



Τεχνολογικό
Πανεπιστήμιο
Κύπρου

Σχολή Γεωτεχνικών
Επιστημών και Διαχείρισης
Περιβάλλοντος

Πτυχιακή εργασία

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΜΕ
ΚΟΚΚΟΥΣ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (CaO_2)
ΓΙΑ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΑΝΘΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ
ΚΥΑΝΟΒΑΚΤΥΡΙΩΝ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ
ΤΟΥ CaO_2 ΣΤΟ ΖΩΩΠΛΑΓΚΤΟΝ**

Νεκτάριος Ευσταθίου

Λεμεσός, Μάιος 2021

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή εργασία

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΜΕ ΚΟΚΚΟΥΣ
ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (CaO_2) ΓΙΑ
ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΑΝΘΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ
ΚΥΑΝΟΒΑΚΤΥΡΙΩΝ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ
 CaO_2 ΣΤΟ ΖΟΩΠΛΑΓΚΤΟΝ

του

Νεκτάριος Ευσταθίου

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δρ. Μαρία Γ. Αντωνίου

Λεμεσός, Μάιος 2021

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Νεκτάριος Ευσταθίου, Μάιος 2021

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Χημικής Μηχανικής του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την Επίκουρη Καθηγήτρια Δρ. Μαρία Γ. Αντωνίου για την αποδοχή στην ερευνητική της ομάδα και για την στήριξη καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Αυτή διπλωματική εργασία με βοήθησε στην απόκτηση γνώσεων στην ανάπτυξη εργαστηριακών δεξιοτήτων και μεθοδολογίας της έρευνας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Διδακτορική Φοιτήτρια του Εργαστηρίου Επεξεργασίας Υδάτων – WTL AQUA κα. Ελένη Κελίρη η οποία με καθοδηγούσε στα πειράματα και ήταν δίπλα μου καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων της διπλωματικής μου. Ήταν αμέτρητη η πολύτιμη βοήθεια της που μου παρείχε καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων και μου έδωσε μια πολύτιμη βάση στο αντικείμενο του πτυχίου μου. Επίσης, θα ήθελα να την ευχαριστήσω και για την διευκόλυνση που μου παρείχε με το μεταφορικό της μέσο στα σημεία δειγματοληψίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ερευνητικό Συνεργάτη του Εργαστηρίου Επεξεργασίας Υδάτων – WTL AQUA Άγγελος Σοφοκλέους για την πολύτιμη βοήθεια του στην διευκόλυνση με το μεταφορικό του μέσο στην διαδρομή Λευκωσία-Λεμεσός στα εργαστήρια και Λεμεσό-Λευκωσία καθώς και στα σημεία δειγματοληψίας κατά την διάρκεια εργοδότησης του στο Εργαστήριο. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την πολύτιμη βοήθεια του που μου παρείχε στην διάρκεια των πειραμάτων.

Ευχαριστίες στον Οργανισμό Cyprus Seeds για την χρηματοδότηση της παρούσας έρευνας στα πλαίσια του προγράμματος CYanOxi (2019-2021).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την απόφοιτη φοιτήτρια των Χημικών Μηχανικών Αλεξάνδρα Καβαλλιεράτου για την μεγάλη φιλοξενία της στην φοιτητική εστία που μου παραχώρησε έτσι ώστε να διευκολυνθώ για την διενέργεια των εργαστηριακών πειραμάτων μου κατά την διάρκεια του εαρινού εξαμήνου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές, φίλους, την οικογένεια και τους συγγενείς μου για την πνευματική και σωματική στήριξη τους για την ενθάρρυνση καθόλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω Τον Ουράνιο Πατέρα Χριστό και Την Ουράνια Μητέρα Παναγία για την ενδυνάμωση της ψυχικής μου δύναμης μέσα από τις Προσευχές μου για την ολοκλήρωση των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα υδάτινα οικοσυστήματα γλυκού νερού είναι μια σημαντική πηγή για την ευημερία όλων των ζωντανών οργανισμών και του ανθρώπου παρέχοντας εξυπηρέτηση στις βασικές τους ανάγκες. Δυστυχώς, τα τελευταία χρόνια οι υδάτινοι πόροι έχουν επιβαρυνθεί από την απόρριψη βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων τα οποία οδηγούν στην υπερφόρτωση των επιφανειακά υδάτινων σωμάτων με θρεπτικά συστατικά. Η υπερφόρτωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την συστηματική παρουσία ευτροφισμού, που είναι ένας από τους σοβαρότερους κινδύνους της υποβάθμισης των υδάτων. Ο ευτροφισμός συμβάλλει στην υπερβολική ανάπτυξη φυτοπλαγκτού, γνωστή και ως κυανοβακτηριακή άνθιση. Μερικά γένη κυανοβακτηρίων παράγουν τοξικούς βιοδραστικούς μεταβολίτες, γνωστές ως κυανοτοξίνες, οι οποίοι προκαλούν σημαντικές αλλαγές στην ποιότητα των υδάτων, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζουν και όλους τους υπόλοιπους υδάτινους οργανισμούς της λίμνης. Οι μαζικοί θάνατοι ψαριών είναι σύνηθες φαινόμενο κατά την άνθιση των κυανοβακτηρίων. Ως εκ τούτου, κάθε κράτος της ΕΕ υποχρεώνεται να συμβάλλει ενεργά στην προστασία των υδάτινων σωμάτων έτσι ώστε να αποφευχθεί η περαιτέρω υποβάθμισή τους, αλλά και τη διατήρηση των φυσικοχημικών παραμέτρων του νερού εντός των επιθυμητών επιπέδων. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, απαιτείται διενέργεια παρακολούθησης των υδάτινων σωμάτων με την χρήση των δεικτών, όπως συνολικός φώσφορος (TP) και άζωτο (TN), ως δείκτες ευτροφισμού έτσι ώστε τα κράτη να συμμορφώνονται στα προτεινόμενα όρια των θρεπτικών ουσιών. Η αποκατάσταση των ήδη επιβαρυσμένων εύτροφων υδάτινων οικοσυστημάτων μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών, φυσικών, μηχανικών και βιολογικών μεθόδων. Με βάση τα πιο πάνω γίνεται αναφορά στο πρώτο κεφάλαιο της μελέτης της εισαγωγής εστιάζοντας παραπάνω στον ευτροφισμό.

