχεται αύξηση στην συγκέντρωση της τάξεως του 10%, ενώ περαιτέρω μείωση της αβεβαιότητας στο 5% επιφέρει επιπλέον αύξηση κατά 7%.



Σχήμα 5.47: Κατανομή της συγκέντρωσης του BPA (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

Τελευταίος εξεταζόμενος αναδυόμενος ρύπος προτεραιότητας είναι το TCS, για το οποίο παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωσή του κατά μήκος του υδάτινου σώματος ανέρχεται στα 220 ng/L (Σχήμα 5.48α). Επιπλέον, η συγκέντρωση με την οποία εξέρχεται η ένωση από το σύστημα (εκβολές Σπερχειού) είναι μικρότερη των 10 ng/L. Για 50% αβεβαιότητα η μέγιστη συγκέντρωση περιορίζεται στα 175 ng/L (Σχήμα 5.48β). Μείωση της αβεβαιότητας στο 20% αυξάνει την συγκέντρωση της ένωσης στην Τάφρο κατά 11-14%. Περαιτέρω μείωση από το 20% στο 5% οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης κατά 6-11%. Στο τμήμα του Σπερχειού οι ποσοστιαίες μεταβολές στις συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων στην περιοχή αυτή.



Σχήμα 5.48: Κατανομή της συγκέντρωσης του TCS (α) νέφος, (β) ισοπίθανες καμπύλες

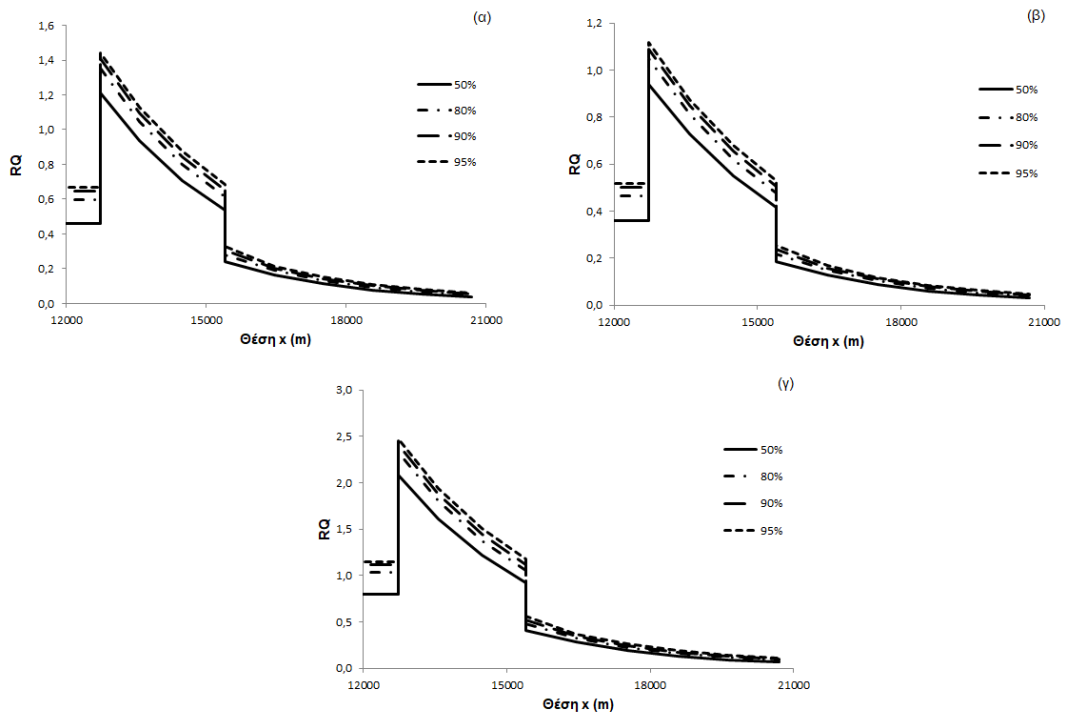
Στα προηγούμενα διαγράμματα παρουσιάστηκαν οι κατανομές των συγκεντρώσεων για τις εξεταζόμενες ενώσεις, καθώς και πιθανοτικές καμπύλες για την εκτίμηση της συγκέντρωσης για διάφορα επίπεδα αβεβαιότητας. Το ίδιο μπορεί να συμβεί και με το λόγο RQ, αν διαιρέσουμε τις εκάστοτε συγκεντρώσεις με τις αντίστοιχες τιμές PNEC για κάθε τροφικό επίπεδο. Με τον τρόπο αυτό εξετάζουμε σε ποια επίπεδα αβεβαιότητας υπάρχει κίνδυνος τοξικότητας για τα τρία τροφικά επίπεδα.

Όπως διαπιστώθηκε και στην παράγραφο 5.4, οι φαρμακευτικές ενώσεις δεν προκαλούν προβλήματα τοξικότητας στον ποταμό, αφού ο λόγος RQ εκτιμάται πολύ χαμηλός για όλα τα τροφικά επίπεδα. Επιπλέον, το NP και το NP1EO παρουσιάζουν υψηλές τιμές του λόγου RQ και για τα τρία τροφικά επίπεδα σε όλο το μήκος του ποταμού. Το TCS εμφανίζεται ιδιαίτερα τοξικό για τα άλγη, ενώ για τα άλλα δυο τροφικά επίπεδα δεν προκύπτει κίνδυνος τοξικότητας. Οι κατανομές του λόγου RQ για τις παραπάνω ενώσεις και για επίπεδα αβεβαιότητας 5%, 10%, 20% και 50% παρουσιάζονται στο Παράρτημα.

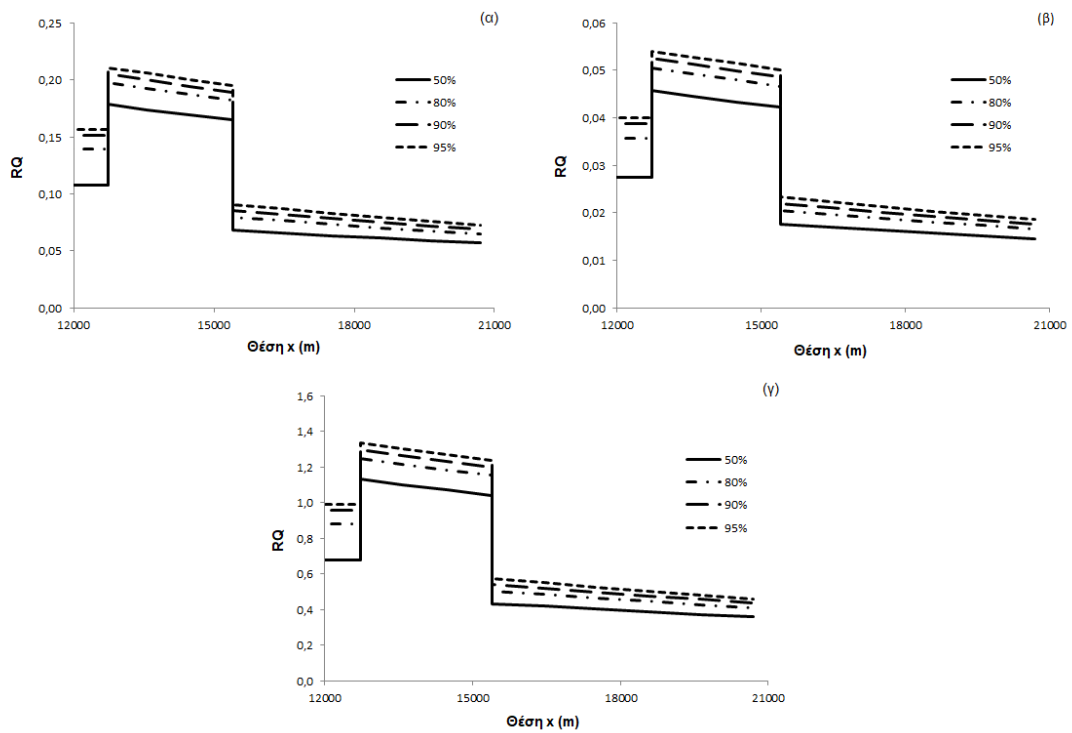
Στα Σχήματα 5.49 και 5.50 παρουσιάζονται οι κατανομές του RQ για τις ενώσεις NP2EO και BPA αντίστοιχα, για τα οποία εκτιμάται περιβαλλοντικός κίνδυνος σε μεμονωμένα τμήματα του ποταμού.

Από το Σχήμα 5.49 παρατηρούμε ότι κατάντη του σημείου διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων υπάρχει κίνδυνος τοξικότητας από την παρουσία του NP2EO και για τα τρία εξεταζόμενα τροφικά επίπεδα. Πιο συγκεκριμένα, για τα άλγη το τμήμα επικινδυνότητας έχει μήκος περίπου 1 km, όπου το RQ λαμβάνει τιμή μεγαλύτερη του 1 για αβεβαιότητα έως και 50% (Σχήμα 5.49α). Στην περίπτωση της *Daphnia magna* ο κίνδυνος περιορίζεται σε μικρότερο τμήμα και σε χαμηλότερα επίπεδα αβεβαιότητας (Σχήμα 5.49β). Όσον αφορά τα ψάρια (Σχήμα 5.49γ) παρατηρούμε ότι για αβεβαιότητα έως και 50% ο λόγος RQ είναι μεγαλύτερος από 1 σε όλο το μήκος της Τάφρου. Θα πρέπει να τονισθεί ότι στο τμήμα του Σπερχειού δεν παρατηρείται πρόβλημα τοξικότητας για κανένα από τα τρία τροφικά επίπεδα.

Η παρουσία του BPA στο υδάτινο σώμα δεν προκαλεί πρόβλημα τοξικότητας στα άλγη και στη *Daphnia magna* (Σχήμα 5.50α,β). Ωστόσο, στην περίπτωση των ψαριών ο κίνδυνος τοξικότητας χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση, καθώς για αβεβαιότητα έως 50% η τιμή του λόγου RQ είναι μεγαλύτερη από 1 στο τμήμα της Τάφρου κατάντη της ΕΕΛ. Αντίθετα, στον Σπερχειό η τιμή του είναι μικρότερη από 1 και δεν υπάρχει κίνδυνος για την ύπαρξη των ψαριών.



Σχήμα 5.49: Κατανομή του RQ του NP2EO για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna* και (γ) ψάρια



Σχήμα 5.50: Κατανομή του RQ του BPA για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna* και (γ) ψάρια

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η τύχη επιλεγμένων μικροοργανικών ενώσεων σε επιφανειακά νερά μέσω μαθηματικής προσομοίωσης. Πιο συγκεκριμένα, σκοπός της μελέτης ήταν η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου για την εκτίμηση της συγκέντρωσης ρύπων κατά μήκος ποτάμιων συστημάτων, ώστε να αξιολογείται η κατάσταση του εξεταζόμενου υδάτινου σώματος.

Το μοντέλο εφαρμόζεται σε μια περιοχή της ΛΑΠ Σπερχειού, και πιο συγκεκριμένα στα ποτάμια υδάτινα σώματα της Τάφρου Λαμίας και ενός τμήματος του Σπερχειού ως την εκβολή του στον Μαλιακό κόλπο. Επιπλέον, προσομοιώνεται και ο ποταμός Ξηριάς, ο οποίος μεταφέρει τον μεγαλύτερο όγκο των ομβρίων της Λαμίας και συμβάλλει στην Τάφρο.

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, της βαθμονόμησης και της επαλήθευσης του μοντέλου, καθώς και της ανάλυσης αβεβαιότητας που εκπονήθηκε, προέκυψε μια σειρά από συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζονται.

- Αναπτύχθηκε ένα μοντέλο διερεύνησης ποιοτικών χαρακτηριστικών σε ποτάμια υδάτινα σώματα, το οποίο αποτελείται από δυο υπομοντέλα. Το ένα υπομοντέλο περιγράφει τη δίαιτα κλασικών φυσικοχημικών ποιοτικών χαρακτηριστικών, ενώ το δεύτερο μελετά την τύχη επιλεγμένων αναδυσόμενων ρύπων προτεραιότητας. Η παράμετρος που συνδέει τα δυο υπομοντέλα είναι το διαλυμένο οξυγόνο, το οποίο υπό προϋποθέσεις μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό απομάκρυνσης των μικροοργανικών ενώσεων από το υδάτινο σώμα.
- Κρισιμότερες παράμετροι του φυσικοχημικού υπομοντέλου είναι ο ρυθμός διάσπασης του οργανικού άνθρακα (K_1) και ο ρυθμός φυσικού επαναερισμού (K_2). Αντίθετα, ο ρυθμός απονιτροποίησης (K_{DEN}) έχει αμελητέα επίδραση στα αποτελέσματα του μοντέλου, δεδομένου ότι είναι δύσκολο να εμφανισθούν ανοξικές συνθήκες στην υδάτινη στήλη ενός ποταμού.
- Για τους φωτοευαίσθητους αναδυσόμενους ρύπους προτεραιότητας (NPX, KTP, DCF, TCS) η διεργασία της φωτοδιάσπασης είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των ενώσεων από το σύστημα, καθώς για τις παραμέτρους που συνδέονται με τη διεργασία αυτή το υπομοντέλο ECQM εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές ευαισθησίας. Ειδικότερα, οι κρισιμότερες παράμετροι είναι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης (K_{ph}) και ο συντελεστής απόσβεσης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω της παρουσίας αλγών (K_A). Όσον αφορά τα NPEOs, η παράμετρος που επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό στην συγκέντρωσή τους είναι

ο ρυθμός μετασχηματισμού (K_{tr}). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το NP παρουσιάζει ίδιο βαθμό ευαισθησίας στις παραμέτρους των διεργασιών βιοδιάσπασης, φωτοδιάσπασης και προσρόφησης, ενώ η ευαισθησία του στον ρυθμό μετασχηματισμού (K_{tr}) είναι αμελητέα. Τέλος, οι ενώσεις IBU και BPA επηρεάζονται σε μικρό βαθμό από τις παραμέτρους του μοντέλου, καθώς η ανάλυση ευαισθησίας κατέδειξε πολύ χαμηλές τιμές ευαισθησίας.

