ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας

Απολύμανση θαλάσσιου έρματος με τη χρήση του υπερθειικού άλατος και τεχνολογίας νανοφυσαλίδων

DISINFECTION OF MARINE BALLAST USING PERSULFATE AND NANOBUBBLE TECHNOLOGY

Διπλωματική Εργασία

Παυλινέρης Νικόλαος

Ιούλιος 2025, Χανιά

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου η τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναγράφεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης»

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους συνέβαλαν καθοριστικά στην επιτυχή εκπόνησή της.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά την Επιβλέπουσα Καθηγήτρια κ. Δανάη Βενιέρη και τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν. Οφείλω να αναφέρω ότι, η στοχευμένη καθοδήγησή του Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη υπήρξε καθοριστική για την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Διαγγελάκη για την τιμή που μου έκανε να συμμετάσχει στην αξιολόγηση της εργασίας, ως μέλος της τριμελούς επιτροπής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Διδάκτορα κα. Πετρούλα Σερίδου, για την ακούραστη βοήθειά της κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, την πρόθυμη καθοδήγησή της και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Της εύχομαι κάθε επιτυχία στην επιστημονική της πορεία και κάθε ευτυχία στη ζωή της.

Θα ήθελα, τέλος, να εκφράσω την βαθιά και εγκάρδια ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, την κοπέλα μου και τους στενούς μου φίλους, για την αδιάκοπη στήριξη, την εμπιστοσύνη και την ενθάρρυνση τους, που με συνόδευαν ακόμη και στις πιο απαιτητικές και δύσκολες στιγμές.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ναυτιλία είναι υπεύθυνη για τη διακίνηση περίπου του 80 % των παγκόσμιων εξαγωγών του πλανήτη. Την τελευταία δεκαετία μόνο, ο παγκόσμιος στόλος εμπορικών πλοίων αυξήθηκε κατά 40%. Αυτό δημιουργεί ένα πλήθος περιβαλλοντικών προκλήσεων που απαιτούν άμεση αντιμετώπιση. Κεντρική εξ αυτών, αποτελεί η διαχείριση του θαλάσσιου έρματος των πλοίων καθώς η ανεπεξέργαστη απόρριψή του στο θαλάσσιο περιβάλλον επιφέρει σοβαρές οικολογικές, οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις.

Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) καθιστά υποχρεωτική την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος επί των πλοίων, θέτοντας σαφή κριτήρια ποιότητας εκροών. Η ανάγκη συμμόρφωσης με τον κανονισμό D2, που ισχύει πλήρως για κάθε πλοίο από το 2024, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη ολοένα πιο αποδοτικών μεθόδων απολύμανσης.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να εξετάσει την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης του θαλάσσιου έρματος μέσω της ενεργοποίησης του υπερθειικού νατρίου ($Na_2S_2O_8$), σε συνδυασμό με την εφαρμογή της τεχνολογίας των νανοφυσαλίδων (NBs), καθώς η συγκεκριμένη ενεργοποίηση δεν έχει μελετηθεί ευρέως. Η χρήση υπερθειικού άλατος μετά από ενεργοποίηση, αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο απολύμανσης, ωστόσο οι συμβατικές τεχνικές ενεργοποίησης του (όπως θερμική ή χημική ενεργοποίηση) εμφανίζουν περιορισμούς ως προς την απόδοση και την παραγωγή ελευθέρων ριζών. Οι νανοφυσαλίδες έχουν την ικανότητα να προσφέρουν μια καινοτόμο λύση, επιτυγχάνοντας ταχύτερη και αποδοτικότερη ενεργοποίηση χάρη στις μοναδικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν για την εν λόγω αδρανοποίηση ήταν οι *Escherichia coli* και *Enterococcus faecalis*, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, οι οποίοι υπόκεινται στον κανονισμό D2 του IMO. Επιπροσθέτως, μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής ενεργοποίησης του υπερθειικού νατρίου, σε συνδυασμό με την τεχνολογία των νανοφυσαλίδων.

Τα αποτελέσματα της μελέτης απέδειξαν ότι, οι υψηλές συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου (20 mM) σε συνδυασμό με νανοφυσαλίδες, επιφέρουν σημαντική απολυμαντική δράση έναντι της χαμηλότερης μικροβιακής συγκέντρωσης (10^4 CFU/mL) της οποίας έγινε χρήση, εντός 180 λεπτών. Στα αντίστοιχα πειράματα, στα οποία δεν έγινε χρήση νανοφυσαλίδων, παρατηρήθηκε μειωμένη και βραδεία απολυμαντική δράση. Εν συνεχεία, παρατηρήθηκε άμεση και πλήρης απολύμανση των υψηλότερων συγκεντρώσεων μικροβιακού φορτίου (10^6 CFU/mL), όταν το δείγμα θαλασσινού νερού που περιείχε ακόμη και την χαμηλότερη συγκέντρωση υπερθειικού νατρίου (3 mM), προθερμάθηκε στους 60°C πριν από τη χρήση του για απολύμανση. Στα αντίστοιχα πειράματα, στα οποία δεν έγινε χρήση νανοφυσαλίδων, δεν παρατηρήθηκε καμία απολύτως απολυμαντική δράση. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η θερμική ενεργοποίηση του υπερθειικού νατρίου σε συνδυασμό με την τεχνολογία των νανοφυσαλίδων, αποτελούν καθοριστικής σημασίας για αποτελεσματική απολύμανση. Η θερμοκρασία των 60°C συνδυαστικά με νανοφυσαλίδες, φαίνεται να επαρκούν για τη διάσπαση του υπερθειικού ιόντος και τη δημιουργία των απαραίτητων ελεύθερων ριζών θειικού ($SO_4^{\bullet -}$), οι οποίες είναι υπεύθυνες για την απολυμαντική δράση.