Η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην εξέταση της αποτελεσματικότητας των μεταλλικών κόκκων υπεροξειδίου του ασβεστίου (CaO_2) και του υγρού υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ως οξειδωτικά μέσα για τον περιορισμό των κυανοβακτηριακών ανθίσεων στις καλλιέργειες, των *Microcystis* sp. και *Aphanizomenon* sp. Με την χρήση υπεροξειδίου του ασβεστίου (CaO_2) καταστρέφει τα παραπάνω κυανοβακτηριακά κύτταρα, όπως πιθανόν με το υγρό H_2O_2 που αναστέλλει την μεταφορά e^- στο φωτοσύστημα II (PSII), με αποτέλεσμα τη θανάτωση τους. Η σταδιακή απελευθέρωση του υπεροξειδίου υδρογόνου (H_2O_2) συμβάλλει στον περιορισμό των κυανοβακτηρίων, χωρίς η επισωρευτική συγκέντρωση οξειδωτικού του να υπερβαίνει $5 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$, συγκέντρωση η οποία ενδείκνυται για τη ασφαλή διατήρηση του

υπόλοιπου οικοσυστήματος. Αρχικά, προσδιορίστηκε η κινητική απελευθέρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) από κόκκους υπεροξειδίου ασβεστίου (CaO_2) σε υδατικό υπόστρωμα φράγματος (Κούρης, Λεμεσός) απαλλαγμένο από κυανοβακτήρια. Στην συνέχεια, φάνηκε πως το CaO_2 απελευθερώνει υψηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 και έτσι επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως οξειδωτικός παράγοντας επεξεργασίας ρυπασμένων υδάτων. Επίσης, εξετάστηκε η τοξικότητα του οξειδωτικού στο ζωοπλαγκτόν από διάφορες συγκεντρώσεις στα *Echinogammarus veneris*. Στο δεύτερο κεφάλαιο της μελέτης αναφέρεται στον τρόπο διεξαγωγής πειραμάτων που ακολουθήθηκε τόσο για την σταδιακή απελευθέρωση H_2O_2 από διάφορες συγκεντρώσεις CaO_2 σε καθαρό υπόστρωμα νερού Κούρη όσο και για τον περιορισμό κυανοβακτηριακών ανθίσεων των καλλιέργειων σε *Microcystis* sp. και *Aphanizomenon* sp.

Στο τρίτο κεφάλαιο της μελέτης γίνεται αναφορά στα δεδομένα που συλλέχθηκαν με την χρήση γραφικών παραστάσεων όπου επιδεικνύετε η αποτελεσματικότητα του οξειδωτικού CaO_2 όσο αφορά τόσο στην σταδιακή απελευθέρωση του H_2O_2 σε καθαρό υπόστρωμα νερού Κούρη όσο και στον περιορισμό άνθισης των κυανοβακτηριακών καλλιεργειών *Microcystis* sp. και *Aphanizomenon* sp. Στην καλλιέργεια *Microcystis* sp. χρειάστηκε μικρότερη συγκέντρωση CaO_2 για τον περιορισμό των κυττάρων σε σύγκριση με την καλλιέργεια *Aphanizomenon* sp. Ακόμη, γίνεται αναφορά και στην χρήση του υγρού H_2O_2 για τον περιορισμό των κυττάρων στις 2 αυτές καλλιέργειες. Στην καλλιέργεια *Microcystis* sp. παρουσιάζει αποδοτικότητα στο περιορισμό των κυττάρων με την χρήση H_2O_2 ενώ στο *Aphanizomenon* sp. καμία συγκέντρωση H_2O_2 δεν φέρει ικανοποιητικό περιορισμό των κυττάρων. Επίσης, γίνεται αναφορά στη μελέτη τοξικότητας του οξειδωτικού CaO_2 με την παρουσίαση ποσοστού βιωσιμότητας σε γραφική παράσταση στα *Echinogammarus veneris*. Ως επακόλουθο αναμενόμενο ήταν ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις του οξειδωτικού CaO_2 θα προκαλούσαν υψηλή θνησιμότητα στα *Echinogammarus veneris*. Τέλος, η ιδανική χρήση για την ικανοποιητική εξάλειψη των κυανοβακτηριακών κυττάρων είναι οι μεταλλικοί κόκκοι υπεροξειδίου του ασβεστίου (CaO_2) αλλά απαιτείται αυστηρό έλεγχο με βάση την δοσολογία στην κατανάλωση του από το ζωοπλαγκτόν στα *Echinogammarus veneris*.