- Με βάση τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης και της επαλήθευσης του υπομοντέλου TWQM η σύγκλιση μεταξύ υπολογισμένων και μετρημένων συγκεντρώσεων δεν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική. Οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν πιθανόν να οφείλονται σε μεγαλύτερα ρυπαντικά φορτία στην εκροή της ΕΕΛ συγκριτικά με τα διαθέσιμα μετρημένα στοιχεία. Ωστόσο, η παρατήρηση αυτή δεν ισχύει για το DO, το οποίο είναι η παράμετρος που συνδέει τα δυο υπομοντέλα. Το μοντέλο εκτιμά την συγκέντρωση του DO σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό, το οποίο επιβεβαιώνεται από τις τιμές των στατιστικών δεικτών NSE και PBIAS σε κάθε εφαρμογή.
- Το υπομοντέλο ECQM παρουσίασε μια πάρα πολύ ικανοποιητική εικόνα σύγκλισης των μετρημένων και υπολογισμένων συγκεντρώσεων για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις βάσει των αποτελεσμάτων προσομοίωσης. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για τις ενώσεις DCF και TCS σχεδόν συμπίπτουν με τις μετρημένες συγκεντρώσεις. Λιγότερο ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ πειραματικών δεδομένων και προσομοίωσης εμφανίστηκε για το KTP, στην περίπτωση του οποίου ο συντελεστής NSE υπολογίστηκε ίσος με 0.75 και το ποσοστό PBIAS ίσο με -21.6%, οι οποίοι είναι ικανοποιητικοί και επιβεβαιώνουν τον υψηλό βαθμό απόδοσης του μοντέλου.
- Από την εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου που διερευνήθηκε, παρατηρήθηκε ότι οι φαρμακευτικές ουσίες δεν επιδρούν τοξικά σε κανένα από τα εξεταζόμενα τροφικά επίπεδα (άλγη, *Daphnia magna*, ψάρια). Αντίθετα, η παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών στο υδάτινο περιβάλλον αναμένεται να προκαλεί τοξικά προβλήματα. Οι υψηλότερες τιμές του RQ εμφανίζονται για το NP, ενώ πολύ υψηλή τιμή RQ παρουσιάζει και το TCS στο τροφικό επίπεδο των αλγών.
- Βάσει των αποτελεσμάτων της στοχαστικής ανάλυσης που εκπονήθηκε, συμπεραίνεται ότι μείωση του επιπέδου αβεβαιότητας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση στις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων χημικών ενώσεων. Ενδεικτικά, εκτιμήθηκε ότι μείωση της αβεβαιότητας από 20% σε 5% επιφέρει

αύξηση στις μέγιστες συγκεντρώσεις των μικροοργανικών ενώσεων κατά 6-10%.

- Ακόμα και στις μέγιστες συγκεντρώσεις οι φαρμακευτικές ενώσεις δεν επιδρούν τοξικά στα εξεταζόμενα τροφικά επίπεδα. Αντίθετα, το υδάτινο περιβάλλον διατρέχει κίνδυνο από την παρουσία των ενώσεων NP, NP1EO και TCS ακόμα και για επίπεδα αβεβαιότητας 50%. Για τις ενώσεις NP2EO και BPA, οι οποίες επιδρούν τοξικά στα ψάρια, ο περιβαλλοντικός κίνδυνος περιορίζεται μόνο στο τμήμα της Τάφρου Λαμίας.

Συνοψίζοντας το σύνολο των εφαρμογών που εκπονήθηκαν επαληθεύουν ότι το μοντέλο που αναπτύχθηκε αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για τη διερεύνηση της τύχης επιλεγμένων μικροοργανικών ενώσεων σε ποτάμια υδάτινα σώματα, καθώς και για τον προσδιορισμό του κινδύνου που διατρέχει το υδάτινο περιβάλλον από την παρουσία των χημικών ενώσεων για διάφορα επίπεδα αβεβαιότητας.

Κεφάλαιο 7

Βιβλιογραφικές Αναφορές

7. Βιβλιογραφικές Αναφορές

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Aga, D.S., 2008. Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems. Boca Raton USA: CRC Press Taylor & Francis Group LLC.
- Aldekoa, J., Marce, R., and Frances, F., 2015. Fate and Degradation of Emerging Contaminants in Rivers: Review of Existing Models. *Emerging Contaminants in River Ecosystems: Occurrence and Effects Under Multiple Stress Conditions*, 159-193.
- Anderson, P.D., D'Aco, V.J., and Shanahan, P., 2004. Screening analysis of human pharmaceutical compounds in US surface waters. *Environmental Science & Technology* 38, 838–849.
- Andreadakis, A., Noutsopoulos, C., and Gavalakis, E., 2003. Assessment of the water quality of lake Plastira through mathematical modeling for alternative management scenarios. *Global Nest Journal* 5(2), 99-105.
- Arlos, M.J., 2013. *Characterization and modelling of selected antiandrogens and pharmaceuticals in highly impacted reaches of Grand River Watershed in Southern Ontario*. University of Waterloo, Ontario.
- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.E., and Park, H.S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment* 409, 4351 – 4360.
- Benedetti, L., De Keyser, W., Nopens, I., and Vanrolleghem, P.A., 2010. Probabilistic modelling and evaluation of wastewater treatment plant upgrades in a water quality based evaluation context. *Journal of Hydroinformatics* 12, 380-395.
- Bennie, D.T., Sullivan, C.A., Lee, H.B., Peart, T.E., and Maguire, R.J., 1997. Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *Science of the Total Environment* 193(3), 263–275.

- Buser, H.R., Boiger, T., and Müller M.D., 1998. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug DCF in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science and Technology* 32(22), 188-192.
- Caldwell, D.J., Mastrocco, F., and Nowak, E., 2010. An assessment of potential exposure and risk from estrogens in drinking water. *Environmental Health Perspectives* 118(3), 338–344.
- Chau, W.C., Wu, J., and Cai, Z., 2008. Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry. *Chemosphere* 73, Supplement 1, S13-S17.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., and Kroiss, H., 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39, 4797–4807.
- Cory, W., DeSantis, A., and Ulmer, C., 2011. Photodegradation of Naproxen and Ibuprofen and the Formation of Ecotoxic Photoproducts in Natural Water Systems. IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter, Costa Mesa, CA, USA, July 27 – 29.
- Cunningham, V.L., D'Aco, V.J., and Pfeiffer, D., 2011. Predicting concentrations of trace organic compounds in municipal wastewater treatment plant sludge and biosolids using the PhATETM model. *Integrated Environmental Assessment and Management* 8(3), 530–542.
- De Schepper, V.C.J., Holvoet, K.M.A., Benedetti, L., Seuntjens, P., and Vanrolleghem, P.A., 2012. Extension of the River Water Quality Model No. 1 with the fate of pesticides. *Journal of Hydroinformatics* 14(1), 48-64.
- Deksissa, T., De Pauw, D., and Vanrolleghem, P. A., 2004. Dynamic in-stream fate modeling of xenobiotic organic compounds: a case study of linear alkylbenzene sulfonates in the Lambro River. Italy. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 2267–2278.
- DeWalle, D.R., 2010. Modelling stream shade: Riparian buffer height and density as important as buffer width. *Journal of the American Water Resources Association* 46(2), 323-333.

- Di Toro, D.M., Fitzpatrick, J.J., and Thomann, R.V., 1983. *Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) and Model Verification Program (MVP)*. Hydrosience Inc., Westwood, NY, for U.S. EPA, Duluth, MN.
- Dobor, J., Varga, M., and Záray, G., 2012. Biofilm controlled sorption of selected acidic drugs on river sediments characterized by different organic carbon content. *Chemosphere* 87, 105–110.
- Duggan, K.C., Walters, M J., Musee, J., Harp, J.M., Kiefer, J.R., Oates, J.A., and Marnett, L.J., 2010. Molecular Basis for Cyclooxygenase Inhibition by the Non-steroidal Anti-inflammatory Drug Naproxen. *The Journal of Biological Chemistry* 285(45), 34950-34959.
- European Commission (EC), 2003. Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market, Part II. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Feijtel, T., Boeije, G., Matthies, M., 1997. Development of a geography-referenced regional exposure assessment tool for European rivers – greater contribution to greater #1. *Chemosphere* 34(11), 2351–2373.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., Serrano, R., and Hernández, F., 2012. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere* 87, 453 – 462.
- Green, G. A., 2001. Understanding NSAIDs: From aspirin to COX-2. *Clinical Cornerstone* 3(5), 50-59.
- Hannah, R., D'Aco, V.J., and Anderson, P.D., 2009. Exposure assessment of 17 α -ethinylestradiol in surface waters of the United States and Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28(12), 2725–2732.
- Heidler, J., and Halden, R.U., 2007. Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere* 66(2), 362-369.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebrenda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., and Petrovic, M., 2011. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in

- sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research* 45, 1165–1176.
- Kosjek, H., Heath, E., and Krbavcic, A., 2005. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environmental International* 31(5), 679–685.
- Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A., and Albanis, T.A., 2010. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials* 179, 804-817.
- Koumaki, E., Mamais, D., Noutsopoulos, C., 2017. Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems, *Journal of Hazardous Materials* 323, 233-241.
- Koumaki, E., Mamais, D., Noutsopoulos, C., Nika, M.C., Bletsou, A., Thomaidis, N., Eftaxias, A., Stratogianni, G., 2015. Degradation of emerging contaminants from water under natural sunlight: The effect of season, pH, humic acids and nitrate and identification of photodegradation by-products. *Chemosphere* 138, 675-681.
- Koumaki, E., Mamais, D., and Noutsopoulos, C., 2018. Assessment of the environmental fate of endocrine disrupting chemicals in rivers, *Science of the Total Environment* 628-629, 947-958.
- Kuzmanović, M., Ginebreda, A., Petrović, M., and Barceló, D., 2015. Risk assessment based prioritization of 200 organic micropollutants in 4 Iberian rivers. *Science of the Total Environment* 503–504, 289–299.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C, Harvey, E., Bush, E., and Ciparis S., 2009. Persistence and Migration of Alkylphenol Ethoxylate Degradation Products Associated with Land-applied Biosolids. *Microconstituents and Industrial Water Quality*, 495-510.
- Lindqvist, N., Tuhkanen, T., and Kronberg, L., 2005. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* 39, 2219–2228.
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S. *et al.*, 1996. Assessment of chemical fate in the environment using evaluative, regional and local-scale models: Illustrative

- application to chlorobenzene and linear alkylbenzene sulfonates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(9), 1638–1648.
- Mannina, G., Cosenza, A., and Viviani, G., 2017. Micropollutants throughout an integrated urban drainage model: Sensitivity and uncertainty analysis. *Journal of Hydrology* 554, 397–405.
- Matamoros, V., Duhec, A., Albaiges, J., and Bayona, J.M., 2009. Photodegradation of Carbamazepine, Ibuprofen, Ketoprofen and 17 α -Ethinylestradiol in Fresh and Seawater. *Water Air and Soil Pollution* 196,161 – 168.
- McCutcheon, S.C., 1989. *Water Quality Modeling: Transport and Surface Exchange in Rivers, Volume I*. CRC Press, Inc., Florida.
- Moriasi, D.N, Arnold, J.G., Van Liew, M.W., Bingner, R.L., Harmel, R.D., and Veith, T.L., 2007. Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *Transaction of ASABE* 50(3), 885-900.
- Neamțu, M., Frimmel, F.H., 2006. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment* 369, 295 – 306.
- Nie, Y., Qiang, Z., Zhang, H., and Ben, W., 2012. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and Purification Technology* 84, 9 – 15.
- Orlob, G.T., 1983. *Mathematical modeling of water quality: streams, lakes, and reservoirs. International*. Institute for Applied Systems Analysis, 12, Great Britain.
- Packer, J.L., Werner, J.J., Latch, D.E., McNeill, K., and Arnold, W.A., 2003. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. *Aquatic Sciences* 65, 342–351.
- Palomer, A., Pascual, J., Cabre, M., Borrás, L., Gonzalez, G., Aparici, M., and Mauleon, D., 2001. Structure-Based Design of Cyclooxygenase-2 Selectivity into Ketoprofen. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 12, 533-537.
- Petrovic, M., Sabater, S., Elosegi, A., Barcelo, D., 2016. The handbook of environmental chemistry 46 - *Emerging contaminants in river ecosystems:*

Occurrence and effects under multiple stress conditions. Springer International Publishing, Switzerland.

Pojana, G., Gomiero, A., Jonkers, N., and Marcomini, A., 2007. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environment International* 33,929–936.

Pothitou, P., and Voutsas, D., 2008. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere* 79, 1716 – 1723.

Radjenovic, J., Petrovic, M., and Barceló, D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* 43, 831–841.

Reichert, P., Borchardt, D., Henze, M., Rauch, W., Shanahan, P., Somlyódy, L. and Vanrolleghem, P.A., 2001. *River Water Quality Model No.1*. IWA Publishing Scientific and Technical Report Series, London, UK.

Reichert, P., Borchardt, D., Henze, M., Rauch, W., Shanahan, P., Somlyódy, L. and Vanrolleghem, P.A., 2001. River water quality model no. 1 (RWQM1): II. Biochemical process equations. *Water Science and Technology* 43(5), 11-30.