ABSTRACT

Shipping is responsible for the transportation of approximately 80% of the world's exports. Over the past decade alone, the global commercial fleet has increased by 40%. This growth presents a range of environmental challenges that require immediate attention. A central issue among these is the management of ships' ballast water, as its untreated discharge into the marine environment leads to serious ecological, economic, and social consequences.

The International Maritime Organization (IMO) mandates the treatment of ballast water onboard ships, setting clear effluent quality criteria. The need to comply with Regulation D2, which has been fully enforced for all ships since 2024, has led to the development of increasingly efficient disinfection methods.

The aim of this thesis is to examine the effectiveness of ballast water disinfection through the activation of sodium persulfate ($Na_2S_2O_8$), in combination with the application of nanobubble (NB) technology, as this specific type of activation has not been extensively studied. The use of persulfate salt following activation is considered an effective disinfection method. However, conventional activation techniques (such as thermal or chemical activation) have limitations in terms of efficiency and free radical generation. Nanobubbles have the potential to offer an innovative solution by achieving faster and more efficient activation due to their unique physicochemical properties. The microorganisms used for the inactivation process were *Escherichia coli* and *Enterococcus faecalis*, in varying concentrations, both of which are regulated under IMO Regulation D2. Additionally, the effect of thermally activated sodium persulfate in combination with nanobubble technology was investigated.

The study's results demonstrated that high concentrations of sodium persulfate (20 mM) combined with nanobubbles led to significant disinfection activity against the lower microbial concentration (10^4 CFU/mL) used, within 180 minutes. In corresponding experiments where nanobubbles were not used, a slower and less effective disinfection action was observed. Furthermore, immediate and complete disinfection of higher microbial load concentrations (10^6 CFU/mL) was observed when the seawater

sample, even with the lowest concentration of sodium persulfate (3 mM), was pre-heated to 60°C before being used for disinfection. In corresponding experiments without the use of nanobubbles, no disinfection activity was observed. Therefore, it is concluded that the thermal activation of sodium persulfate in combination with nanobubble technology is of critical importance for effective disinfection. The temperature of 60°C, together with nanobubbles, appears to be sufficient for the decomposition of the persulfate ion and the generation of the necessary sulfate free radicals ($SO_4\bullet^-$), which are responsible for the disinfection action.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ II
ABSTRACT IV
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ VI
ΕΙΚΟΝΕΣ VII
ΠΙΝΑΚΕΣ VIII
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ IX
Κεφάλαιο 1 :ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1
Κεφάλαιο 2 :ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ 4
2.1 Έρμα-Ερματισμός 4
2.2 Εισαγωγή Αλλόχθονων Ειδών 6
2.3 ΙΜΟ 11
2.4 Μικροοργανισμοί Δείκτες 13
2.5 Συστήματα Επεξεργασίας Έρματος 16
2.5.1 Διεργασίες και Μέθοδοι 16
2.5.2 Κριτήρια Επιλογής Κατάλληλου Συστήματος Επεξεργασίας 20
2.6 Νανοφυσαλίδες 21
2.6.1 Χαρακτηριστηκά και Ιδιότητες 22
2.6.2 Μέθοδοι Παραγωγής 24
2.6.3 Οφέλη Χρήσης Νανοφυσαλίδων 26
2.7 Υπερθειικό Νάτριο 28
2.7.1 Ενεργοποίηση και Ιδιότητες 28
2.7.2 Υπερθειικό Νάτριο και Νανοφυσαλίδες 30
Κεφάλαιο 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 33
3.1 Προετοιμασία Πειραματικής Διαδικασίας 33
3.1.1 Θαλασσινό νερό 33
3.1.2 Υπολογισμός Δόσεων Υπερθειικού Νατρίου 34
3.1.3 Παραγωγή Νανοφυσαλίδων μέσω Nanobubbler 35
3.1.3 Όργανα Μετρήσεων 38
3.1.3.1 Φασματοφωτομετρία 38
3.1.3.2 Μέτρηση Οξειδωτικών-ORP 39
3.1.3.3 Εκτίμηση Κατανομής Νανοσωματιδίων 40

3.1.4 Προετοιμασία Βακτηριακής Συγκέντρωσης 41
3.2 Ανάλυση Πειραματικής Διαδικασίας 42
3.3 Υπολογισμός Αποικιών/CFU 44
Κεφάλαιο 4 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 45
4.1 Προσδιορισμός λειτουργίας Nanobubbler 45
4.2 Απολύμανση χωρίς προθέρμανση υπερθειικού νατρίου 50
4.2.1 Απολύμανση με προσθήκη βακτηρίου E. coli 50
4.2.2 Απολύμανση με προσθήκη βακτηρίου E. faecalis 54
4.2.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων για *E. coli* & *E. faecalis* 59
4.3 Απολύμανση με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου 61
Κεφάλαιο 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 69
Σύνοψη & Αξιολόγηση Πειραματικών Δεδομένων 69
Προτάσεις Βελτίωσης & Μελλοντικές Προοπτικές 70
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 72