Λέξεις κλειδιά: Ευτροφισμός, *Microcystis* sp., *Aphanizomenon* sp., νερό Κούρη, CaO_2 , H_2O_2 , *Echinogammarus veneris*

ABSTRACT

Freshwater aquatic ecosystems are a significant source that provide service for the basic needs of prosperity for all living organisms. Unfortunately, over the last couple of years, water resources have been burdened because of the disposal of industrial and municipal waste that lead to nutrients overload in surface waterbodies. Nutrients overload resulted in the systematic presence of eutrophication in surface waters, which is one of the most serious factors for water quality depletion. Eutrophication contributes to the excess growth of phytoplankton known as cyanobacterial bloom. Some species of cyanobacteria produce toxic bioactive metabolites, cyanotoxins, that deplete water quality and affect other aquatic lake organisms. Massive fish deaths are a common phenomenon during cyanobacterial blooming. The member states of European Union are required to actively contribute to the protection of waterbodies, in order to avoid their further degradation, and maintain their physicochemical water parameters close to the desired levels. To meet this goal, systematic monitoring of the water quality of waterbodies is required, like total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN) that act as indicators of eutrophication. Water restoration can be achieved by using chemical, physical, and biological methods. All of the above are discussed in the first chapter of the introduction that focuses more on eutrophication and the problems associated with.

The present study aims to examine the effectiveness of metal granules calcium peroxide (CaO_2) and liquid hydrogen peroxide (H_2O_2) as oxidizing agents for controlling the growth of cyanobacterial blooms in pure cultures of *Microcystis* sp. and *Aphanizomenon* sp.. Use of calcium peroxide (CaO_2) can disturb the operation of photosystem II (PSII), resulting to the cell death. The gradual release of hydrogen peroxide (H_2O_2) contributes to the destruction of cyanobacteria, without the cumulative concentration of oxidant exceeding 5 mg/L H_2O_2 which is a concentration that is suitable for the remaining ecosystem. Initially, the kinetic release of hydrogen peroxide (H_2O_2) was determined for the granules of calcium peroxide (CaO_2) in a natural surface water obtained from a reservoir that was cyanobacteria-free (Kouris, Limassol). Since CaO_2 released high concentrations of H_2O_2 , it was selected to be used as an oxidizing agent for the treatment of polluted water. In addition, the toxicity of the oxidizing granules on zooplankton (*Echinogammarus veneris*) was examined under different concentrations of granules. The second chapter of this study refers to experimental part and the treatment and analyses protocols. Specifically, this chapter also includes information on the gradual release of H_2O_2 under different concentrations of CaO_2 in pure water and the

water matrix from Kouris reservoir as well as the treatment experiments on controlling the growth of *Microcystis* sp. and *Aphanizomenon* sp.

In the third chapter, the obtained results are presented on the effectiveness of oxidant CaO_2 to treat toxic cyanobacteria. In addition, the results on the gradual release of H_2O_2 in pure water and the water matrix from Kouris reservoir as presented along with the treatment experiments for the cultures *Microcystis* sp. and *Aphanizomenon* sp.. As for *Microcystis* sp., a lower concentration of CaO_2 was needed for efficiently treating the bloom compared with the *Aphanizomenon* sp.. Comparison is also made with liquid hydrogen peroxide under equivalent experimental conditions and it was not able to efficiently control the growth of cyanobacteria in any of the applied concentration. Moreover, the toxicity of the treatments was tested on zooplankton and the survival rate of *Echinogammarus veneris* was recorded. As expected high concentrations of CaO_2 caused high mortality of *Echinogammarus veneris*. To conclude, the metal granules of calcium peroxide (CaO_2) have exhibited high potential for controlling cyanobacterial blooming but their dosing should be closely monitor to avoid any undesirable side-effects of zooplankton.

Keywords: eutrophication, Kouris reservoir, *Microcystis* sp., *Aphanizomenon* sp., CaO_2 , H_2O_2 , *Echinogammarus veneris*