Richard, H.D., and Mycek, M.J., 2007. Lippincott's Illustrated Reviews: Pharmacology (3 ed.). (Ι.Σ. Παπαδόπουλος, Ed., & Β. Καραντζούλης, Trans.) Αθήνα: Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιανού Α.Ε.

Rosal, R., Rodriguez, A., Pedrigo-Melon, J.A., Petre, A., Garcia-Calvo, E., Gomez, M.J., Aguera, A., and Fernandez-Alba, A.R., 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* 44(2), 578-588.

Saagi, R., 2014. *Modelling River Water Quality for System-Wide Benchmark Simulation Models*. Division of Industrial Electrical Engineering and Automation Faculty of Engineering, Lund University, Sweden.

Sallmann, A.R., 1986. The history of Diclofenac. *The American Journal of Medicine* 80, 29-33.

- Samaras, V.G., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., Gatidou, G., and Lekkas, T.D., 2009. Determination of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewater by gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 90, 219-229.
- Seth, R., Mackay, D., and Muncke, J., 1999. Estimating the Organic Carbon Partition Coefficient and Its Variability for Hydrophobic Chemicals. *Environmental Science and Technology* 33(14), 2390-2394.
- Shareef, A., Williams, M., and Kookana, R., 2010. Concentration of Selected Endocrine Disrupting Chemicals and Pharmaceutical and Personal Care Products Entering Wastewater Treatment Plants in South East Queensland. East Queensland: *Urban Water Security Research Alliance Technical Report* No. 20.
- Singer, H., Müller, S., Tixier, C., and Pillonel, L., 2002. Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. *Environmental Science and Technology* 36, 4998–5004.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclus, H., Ferrero, G., and Comas, J., 2010. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination* 250: 653–659.
- Stasinakis, A.S., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N.S., and Lekkas, T. D., 2008. Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. *Water Research* 42, 1796-1804.
- Streeter, W.H. and Phelps, E.B., 1925. A study of the pollution and natural purification of the Ohio River. Public Health Bulletin. 146, U.S. Public Health Service, Washington D.C., USA.
- Stumpf , M., Ternes, T.A., Wilken, R.D., Rodrigues, S.V., and Baumann, W., 1999. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro. Brazil. *Science of the Total Environment* 225(1-2), 135-141.
- Thomann, R.V., Di Toro, D.M., O'Connor, D.J., 1974. Preliminary Model of the Potomac Estuary Phytoplankton. Proc. of the ASCE, *Journal Environmental Engineering Division* 100(EE3), 699-715.

- Thomas, P.M., and Foster, G.D., 2004. Determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs, caffeine, and triclosan in wastewater by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health* 39(8), 1969–1978.
- U.S. Environmental Protection Agency (2010). Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action Plan.
- Van de Meent, D., 1993. SimpleBox: a generic multimedia fate evaluation model. National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven.
- Vezzaro, L., Benedetti, L., Gevaert, V., De Keyser, W., Verdonck, F., De Baets, B., Nopens, I., Cloutier, F., Vanrolleghem, P.A., Mikkelsen, P.S., 2014. A model library for dynamic transport and fate of micropollutants in integrated urban wastewater and stormwater systems. *Environmental Modelling & Software* 53, 98-111.
- Vincent, M.D., and Sneddon, J., 2009. Nonylphenol: An overview and its determination in oysters and wastewaters and preliminary degradation results from laboratory experiments. *Microchemical Journal* 92, 112 – 118.
- Wishart, D.S., Knox, C., Guo, A.C., Shrivastava, S., Hassanali, M., Stothard, P., Chang, Z., and Woolsey, J., 2006. DrugBank: a comprehensive resource for in silico drug discovery and exploration. *Nucleic Acids Research* 34, D668–D672.
- Wool, T.A., Ambrose, Jr.R.B., Martin, J.L., 2001. Water quality analysis simulation program (WASP) Version 6.0., United States Environmental Protection Agency, Region 4, Atlanta, GA.
- Wool, T.A., Ambrose, Jr.R.B., Martin, J.L., and Comer, E.A., 2001. The Water Quality Analysis Simulation Program, WASP6; Part A: Model Documentation. U.S. Environmental Protection Agency, Center for Exposure Assessment Modeling, Athens, GA.
- Zgola-Grzeskowiak, A., Grzeskowiak, T., and Rydlichows, R., 2009. Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area. *Chemosphere* 75(4), 513 – 518.
- Ziylan, A., and Ince, N.H., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by

conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* 187, 24-36.

Zorita, S., Martensson, L., and Mathiasson, L., 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the Total Environment* 407, 2760–2770.

Ελληνική βιβλιογραφία

Ανδρεαδάκης, Α., Πανταζίδου, Μ., και Σταθόπουλος, Α., 2008. *Περιβαλλοντική Τεχνολογία*. Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.

Αξιομακάρου, Μ., 2013. *Διερεύνηση της επίδρασης των χαρακτηριστικών των λυμάτων στην απομάκρυνση των μικροοργανικών ενώσεων κατά την χλωρίωση επεξεργασμένων λυμάτων*. ΕΜΠ, Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, Αθήνα.

Ειδική Γραμματεία Υδάτων, 2013α. Χαρακτηρισμός και τυπολογία επιφανειακών υδατικών συστημάτων και αρχικός και περαιτέρω χαρακτηρισμός των υπόγειων υδατικών συστημάτων. *Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας*, Τεύχος 5.

Ειδική Γραμματεία Υδάτων, 2013β. Ανάλυση ανθρωπογενών πιέσεων και των επιπτώσεών τους στα επιφανειακά και υπόγεια υδατικά συστήματα. *Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας*, Τεύχος 8.

Ευταξίας, Α., 2013. *Διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ενώσεων κατά την εφαρμογή υπεριώδους και ηλιακής ακτινοβολίας σε επεξεργασμένα λύματα και νερά*. ΕΜΠ, Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, Αθήνα.

Θωμαΐδης, Ν. Σ., 2011. *Διερεύνηση της παρουσίας αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας (emerging contaminants) στα υγρά απόβλητα του ΚΕΛ Ψυτάλλειας*. Ενδιάμεση έκθεση του έργου, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα.

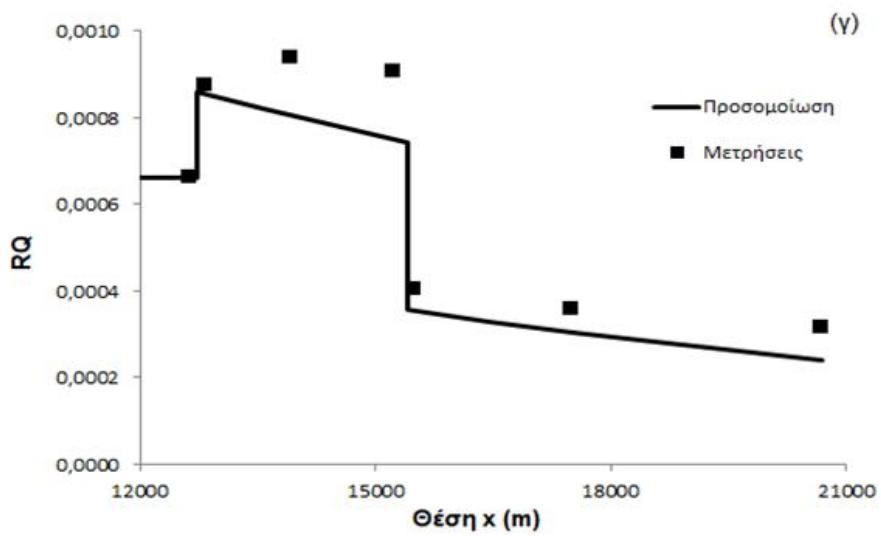
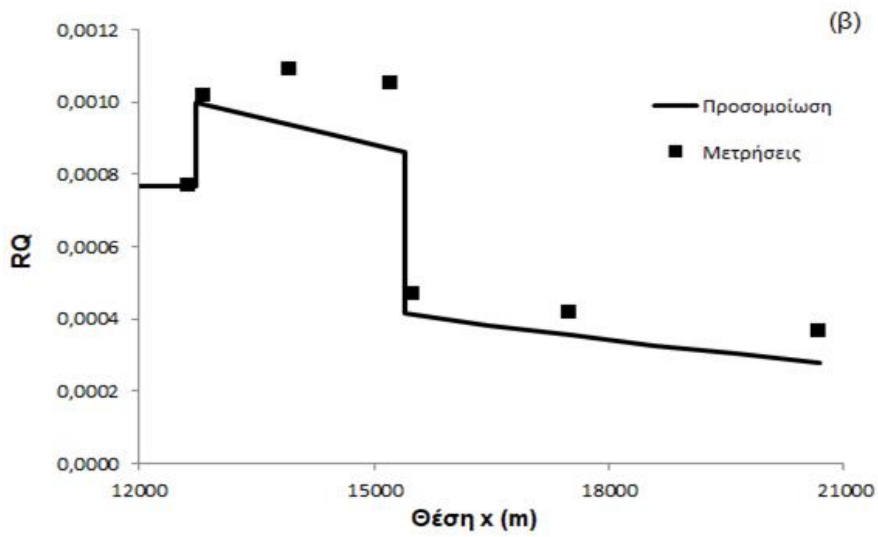
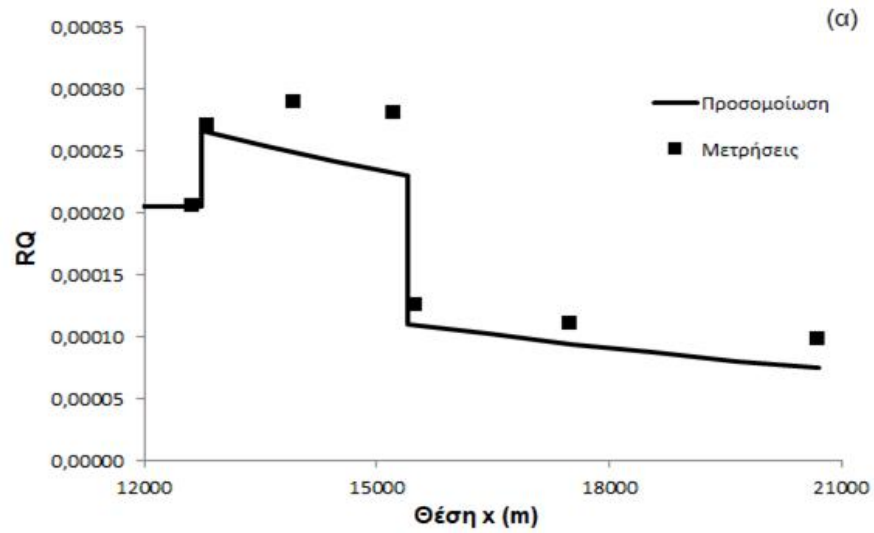
Κατσιγιάννης, Α., 2012. *Προσρόφηση φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών σε στήλες ενεργού άνθρακα*. ΕΜΠ, Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, Αθήνα.

Κουτσογιάννης, Δ., Μαμάσης, Ν., και Ευστρατιάδης, Α., 2003. Υδρολογική μελέτη λεκάνης Σπερχειού. *Υδρολογική-Υδραυλική Μελέτη για την Αντιπλημμυρική Προστασία της Νέας Διπλής Σιδηροδρομικής Γραμμής κατά τη Διέλευσή της από την Περιοχή του Ποταμού Σπερχειού*. Αθήνα.

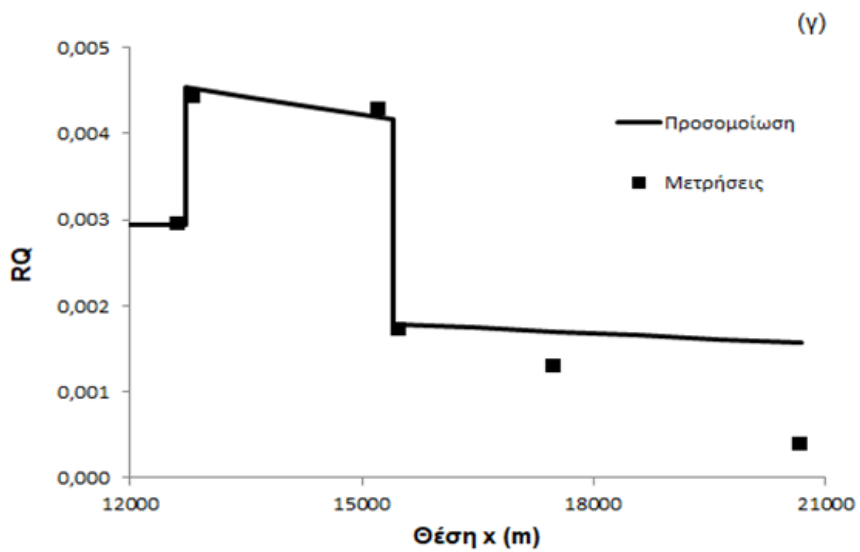
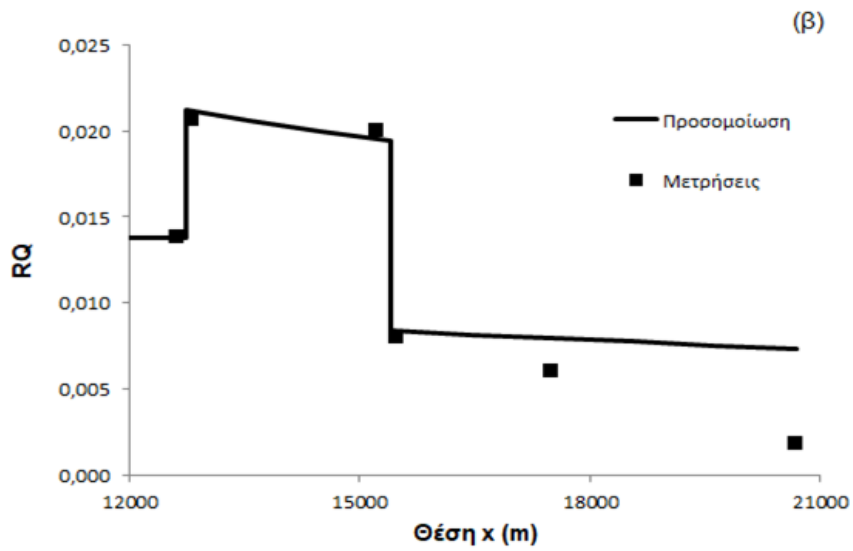
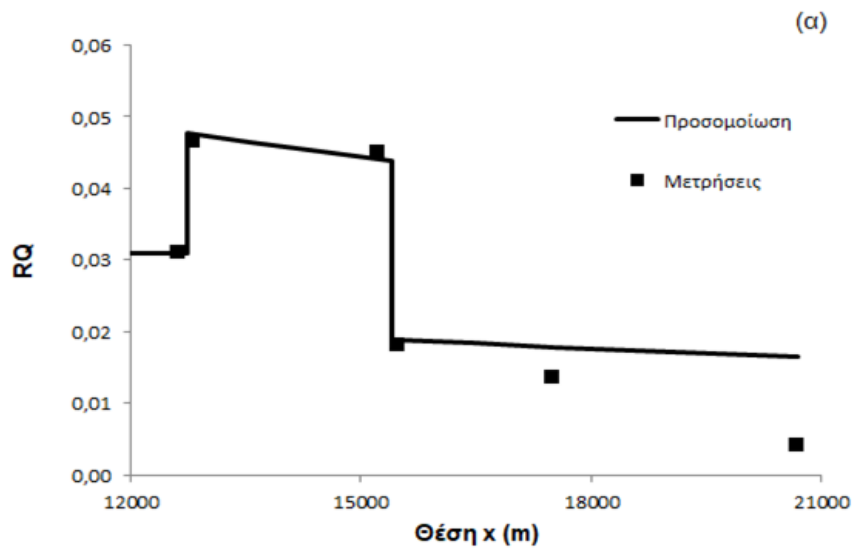
Ιστοσελίδες