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 2.1: Είδη δεξαμενών έρματος (Marine Insight, 2024) 5
Εικόνα 2.2: Διαδικασία ερματισμού/αφερματισμού πλοίου (IMO) 6
Εικόνα 2.3: Είδη φυσαλίδων αναλόγως μεγέθους και ιδιοτήτων (Temesgen, 2017) 22
Εικόνα 2.4: Μορφή υπεθειικού νατρίου (Xiamen Degusa Chemical Technology) 28
Εικόνα 3.1: Το σημείο στο οποίο έγινε η λήψη των ποσοτήτων θαλασσινού νερού στον Άγιο Ονούφριο Χανίων 34
Εικόνα 3.2: Nanobubbler (I), αντλία κενού (II) 37
Εικόνα 3.3: Δεξαμενή νερού 37
Εικόνα 3.4: Φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-1280 (Shimadzu, 2009) 39
Εικόνα 3.5: Μετρητής Hach HQ11D pH ORP mV (Hach, 2009) 40
Εικόνα 3.6: Συσκευή ανίχνευσης και καταγραφής νανοσωματιδίων (Shimadzu, 2015) 41
Εικόνα 3.7: Πειραματική διαδικασία μέσω διαγράμματος ροής 42
Εικόνα 3.8: Ενδεικτικά τρυβλία Πέτρι πριν και μετά από επεξεργασία. 44

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 2.1: Τα επικινδυνότερα εισβολικά θαλάσσια είδη, βάσει του IMO 8
Πίνακας 2.2 : Πρότυπο απόδοσης επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος κανονισμού D-2 (Lloyd's Register Marine, 2019) 12
Πίνακας 2.3: Διεργασίες και μέθοδοι επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος (βάσει Lloyd's Register Marine, 2019) 17
Πίνακας 2.4: Τεκμηριωμένες εφαρμογές των νανοφυσαλίδων σε ποικίλους επιστημονικούς κλάδους (Azevedo, 2019) 27
Πίνακας 2.5: Είδη ενεργοποίησης υπερθειικού νατρίου (Wang et al., 2022) 29
Πίνακας 3.1: Αντιστοιχίες ποσοτήτων υπερθειικού νατρίου από mM σε mg/200 mL 35
Πίνακας 4.1: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL 51
Πίνακας 4.2: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. coli* συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL 53
Πίνακας 4.3: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. coli* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL 54
Πίνακας 4.4: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL 56
Πίνακας 4.5: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL 57
Πίνακας 4.6: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL 58
Πίνακας 4.7: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. coli* και *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^4 και 20 mM υπερθειικού νατρίου 61
Πίνακας 4.8: Μετρήσεις ORP για πειράματα με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 70 °C 65
Πίνακας 4.9: Μετρήσεις ORP για πειράματα με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 60 °C 66
Πίνακας 4.10: Μετρήσεις ORP για πειράματα με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 60 °C 68

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 1: ζ-δυναμικό σε συνάρτηση με τον χρόνο (tap water) 45
Διάγραμμα 2: Διάμετρος και συγκέντρωση νανοφυσαλίδων σε συνάρτηση με τον χρόνο (tap water) 46
Διάγραμμα 3: Θερμοκρασία νερού σε συνάρτηση με τον χρόνο(tap water).....47
Διάγραμμα 4: Διάμετρος νανοφυσαλίδων σε συνάρτηση με τον χρόνο (sea water) 48
Διάγραμμα 5: Θερμοκρασία νερού σε συνάρτηση με τον χρόνο(sea water).....49
Διάγραμμα 6: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL 50
Διάγραμμα 7: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL 52
Διάγραμμα 8: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL 53
Διάγραμμα 9: Εξουδετέρωση *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL.....55
Διάγραμμα 10: Εξουδετέρωση *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL 56
Διάγραμμα 11: Εξουδετέρωση *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL 58
Διάγραμμα 12: Εξουδετέρωση μικροοργανισμών *E. faecalis* & *E. coli* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL 59
Διάγραμμα 13: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου 4 και 20 mM στους 70 °C.....62
Διάγραμμα 14: Εξουδετέρωση μικροοργανισμών *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου συγκέντρωσης 4 mM στους 70 °C σε υδατικό διάλυμα απιονισμένου νερού 63
Διάγραμμα 15: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου συγκέντρωσης 4 mM στους 70 °C, με και χωρίς χρήση νανοφυσαλίδων.....64
Διάγραμμα 16: Εξουδετέρωση μικροοργανισμών *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 60 °C.....65
Διάγραμμα 17: Εξουδετέρωση μικροοργανισμών *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 60 °C.....67

ΚΕΦΆΛΑΙΟ 1 :ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ναυτιλία αποτελεί την κύρια βιομηχανία μεταφοράς εμπορευμάτων στον πλανήτη, με συντριπτικό ποσοστό μεταφοράς του 80% εμπορεύματος κατά βάρος, αγγίζοντας τους 12.3 δισεκατομμύρια τόνους φορτίου το 2023 και 50-60% της εμπορευματικής της αξίας, φτάνοντας τα 14-15 τρισεκατομμύρια αμερικανικά δολάρια το 2023 αντίστοιχα. Με τη σειρά του ο παγκόσμιος στόλος εμπορικών πλοίων στις αρχές του 2024 αντιστοιχούσε σε 2.35 δισεκατομμύρια τόνους νεκρού φορτίου, έχοντας αυξηθεί κατά 40% την τελευταία δεκαετία, με το 85% να αντιστοιχεί σε τύπο πετρελαιοφόρων, μεταφοράς ξηρού φορτίου και μεταφοράς κοντέινερ. Ο κλάδος παρά τα γεωπολιτικά προβλήματα και τις προκλήσεις που διανύει η παγκόσμια οικονομία, προβλέπεται να αυξηθεί με ρυθμό 2.4% ανά έτος έως το 2029 (UNCTAD, 2024). Αν και αποτελεί την πιο οικονομική και βιώσιμη μέθοδο μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων εμπορευμάτων, η ναυτιλία καλείται να αντιμετωπίσει μία πληθώρα περιβαλλοντικών ζητημάτων στο σήμερα αλλά και στο άμεσο μέλλον, όπως η μείωση του αποτυπώματος άνθρακα, τον σχεδιασμό/ναυπήγηση αλλά και ανακύκλωση των πλοίων με πρότυπα φιλικά προς το περιβάλλον, η εκμετάλλευση των ΑΠΕ προς όφελος του κλάδου και φυσικά η διαχείριση του θαλάσσιου έρματος των πλοίων (KPMG, 2024).