<http://switchon.emvis.gr/prisma>

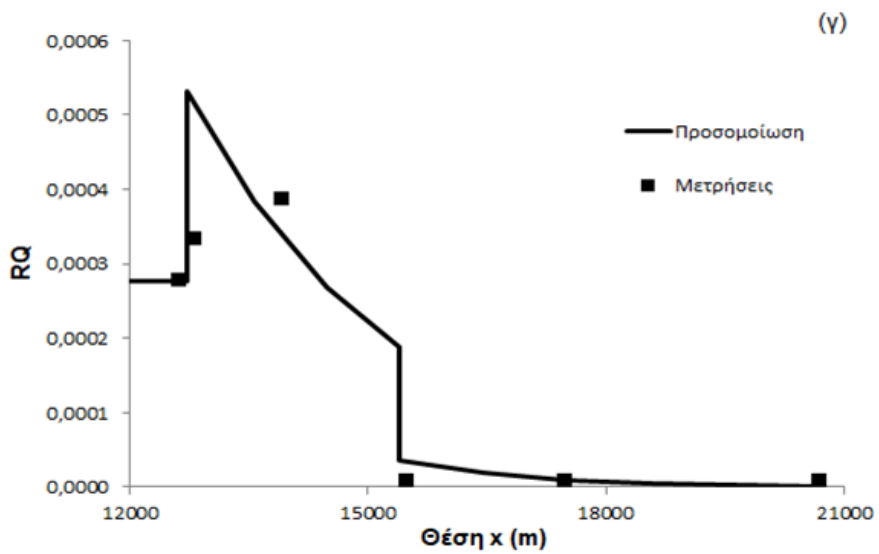
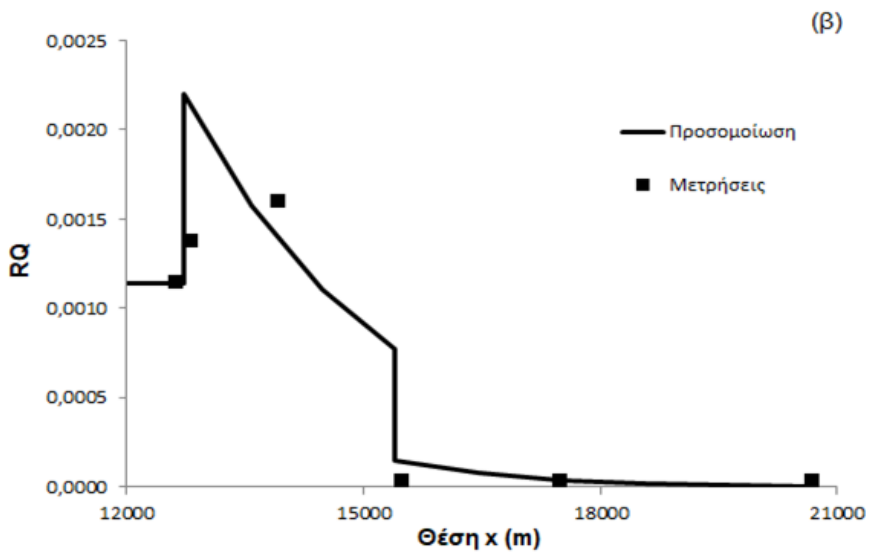
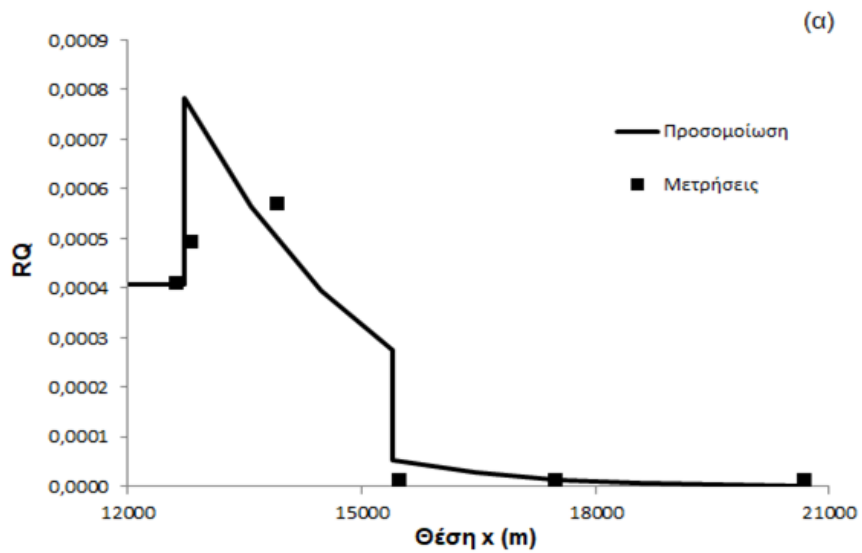
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



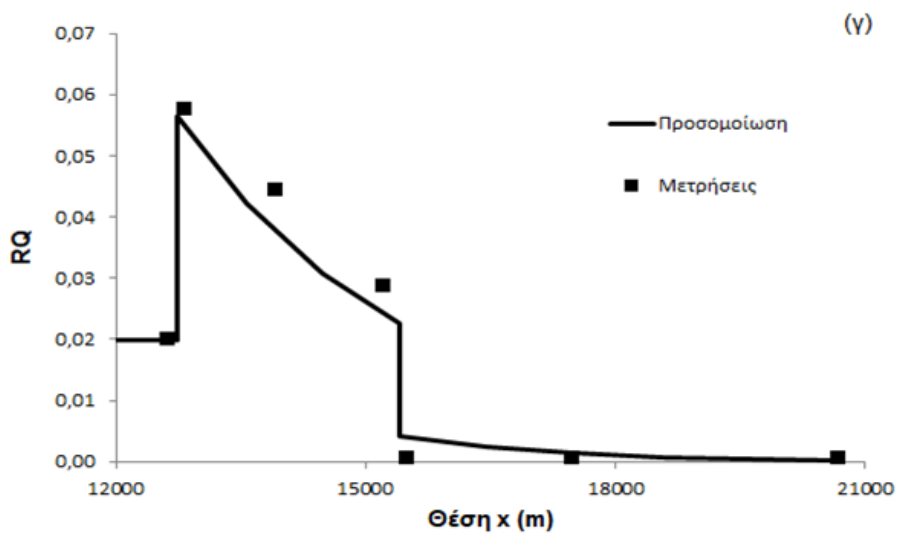
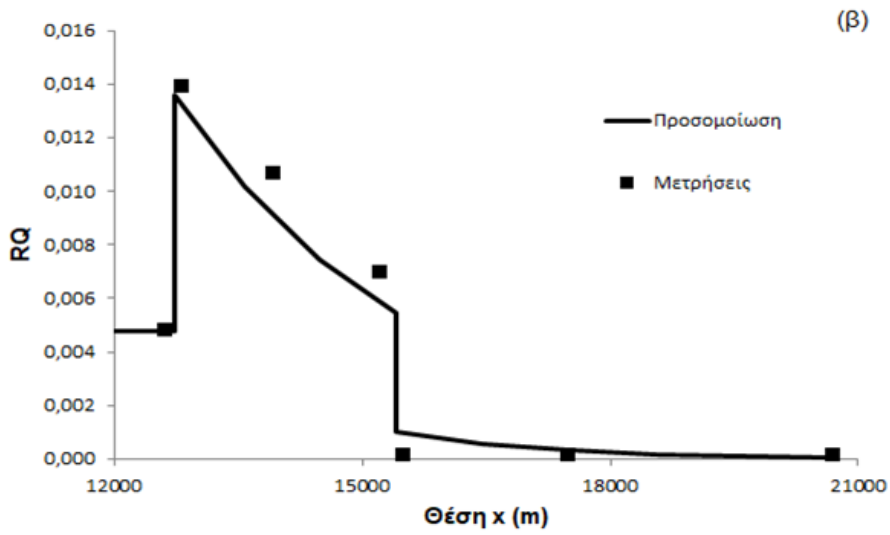
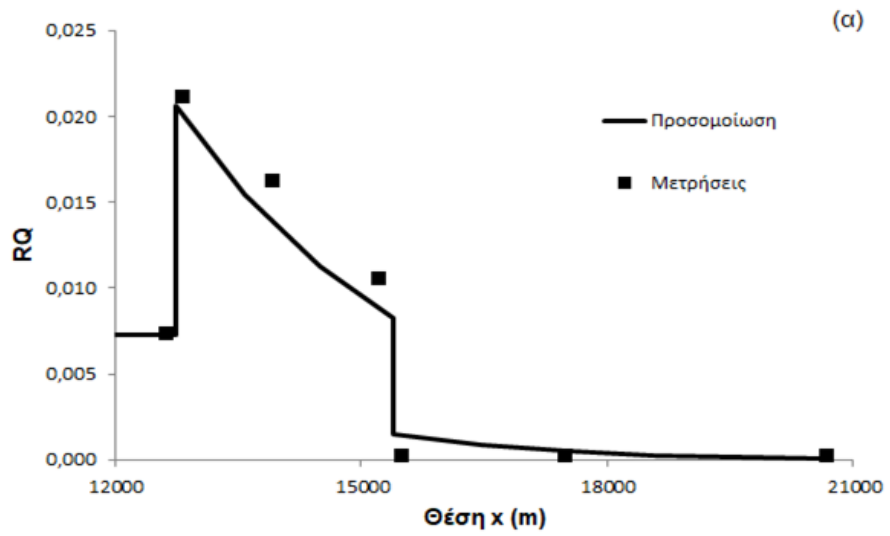
Σχήμα Π.1: Κατανομή του RQ του NPX για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



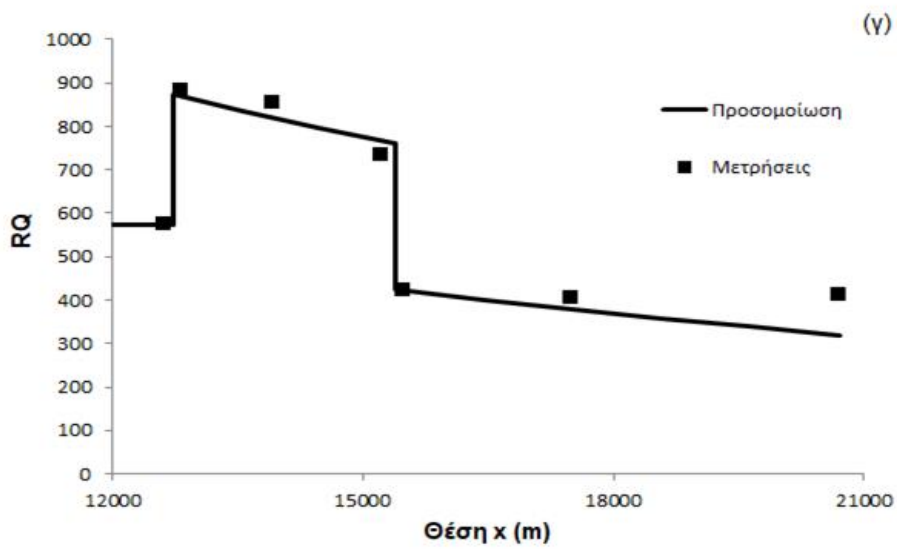
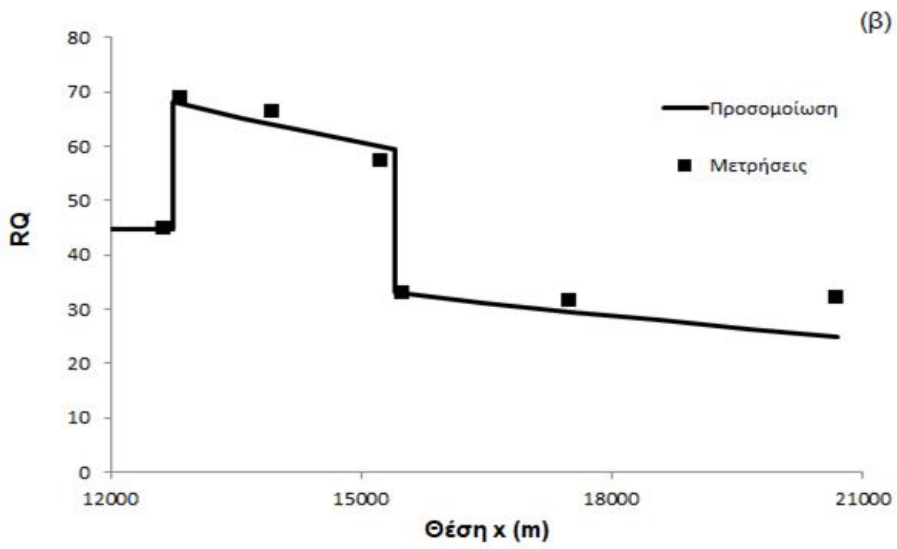
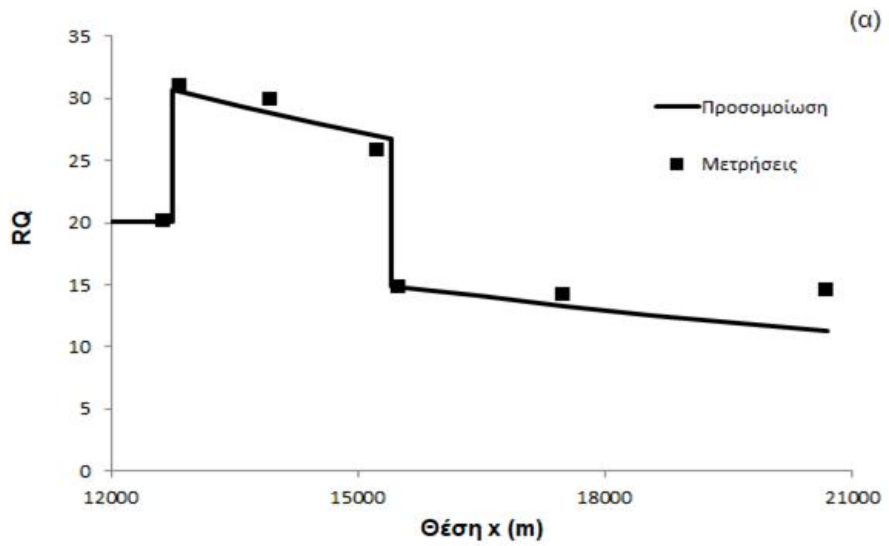
Σχήμα Π.2: Κατανομή του RQ του IBU για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



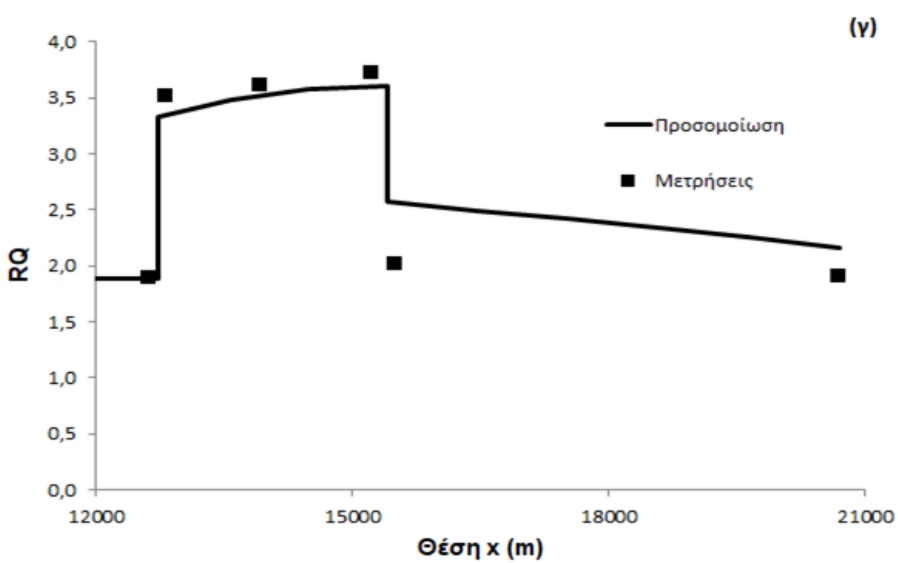
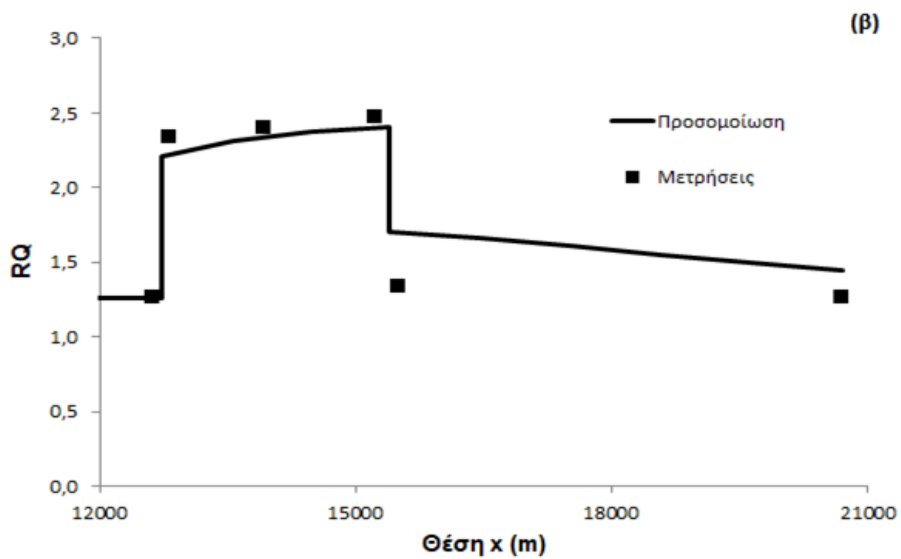
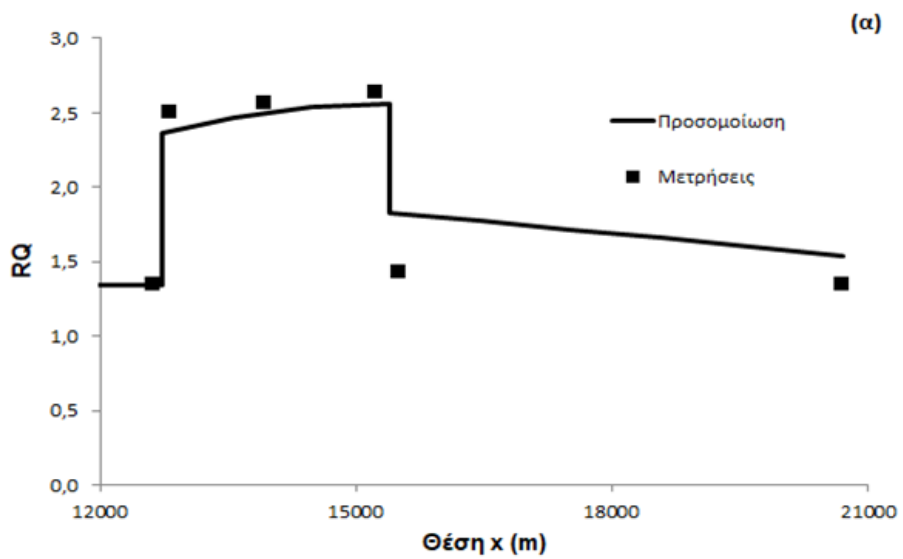
Σχήμα Π.3: Κατανομή του RQ του KTP για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



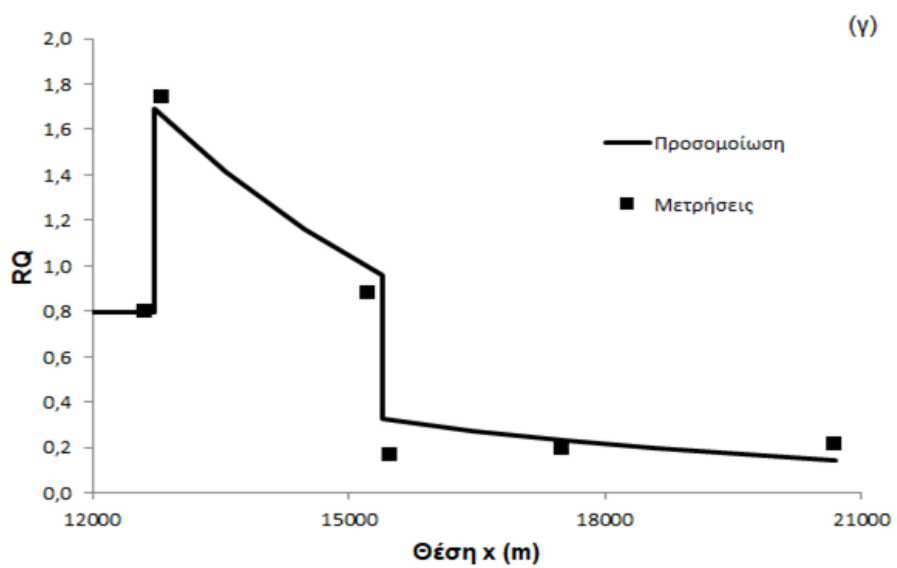
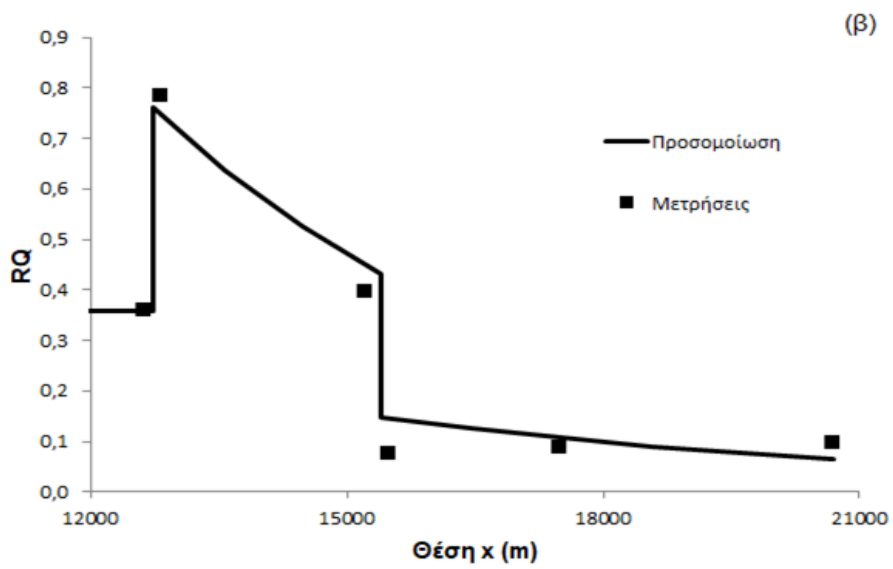
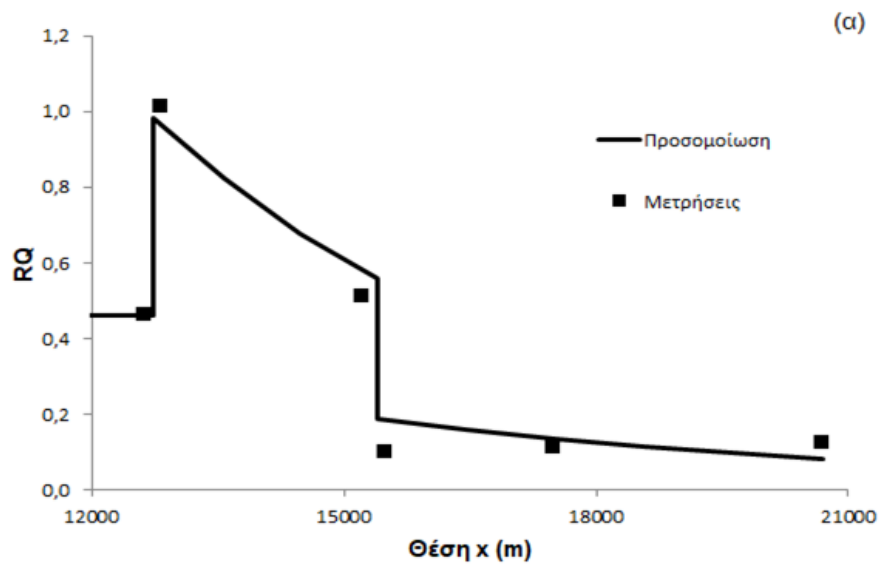
Σχήμα Π.4: Κατανομή του RQ του DCF για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