Μαζί με τα εμπορεύματα περίπου 3-5 δισεκατομμύρια τόνοι θαλάσσιου έρματος ταξιδεύει ανά τον πλανήτη ετησίως. Με τον όρο θαλάσσιο έρμα, εννοούμε το θαλασσινό νερό που αντλείται σε ειδικές δεξαμενές επί του κύτους του πλοίου, αποσκοπώντας στην μείωση της πίεσης του σε αυτό, στην παροχή εγκάρσιας σταθερότητας, στην βελτίωση πρόωσης και ευελιξίας και αντισταθμίζοντας τις αλλαγές βάρους σε διάφορα επίπεδα φόρτισης, λόγω της κατανάλωσης καυσίμου και νερού κατά τη διάρκεια του ταξιδιού. Παρά την αναγκαία χρήση του για την αξιοπλοΐα του πλοίου, η εκκένωσή του στη θάλασσα χωρίς να προϋπάρξει κάποιο είδος επεξεργασίας, μπορεί να προκαλέσει σοβαρά οικολογικά, οικονομικά και υγειονομικά προβλήματα λόγω της πληθώρας θαλάσσιων οργανισμών που μεταφέρονται στο θαλάσσιο έρμα. Με την εισαγωγή μη ιθαγενών ειδών (IAS / invasive alien species) σε ένα θαλάσσιο

περιβάλλον, ελλοχεύει ο κίνδυνος της εισβολής και του πολλαπλασιασμού τους, προκαλώντας καταστροφή στην βιοποικιλότητα του συγκεκριμένου θαλάσσιου οικοσυστήματος και φυσικά στην άμεση υποβάθμισή του. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου, στις 8 Σεπτεμβρίου του 2017 ο Παγκόσμιος Οργανισμός Ναυτιλίας (ΙΜΟ) έθεσε σε ισχύ τη διεθνής σύμβαση για τον έλεγχο και τη διαχείριση του ύδατος του έρματος και των ιζημάτων των πλοίων (IMO, 2017). Μέσω της σύμβασης αυτής, καθίσταται υποχρεωτική σε κάθε εμπορικό πλοίο, η διαχείριση του θαλάσσιου έρματος βάσει των τελευταίων οδηγιών του ΙΜΟ, καθώς και η καταγραφή του ιστορικού της σε αρχείο, εισάγοντας όλες τις εργασίες που αφορούν αυτή (ερματισμός, αφερματισμός, επεξεργασία, ανταλλαγή, δειγματοληψία). Από τον Σεπτέμβριο του 2024 όλα τα πλοία παγκοσμίως θα πρέπει να λειτουργούν σύμφωνα με τον κανονισμό D2 του ΙΜΟ. Αυτό σημαίνει ότι υποχρεούνται να είναι εξοπλισμένα με κάποιο είδος επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος, του οποίου τα προϊόντα θα πρέπει να πληρούν συγκεκριμένα κριτήρια, ως προς το μέγεθος και την συγκέντρωση των οργανισμών κατά τον αφερματισμό (IMO, 2017).

Ένα πλήθος τεχνολογιών έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, στοχεύοντας στην επίτευξη αποτελεσματικής επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος, με γνώμονα το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, τον σχεδιασμό και την πρακτική εφαρμογή της εκάστοτε τεχνολογίας, αποσκοπώντας φυσικά και στην οικονομική βιωσιμότητα. Η πλειονότητα των συστημάτων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος συνδυάζουν δύο επίπεδα επεξεργασίας, μηχανικών, χημικών και φυσικών μεθόδων. Αρχικά διενεργείται η μηχανική απομάκρυνση των στερεών που εμπεριέχονται στο θαλασσινό νερό, μέσω ειδικών φίλτρων ή κυκλωνικού διαχωρισμού, αποσκοπώντας στην διασφάλιση της ακεραιότητας των μηχανολογικών και μη εγκαταστάσεων του πλοίου, καθώς και στην αποδοτικότερη επεξεργασία του έρματος που επακολουθεί. Εν συνεχεία τελείται η κύρια απολύμανση του θαλάσσιου έρματος από χημικές ή φυσικές διεργασίες, κατά τις οποίες πραγματοποιείται η απαραίτητη αδρανοποίηση των θαλάσσιων μικροοργανισμών, μέσω μίας γκάμας πολυάριθμων μεθόδων, όπως της παραγωγής οξειδωτικών ή μη βιοκτόνων, της υπεριώδους ακτινοβολίας, της υψηλής έντασης υπερήχων,

της αποξυγόνωσης και άλλων. Δια του παρόντος τρόπου, επιτυγχάνεται η ορθή επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος και το πλοίο είναι ασφαλές να πραγματοποιήσει τον αφερματισμό του (IHS Maritime, 2013).