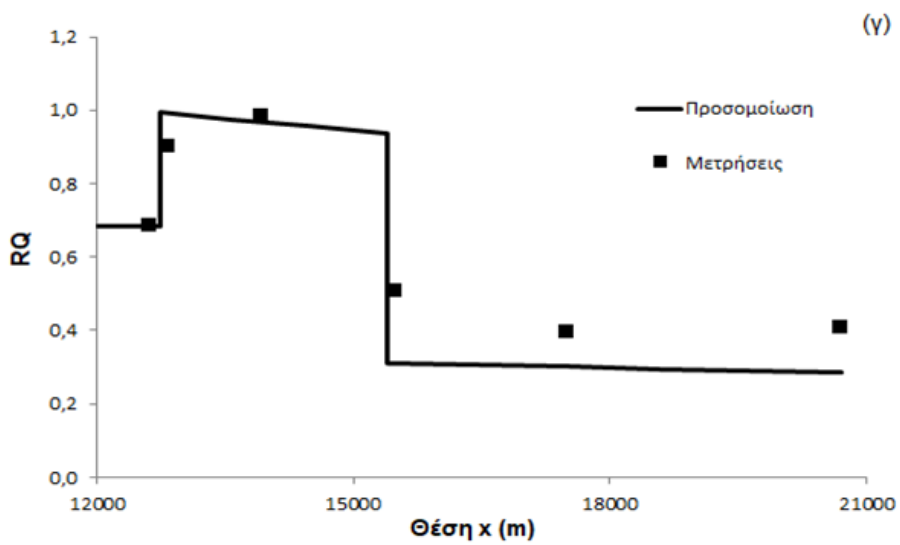
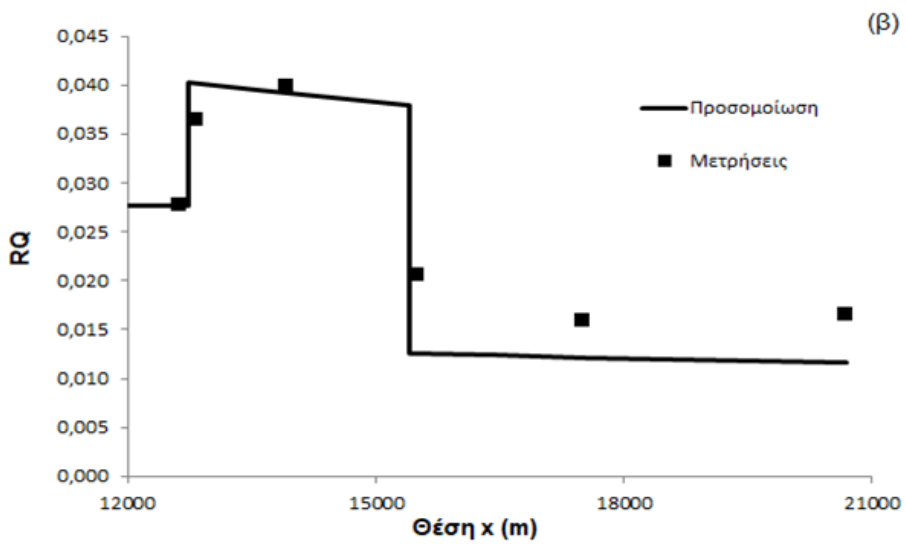
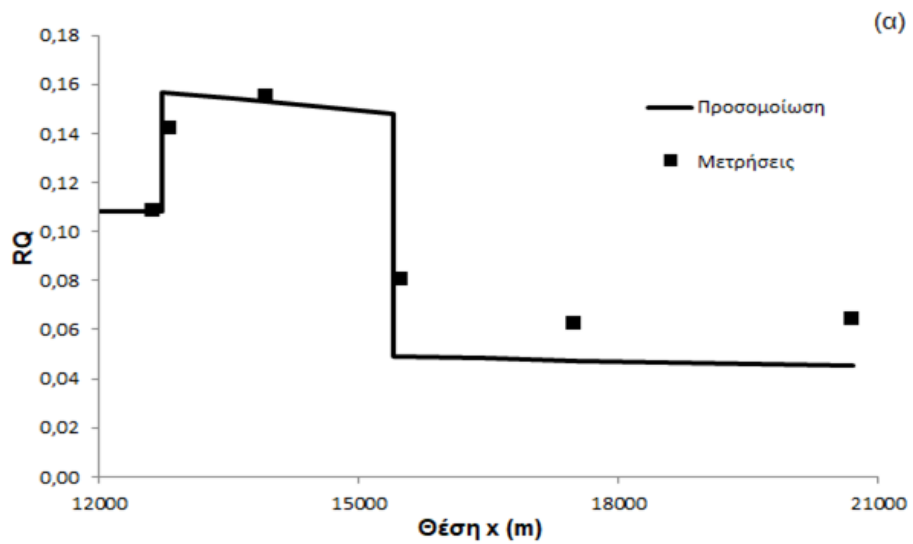
Σχήμα Π.5: Κατανομή του RQ του NP για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



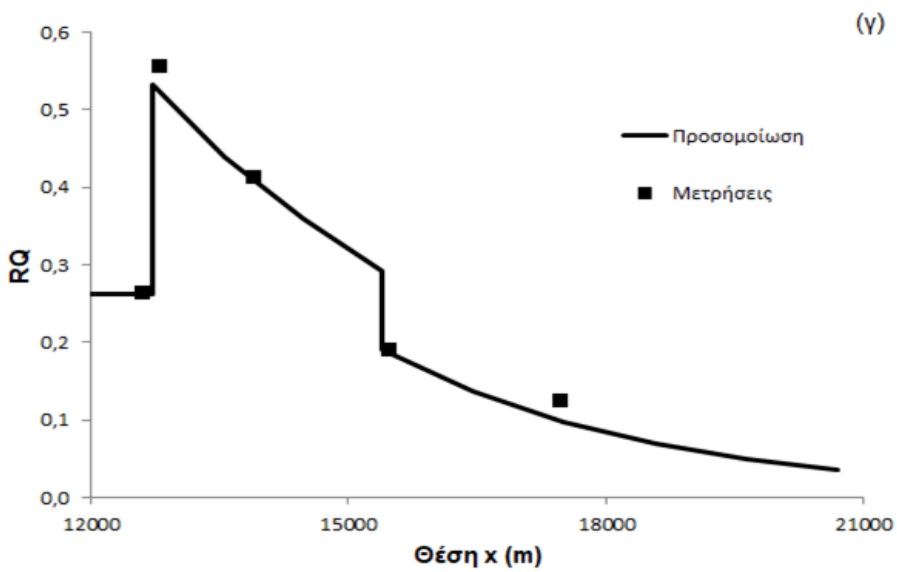
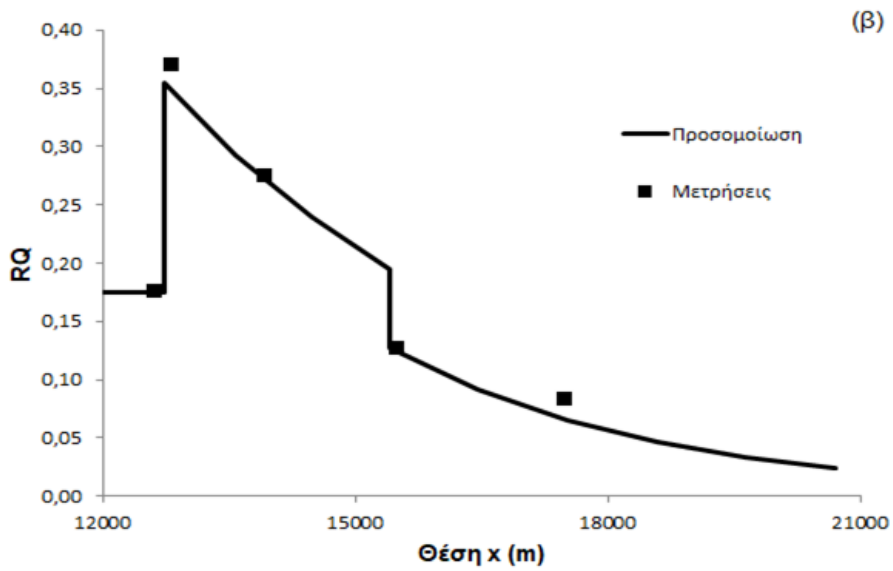
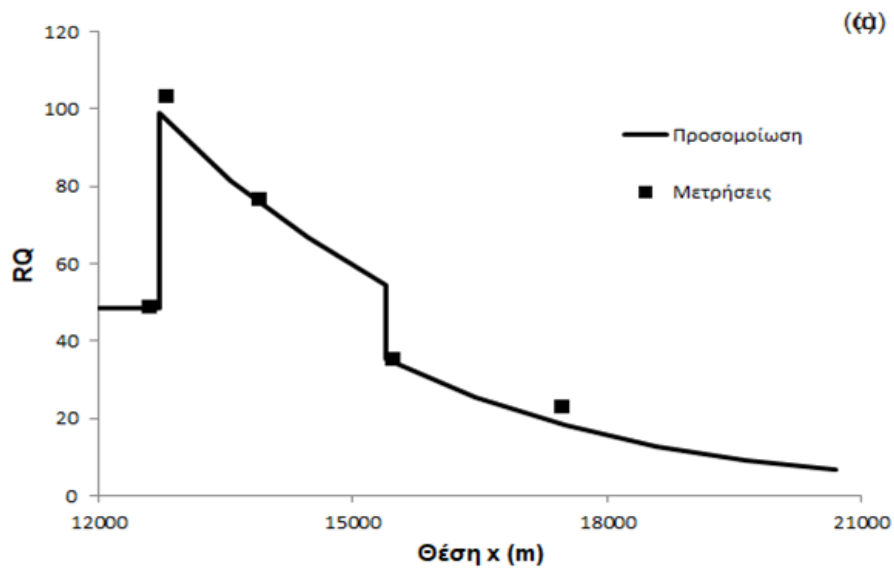
Σχήμα Π.6: Κατανομή του RQ του NP1EO για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



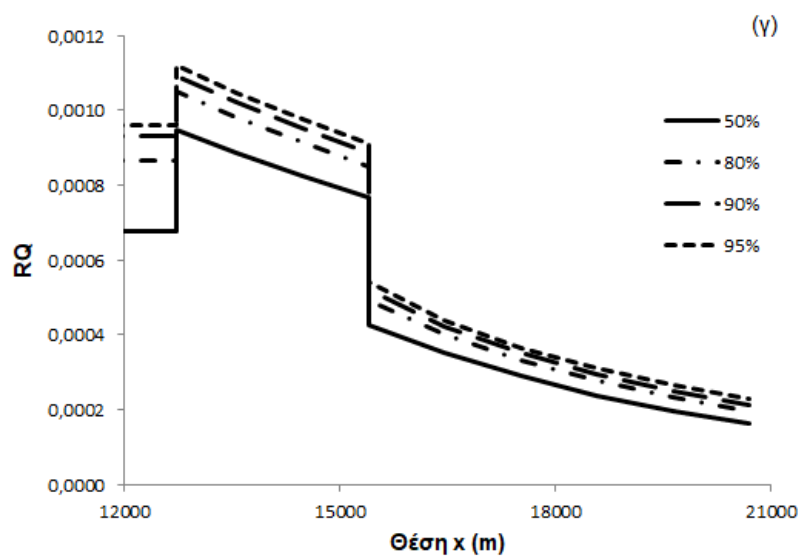
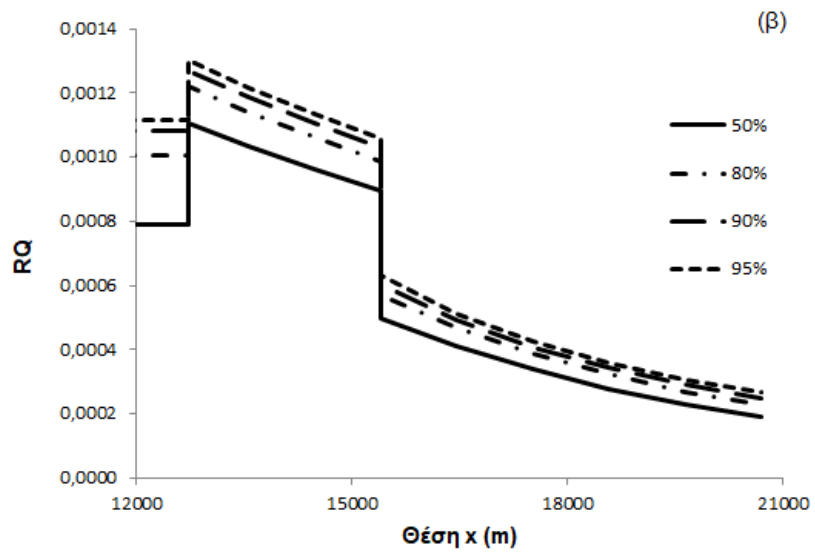
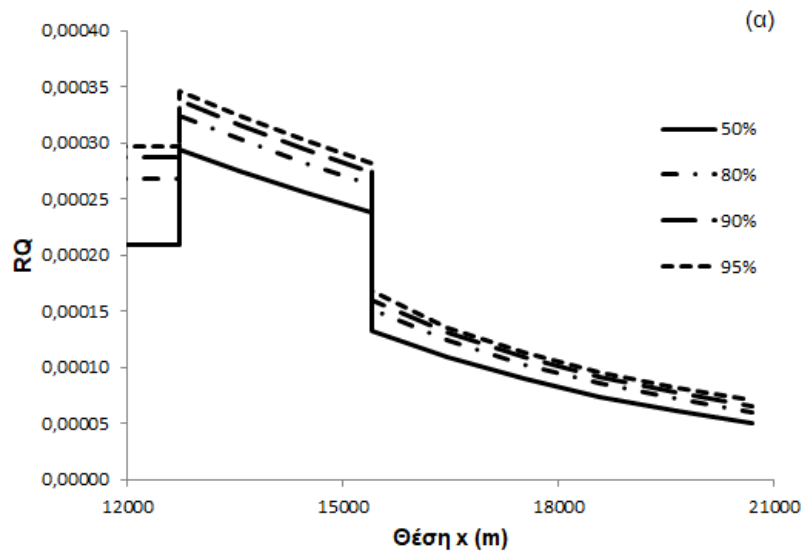
Σχήμα Π.7: Κατανομή του RQ του NP2EO για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