Στην συγκεκριμένη εργασία διερευνήθηκε μία πιλοτική μέθοδος χημικής απολύμανσης θαλάσσιου έρματος, η οποία βασίζεται στην ενεργοποίηση του υπερθειικού νατρίου ($Na_2S_2O_8$) μέσω νανοφυσαλίδων ως αποκλειστικός μηχανισμός ενεργοποίησης ή μέσω νανοφυσαλίδων σε συνδυασμό με θερμότητα. Η μελέτη της ενεργοποίησης του υπερθειικού νατρίου μέσω νανοφυσαλίδων επιλέχθηκε ως εναλλακτική προσέγγιση στη συμβατική θερμική ενεργοποίηση, με στόχο τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και τη δημιουργία ενός πιο βιώσιμου συστήματος απολύμανσης. Οι νανοφυσαλίδες, λόγω του εξαιρετικά μικρού τους μεγέθους και της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής μπορούν να βελτιώσουν την μεταφορά μάζας (Wang et al., 2018). Προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου, μελετήθηκε επίσης ο συνδυασμός νανοφυσαλίδων με θερμική ενεργοποίηση, ώστε να διερευνηθεί εάν η συνέργεια των δύο μεθόδων μπορεί να επιδείξει καλύτερη απόδοση απολύμανσής

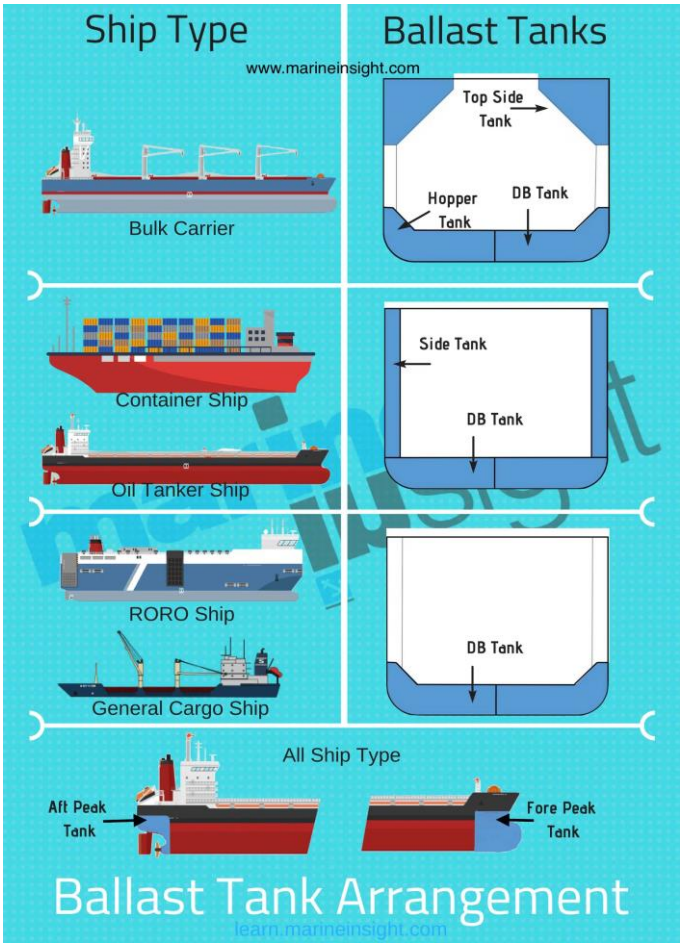
ΚΕΦΆΛΑΙΟ 2 :ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Έρμα-Ερματισμός

Ένα σύγχρονο πλοίο σχεδιάζεται βάσει αυστηρών κριτηρίων αξιοπλοΐας και ναυπηγικής, λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες λειτουργίας και φόρτωσης του. Στο πλαίσιο της υδροστατικής ισορροπίας ενός πλοίου, η άνωση που ασκείται από τη θάλασσα αποτελεί τη βασική αντίρροπη δύναμη προς στο βάρος του πλοίου και είναι ίση με το βάρος του εκτοπιζομένου νερού που προκαλεί ο βυθισμένος του όγκος , όπως ορίζει η αρχή του Αρχιμήδη. Δεδομένου όμως ότι το πλοίο δεν είναι κατασκευασμένο εξ ολοκλήρου από συμπαγές υλικό, αλλά διαθέτει μεγάλο εσωτερικό κενό όγκο και συνεπώς μικρότερο λόγο μάζας προς όγκο, η δύναμη της άνωσης που δέχεται τείνει να υπερβαίνει το ίδιο του το βάρος, γεγονός που θεωρητικά θα οδηγούσε σε μειωμένο βύθισμα προκαλώντας αστάθεια ή ακόμα και ανατροπή (Biran, 2013).

Για να αντιμετωπιστεί αυτό το καθοριστικό ζήτημα, η σύγχρονη επιστήμη της ναυπηγικής έχει επιστρατεύσει την ευρεία χρήση του θαλάσσιου έρματος (ballast water), το οποίο αναφέρεται στο θαλασσινό νερό που αντλείται και μεταφέρεται στα πλοία, μέσω ειδικών δεξαμενών έρματος (ballast tanks), αποτελώντας θεμελιώδες στοιχείο στον σχεδιασμό, τη ναυπήγηση και τη λειτουργία των σύγχρονων πλοίων. Στην πράξη, το θαλάσσιο έρμα δρα σαν εξισορροπητικό φορτίο με στόχο τη διατήρηση της υδροδυναμικής ευστάθειας, μέσω της ορθολογικής κατανομής φορτίων πάνω στο πλοίο, αποσκοπώντας στην εξασφάλιση της ασφάλειας και της αποδοτικής πλεύσης, σε μεταβαλλόμενες συνθήκες φόρτωσης και καιρού. Η απουσία ενός ολοκληρωμένου συστήματος θαλάσσιου έρματος θα μπορούσε να επιφέρει σοβαρές λειτουργικές και δομικές συνέπειες, όπως η ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου, που μπορεί να προκαλέσει εγκάρσιες (list) ή διαμήκεις (trim) κλίσεις, επηρεάζοντας αρνητικά τη συμπεριφορά του πλοίου στη θάλασσα καθώς και η ανεπαρκής βύθιση της προπέλας, η οποία ενδέχεται να μειώσει την αποδοτικότητα της πρόωσης. Επιπροσθέτως, η άνιση κατανομή φορτίου και τα δυναμικά φορτία που προκύπτουν κατά την πλεύση, ενδέχεται να οδηγήσουν σε υπέρμετρες καταπονήσεις του κύτους, αυξάνοντας τον κίνδυνο δομικών αστοχιών, με συνέπεια πρόκλησης σοβαρών ναυτικών ατυχημάτων.