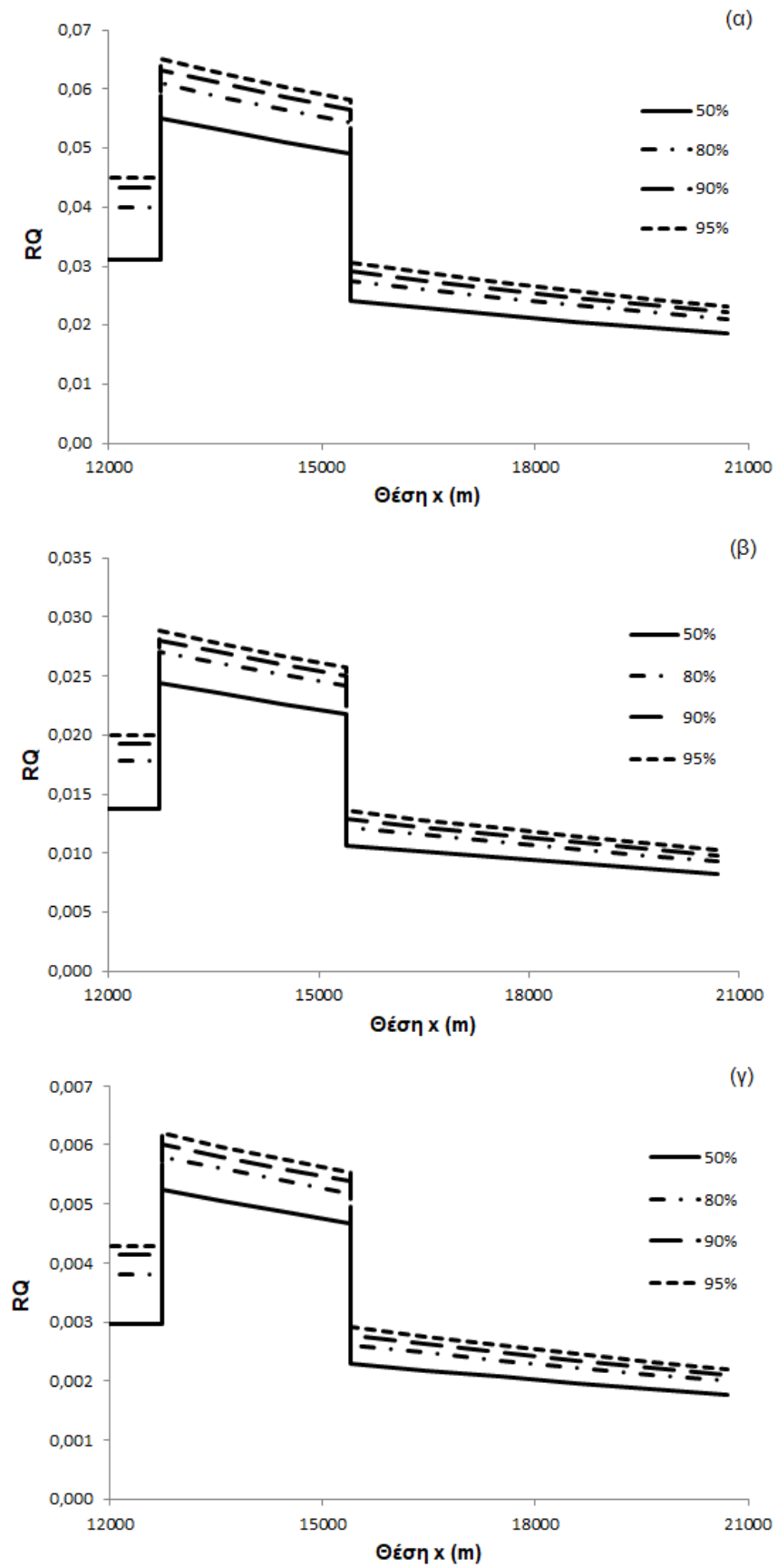
Σχήμα Π.8: Κατανομή του RQ του BPA για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



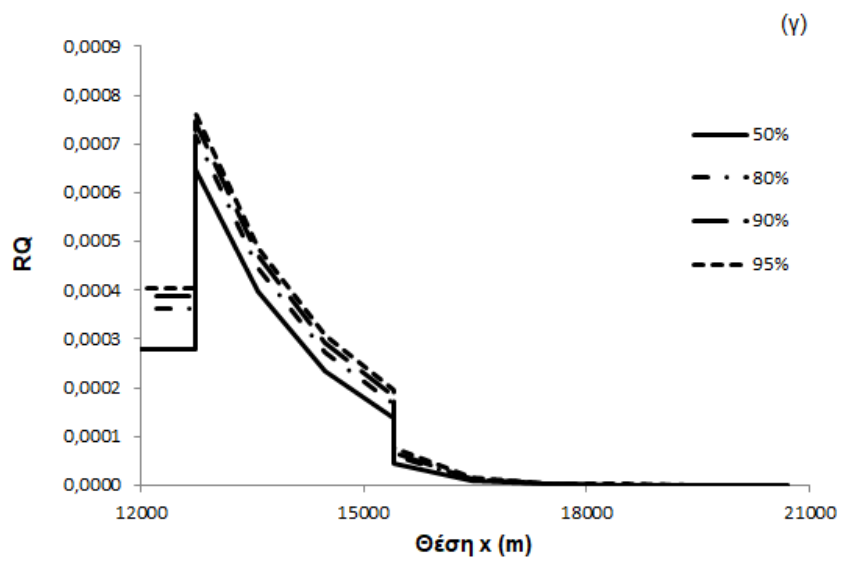
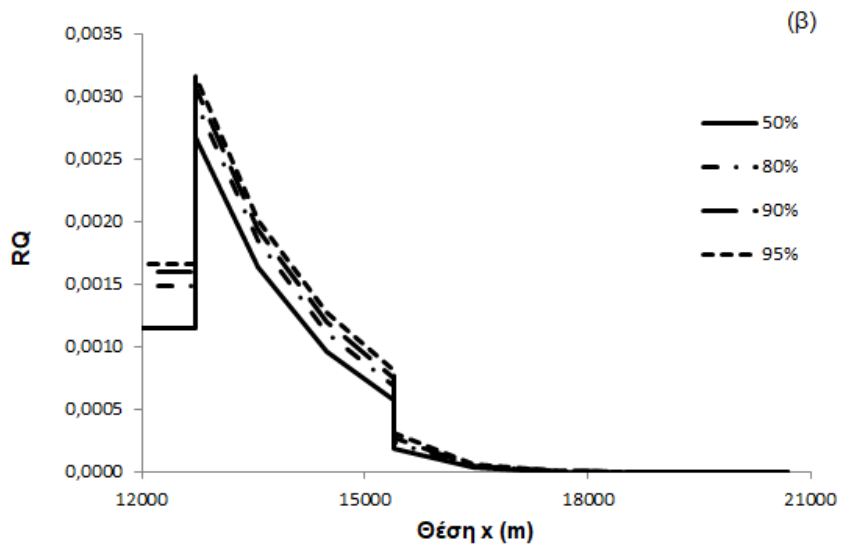
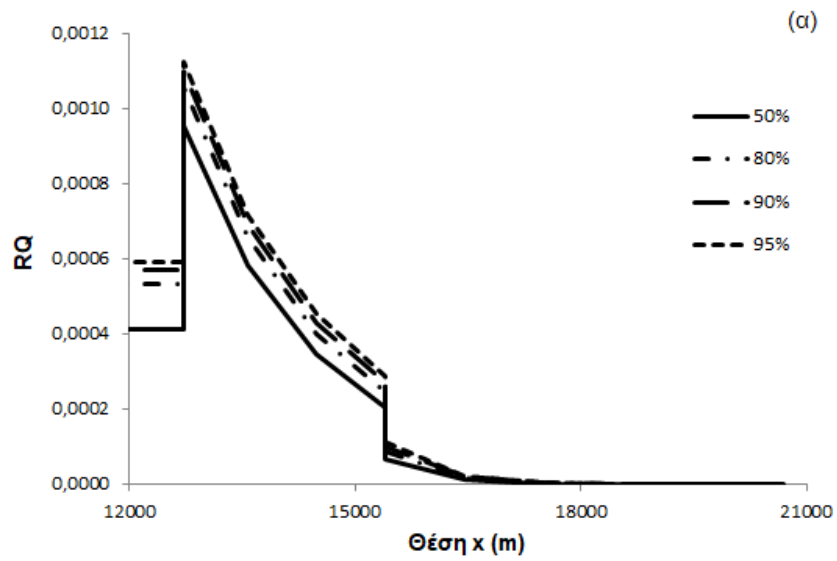
Σχήμα Π.9: Κατανομή του RQ του TCS για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



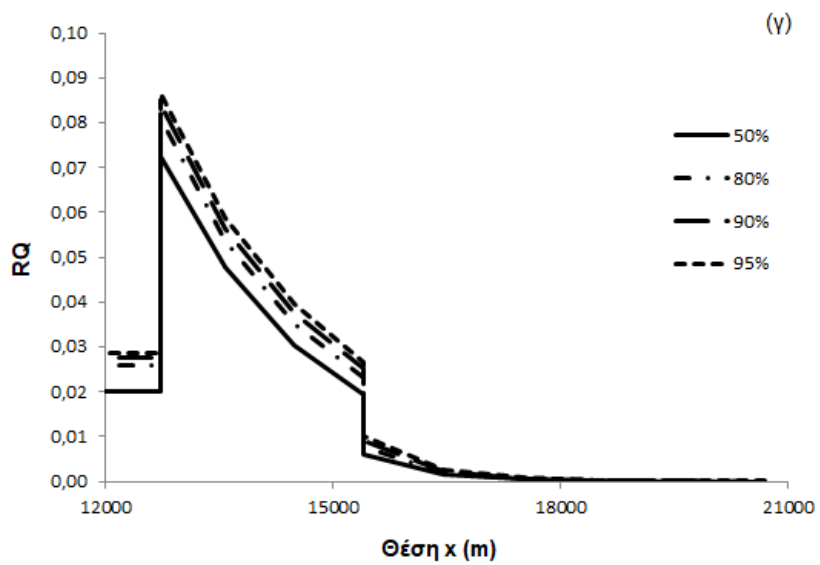
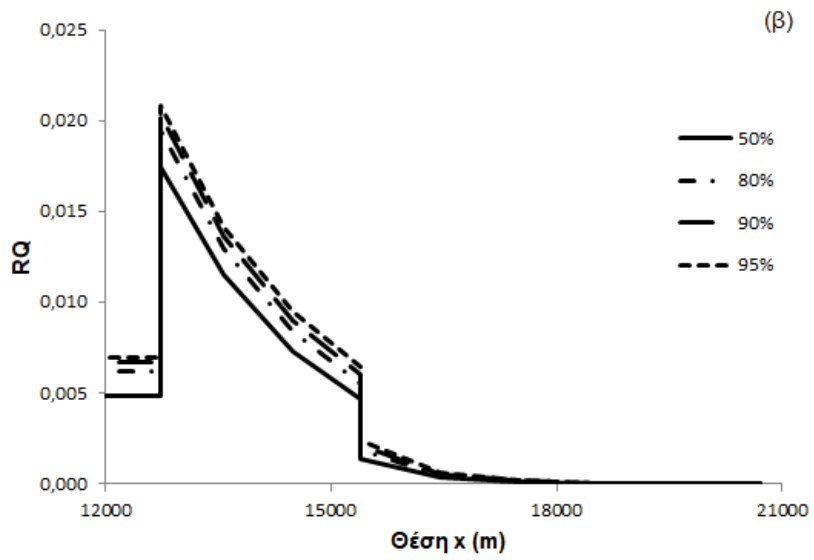
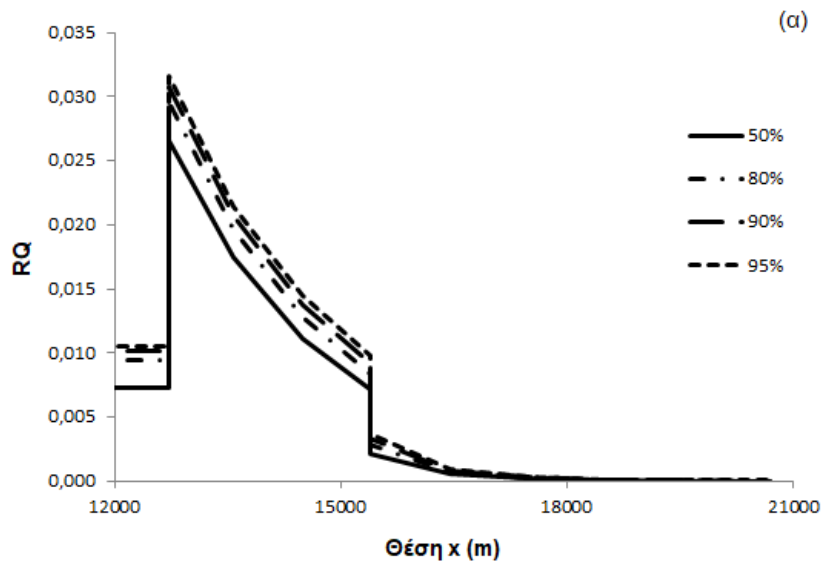
Σχήμα Π.10: Κατανομή του RQ του NPX για αβεβαιότητα 5%, 10%, 20% και 50% για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