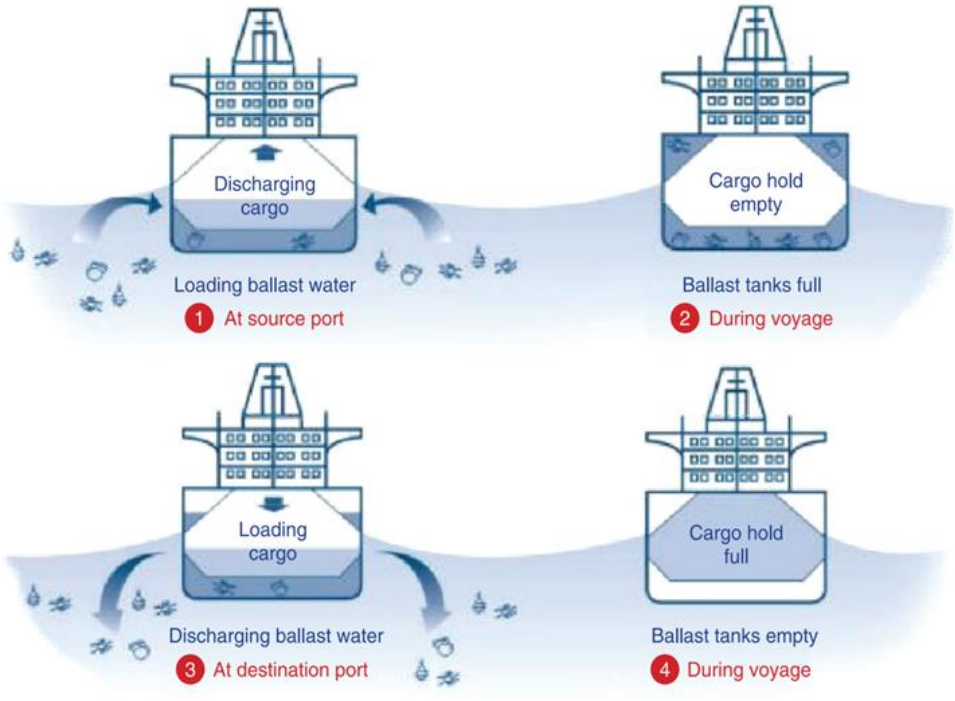
Μέσω της στρατηγικής διαχείρισης των ποσοτήτων και της θέσης του θαλάσσιου έρματος, επιτυγχάνεται η μείωση των εσωτερικών τάσεων στον σκελετό του πλοίου, η βελτιστοποίηση της κατακόρυφης και εγκάρσιας ισορροπίας, καθώς και η διατήρηση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της προπέλας και του πηδαλίου. Επιπλέον, το θαλάσσιο έρμα αξιοποιείται για την αντιστάθμιση της προοδευτικής μείωσης του βάρους του πλοίου λόγω της κατανάλωσης καυσίμων, νερού και άλλων αναλωσίμων κατά τη διάρκεια του ταξιδιού (Wankhede, 2024).



Εικόνα 2.1: Είδη δεξαμενών έρματος (Marine Insight, 2024)

Κατά την εκφόρτωση του πλοίου στον τελικό λιμένα προορισμού, τελείται η διαδικασία του ερματισμού (ballasting) ώστε να ρυθμιστεί η απώλεια φορτίου, μέσω της άντλησης θαλασσινού νερού. Κατά αυτόν τον τρόπο, τα πλοία με την χρήση ειδικών αντλιών, υψηλής χωρητικότητας, αντλούν θαλασσινό νερό και αιρούμενη ύλη στις δεξαμενές έρματος. Στην Εικόνα 2.1 διαπιστώνουμε, πως ανάλογα με τον τύπο του πλοίου, οι εν λόγω δεξαμενές έρματος μπορεί να είναι, διπύθμενες δεξαμενές

(Double Bottom Tank), πλευρικές δεξαμενές (Side Tank), άνω πλευρικές δεξαμενές (Topside Tanks) και δεξαμενές τις οποίες διαθέτουν όλα τα είδη πλοίων όπως, πλώριες δεξαμενές (Fore Peak Tank) και πρύμνιες δεξαμενές (Aft Peak Tank), ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη κατανομή του βάρους. Στη συνέχεια, το πλοίο πλέει υπό έρμα (in ballast) μέχρι να καταπλεύσει στο επόμενο λιμάνι, όπου πρόκειται να φορτώσει νέο φορτίο. Με την άφιξη του στον λιμένα φόρτωσης, τελείται η διαδικασία του αφερματισμού (de ballasting), κατά την οποία το θαλάσσιο έρμα αποβάλλεται ώστε το βάρος του νερού να αντικατασταθεί από αυτό του φορτίου, όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε και στην Εικόνα 2.2, όπου περιγράφονται και οι δύο διαδικασίες ερματισμού/αφερματισμού (Wankhede, 2024).



Εικόνα 2.2: Διαδικασία ερματισμού/αφερματισμού πλοίου (IMO)

2.2 Εισαγωγή Αλλόχθονων Ειδών

Κατά την άντληση θαλάσσιου νερού στις δεξαμενές του πλοίου, μεταφέρονται ταυτόχρονα ιζήματα και μικροοργανισμοί, όπως βακτήρια, μικρόβια, μικρά ασπόνδυλα, αυγά, κύστες και προνύμφες διαφόρων ειδών. Κάθε χρόνο, έως και 10 δισεκατομμύ-

ρια τόνοι θαλάσσιου έρματος ταξιδεύουν μέσω των πλοίων παγκοσμίως, μεταφέροντας ταυτόχρονα έως και 7.000 θαλάσσια είδη, πολλά από τα οποία διαθέτουν την ικανότητα να επιβιώνουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ακόμη και σε αντίξοες συνθήκες όπως εκείνες που επικρατούν στο εσωτερικό των δεξαμενών έρματος. Στο πλαίσιο των διεθνών υπερατλαντικών ταξιδιών που πραγματοποιούνται από τα πλοία, το θαλάσσιο έρμα το οποίο συλλέγεται σε μία γεωγραφική περιοχή, τελικά απελευθερώνεται σε ένα εντελώς διαφορετικό θαλάσσιο οικοσύστημα, το οποίο χαρακτηρίζεται από διαφορετικές φυσικοχημικές και βιολογικές παραμέτρους, όπως αλατότητα, θερμοκρασία και βιοποικιλότητα καθώς και τα διέπει διαφορετική σύνθεση ιθαγενών θαλάσσιων οργανισμών. Αυτή η μεταφορά θαλάσσιου έρματος μεταξύ απομακρυσμένων περιοχών εγκυμονεί σημαντικούς οικολογικούς κινδύνους, αφού κατά την εκφόρτωση του στη θάλασσα, οι εν λόγω οργανισμοί απελευθερώνονται στο τοπικό θαλάσσιο περιβάλλον. Σε περιπτώσεις όπου απουσιάζουν οι φυσικοί τους θηρευτές και εφόσον οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι ευνοϊκές, τα ξενικά αυτά είδη όχι μόνο μπορούν να επιβιώσουν, αλλά και να εγκατασταθούν μόνιμα, να πολλαπλασιαστούν ταχέως και εν τέλη να καταστούν εισβολικά, απειλώντας ή και εκτοπίζοντας τους ιθαγενείς πληθυσμούς, με σοβαρές οικολογικές και οικονομικές συνέπειες (IMO, 2017).

Συγκεκριμένα, η παρουσία τους μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της αλιευτικής παραγωγής, είτε μέσω άμεσης θηρευτικής δραστηριότητας εις βάρος ιθαγενών ειδών, είτε μέσω ανταγωνισμού για την κατανάλωση των διαθέσιμων πόρων. Οι υδατοκαλλιέργειες επηρεάζονται επίσης δυσμενώς, καθώς η παρουσία τέτοιων ειδών μπορεί να μεταβάλλει τη χημική σύσταση του νερού και να εισάγει παθογόνους μικροοργανισμούς, προκαλώντας μέχρι και μαζικούς θανάτους των εκτρεφόμενων ειδών. Επιπροσθέτως, οι παράκτιες υποδομές ενδέχεται να υποστούν υλικές ζημιές λόγω βιοεπιβάρυνσης, ενώ η οικονομική δραστηριότητα που σχετίζεται με τον τουρισμό μπορεί να πληγεί σοβαρά λόγω περιβαλλοντικής υποβάθμισης, όπως είναι η ρύπανση των ακτών και οι έντονες οσμές από ανθήσεις τοξικών ή μη φυκών (IMO, 2017).

Πέραν των άμεσων περιβαλλοντικών και οικονομικών συνεπειών, τα εισβολικά είδη ενέχουν κινδύνους για τη δημόσια υγεία, καθώς οι άνθρωποι είναι προσαρμοσμένοι

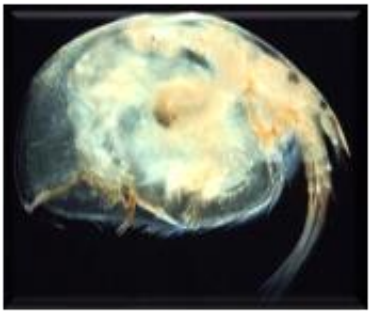
και ανθεκτικοί απέναντι στα τοπικά βακτήρια, αλλά όχι στα αντίστοιχα με τα οποία δεν έχουν έρθει ποτέ τους σε επαφή. Πολλές εξάρσεις χολέρας έχουν συνδεθεί με την χρήση θαλάσσιου έρματος, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την επιδημία που ξεκίνησε από λιμάνια του Περού το 1991 και εξαπλώθηκε σε όλη τη Νότια Αμερική, μολύνοντας πάνω από ένα εκατομμύριο ανθρώπους, προκαλώντας περισσότερους από 10.000 θανάτους έως το 1994. Βάσει ερευνών, το συγκεκριμένο στέλεχος προερχόταν από το Μπαγκλαντές (Dachev et al., 2021).

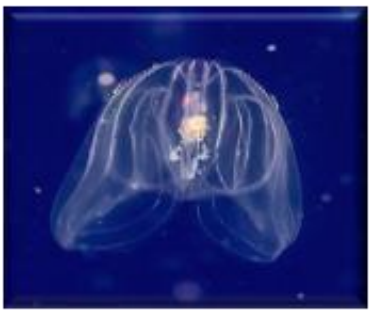
Ένα από τα πλέον ανησυχητικά χαρακτηριστικά των εισβολικών ειδών, είναι η σχεδόν πλήρης αδυναμία οριστικής εξάλειψής τους από το περιβάλλον στο οποίο εγκαθίστανται. Ως αποτέλεσμα, οι επιπτώσεις τους τείνουν να αποκτούν σωρευτικό και εκθετικό χαρακτήρα με την πάροδο του χρόνου. Πλήθος διεθνών, εθνικών και τοπικών μελετών τεκμηριώνουν ότι το οικονομικό κόστος που απορρέει από την παρουσία και εξάπλωσή τους είναι ιδιαίτερα υψηλό, επηρεάζοντας όχι μόνο το άμεσο οικοσύστημα αλλά και το σύνολο της κοινωνικοοικονομικής δραστηριότητας που εξαρτάται από αυτό (IMO, 2017).