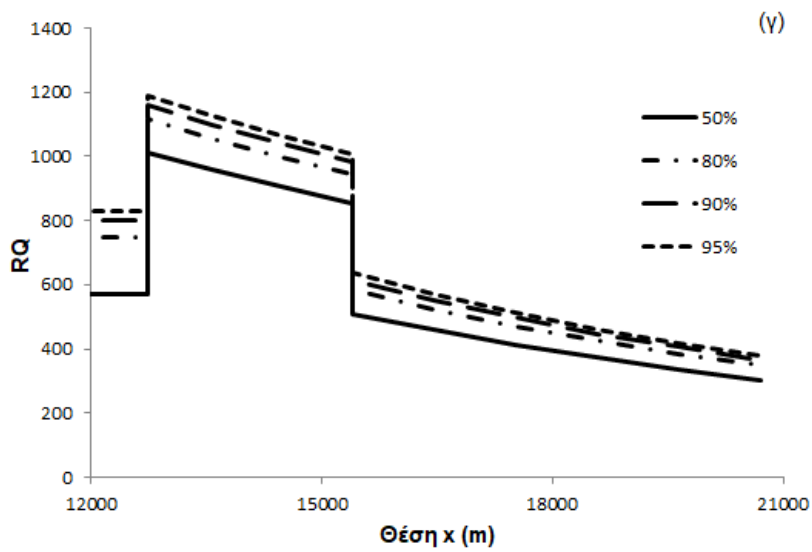
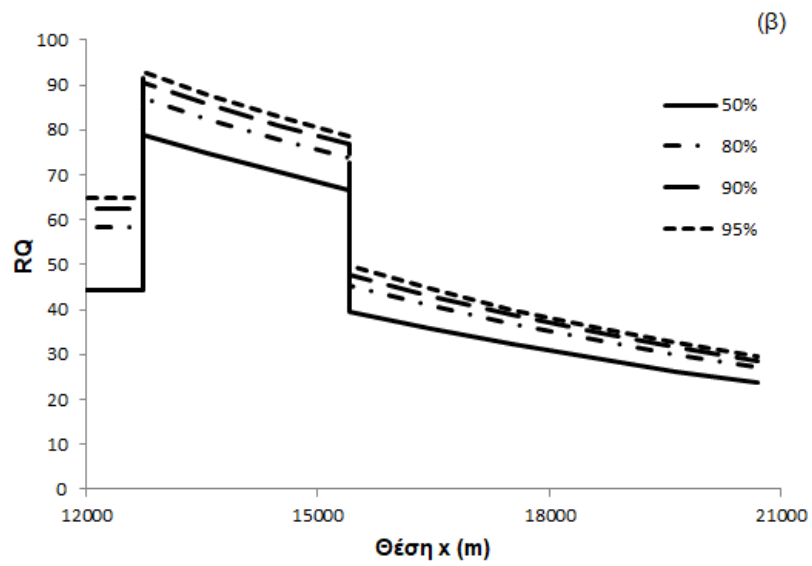
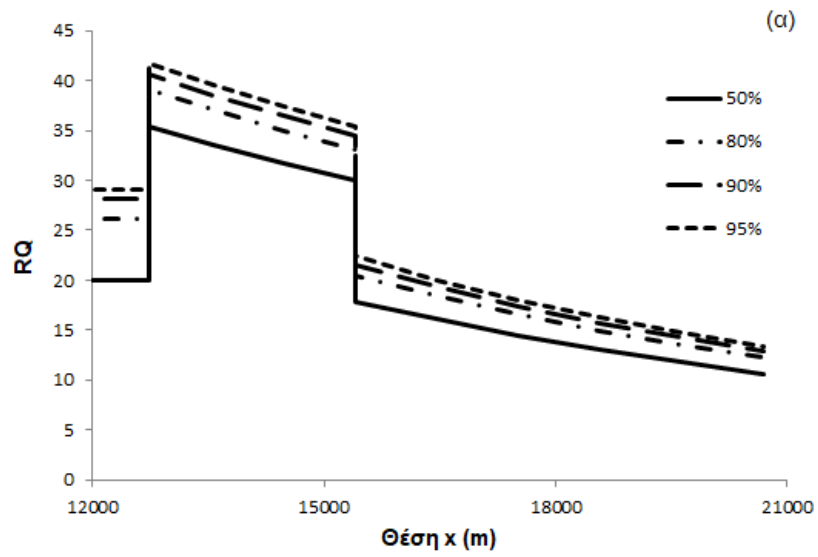
Σχήμα Π.11: Κατανομή του RQ του IBU για αβεβαιότητα 5%, 10%, 20% και 50% για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



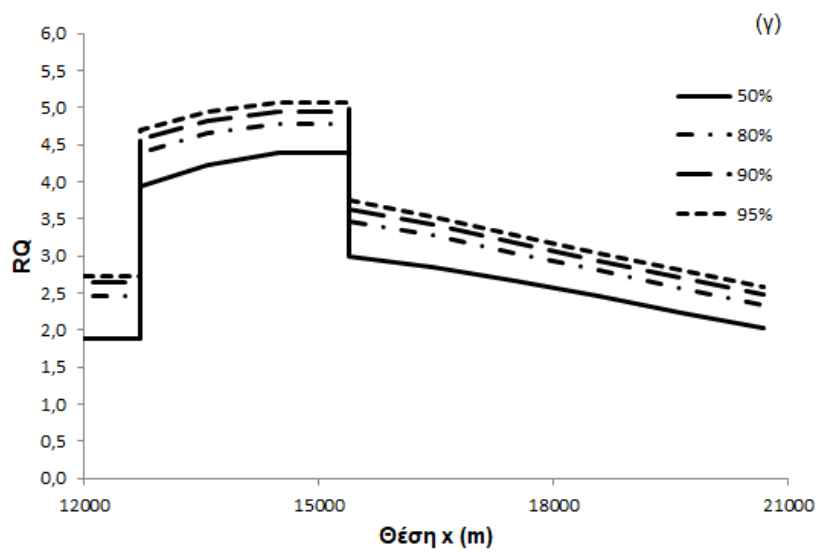
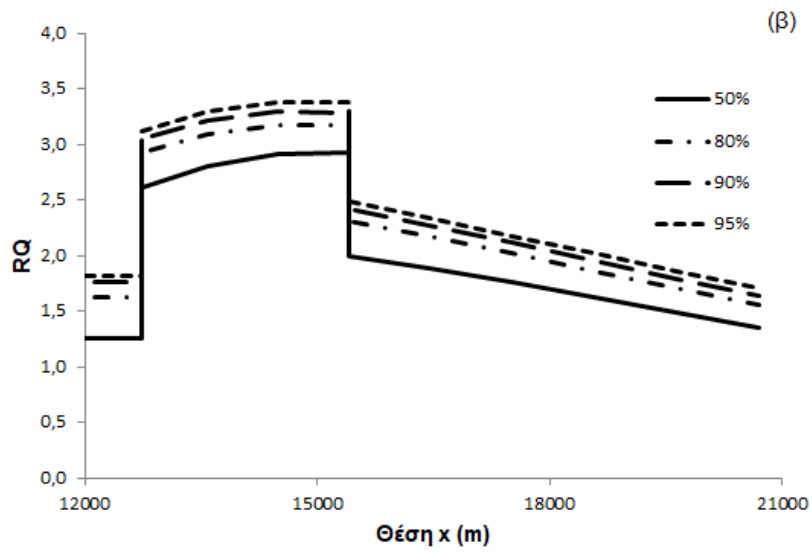
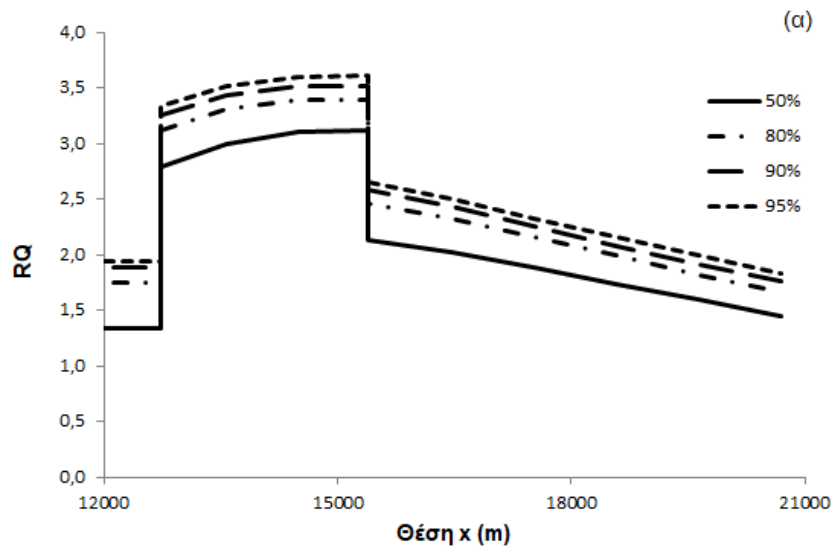
Σχήμα Π.12: Κατανομή του RQ του KTP για αβεβαιότητα 5%, 10%, 20% και 50% για (α) άλγη, (β) Daphnia magna, (γ) ψάρια



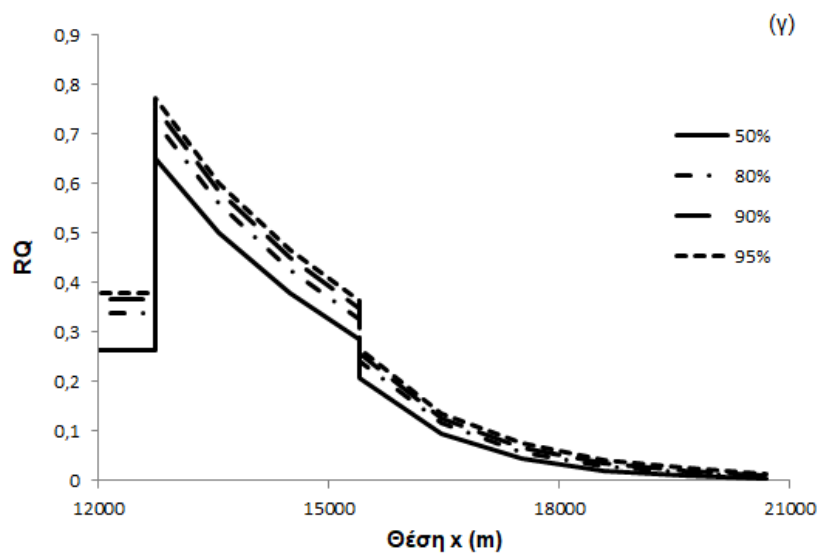
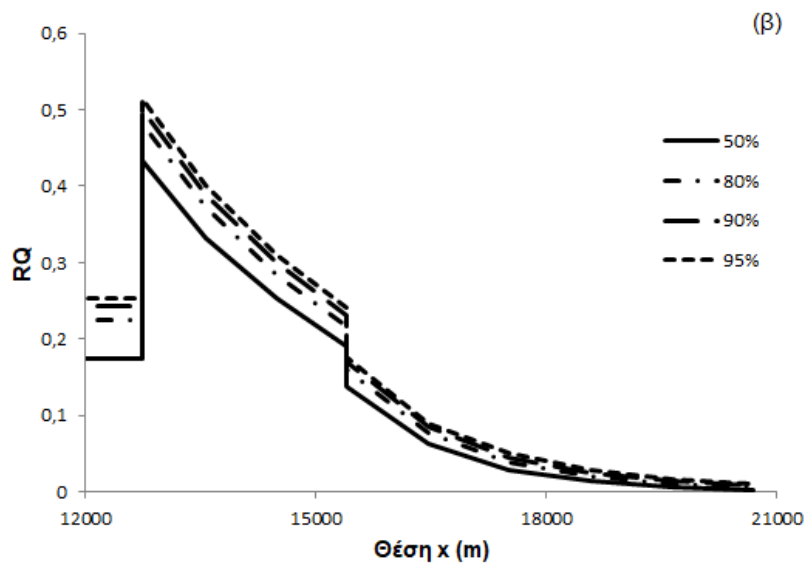
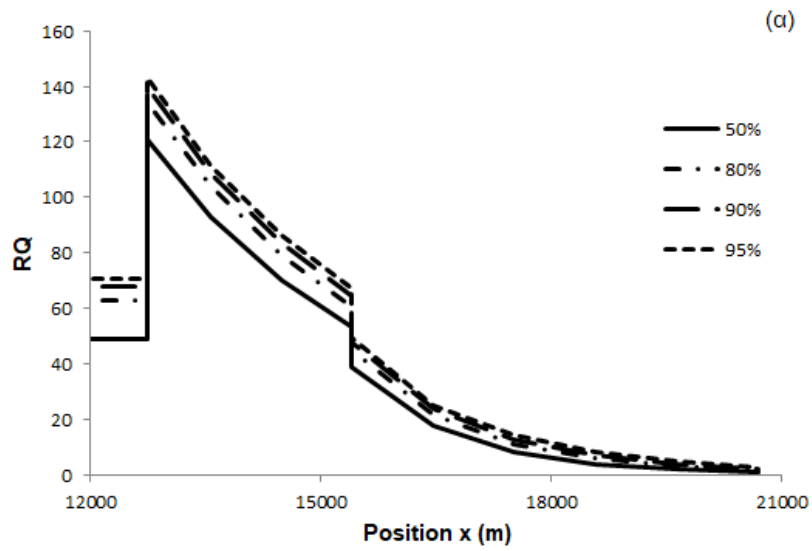
Σχήμα Π.13: Κατανομή του RQ του DCF για αβεβαιότητα 5%, 10%, 20% και 50% για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



Σχήμα Π.14: Κατανομή του RQ του NP για αβεβαιότητα 5%, 10%, 20% και 50% για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



Σχήμα Π.15: Κατανομή του RQ του NP1EO για αβεβαιότητα 5%, 10%, 20% και 50% για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια



Σχήμα Π.16: Κατανομή του RQ του TCS για αβεβαιότητα 5%, 10%, 20% και 50% για (α) άλγη, (β) *Daphnia magna*, (γ) ψάρια