Στον Πίνακα 2.1 αναφέρονται και περιγράφονται, τα επικινδυνότερα εισβολικά θαλάσσια είδη, βάσει του IMO:

Πίνακας 2.1: Τα επικινδυνότερα εισβολικά θαλάσσια είδη, βάσει του IMO

ΕΊΔΟΣ		**ΠΕΡΙΒΆΛΛΟΝ ΠΡΟΈΛΕΥΣΗΣ**	**ΠΕΡΙΒΆΛΛΟΝ ΕΙΣΑΓΩΓΉΣ**	**ΕΠΊΔΡΑΣΗ**
Χολέρα-Cholera ***(Vibrio cholerae)*** **-διάφορα στελέχη**	 *(Harvard Medical School)*	Διάφορα στελέχη με ευρεία γεωγραφική κατανομή	Νότια Αμερική, Κόλπος του Μεξικού και άλλες περιοχές	Ορισμένες επιδημίες χολέρας έχουν αναφερθεί ότι σχετίζονται με τη μεταφορά μέσω του θαλάσσιου έρματος. Τα παθογόνα στελέχη μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα δημόσιας υγείας, μέσω θανατηφόρων επιδημιών.

Κλαδοκεραιωτά ή ψύλλοι του νερού-Cladoceran water flea ***(Cercopagis pengoi)***	 *(Manaaki Whenua - Landcare Research)*	Μαύρη Θάλασσα και Κασπία Θάλασσα	Βαλτική Θάλασσα	Αναπαράγεται ταχύτατα σχηματίζοντας πολύ μεγάλους πληθυσμούς που κυριαρχούν στην κοινότητα του ζωοπλαγκτού. Προκαλεί φραγή σε αλιευτικά δίκτυα και τράτες, με σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις για τον αλιευτικό τομέα.
Κινεζικός κάβουρας-Chinese mitten crab ***(Eriocheir sinensis)***	*(California Department of Fish and Wildlife)*	Βόρεια Ασία	Δυτική Ευρώπη, Βαλτική Θάλασσα και δυτική ακτή της Βόρειας Αμερικής	Πραγματοποιεί μαζικές μεταναστεύσεις για σκοπούς αναπαραγωγής. Σκάβει στις όχθες ποταμών και στα αναχώματα, προκαλώντας διάβρωση και απόθεση ιζήματος. Θηρεύει ιθαγενή ψάρια και ασπόνδυλα, οδηγώντας ενδεχομένως σε τοπικές εξαφανίσεις κατά τη διάρκεια έξαρσης πληθυσμών. Παρεμποδίζει επίσης τις αλιευτικές δραστηριότητες.
Τοξικά άλγη -Toxic algae (κόκκινες /καφέ /πράσινες παλίρροιες)	*(National Oceanic and Atmospheric Administration)*	Διάφορα είδη με ευρεία γεωγραφική κατανομή	Αρκετά είδη έχουν μεταφερθεί σε νέες περιοχές	Μπορεί να σχηματίσουν επιβλαβείς ανθίσεις φυκών. Ανάλογα με το είδος, ενδέχεται να προκαλέσουν μαζικούς θανάτους θαλάσσιας ζωής λόγω εξάντλησης οξυγόνου, έκκρισης τοξινών ή/και βλέννης. Ρυπαίνουν τις παραλίες και επηρεάζουν αρνητικά τον τουρισμό και τις δραστηριότητες αναψυχής. Ορισμένα είδη μπορούν να μολύνουν οστρακοειδή, οδηγώντας στην οικονομική κατάρρευση αλιευτικών περιοχών. Η κατανάλωση μολυσμένων οστρακοειδών από τον άνθρωπο ενδέχεται να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες ή και θάνατο.
Στρογγυλός γωβιός-Round goby ***(Neogobius melanostomus)***	*(Invasive Species Centre)*	Μαύρη, Αζοφική και Κασπία Θάλασσα	Βαλτική Θάλασσα και Βόρεια Αμερική	Εξαιρετικά προσαρμοστικό και χωροκατακτητικό είδος. Πολλαπλασιάζεται και εξαπλώνεται ταχέως. Ανταγωνίζεται τα αυτόχθονα είδη ψαριών για τροφή και ενδιαιτήματα, συμπεριλαμβανομένων και οικονομικά σημαντικών ειδών. Επιπλέον θηρεύει αυγά και νεαρούς οργανισμούς. Αναπαράγεται πολλαπλές φορές κατά τη διάρκεια της αναπαραγωγικής περιόδου και επιβιώνει σε

				συνθήκες υποβαθμισμένης ποιότητας νερού.
Κτενοφόρο της Βόρειας Αμερικής- North American comb jelly (***Mnemiopsis leidyi***)	 *(Aquarium of the Pacific)*	Ανατολική ακτή των ΗΠΑ	Μαύρη, Αζοφική και Κασπία Θάλασσα	Αναπαράγεται ταχύτατα (αυτογονιμοποιούμενο ερμαφρόδιτο). Τρέφεται με ζωοπλαγκτόν, εξαντλώντας τα αποθέματα και διαταράσσοντας την τροφική αλυσίδα και τη λειτουργία των οικοσυστημάτων. Συνέβαλε καθοριστικά στην κατάρρευση της αλιείας στη Μαύρη και την Αζοφική Θάλασσα τη δεκαετία του 1990, προκαλώντας σοβαρές οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις. Παρόμοιες συνέπειες καταγράφηκαν αργότερα και στην Κασπία Θάλασσα.
Αστερίας του Βόρειου Ειρηνικού- North Pacific seastar (***Asterias amurensis***)	*(Marine Biosecurity Porthole)*	Βόρειος Ειρηνικός	Νότια Αυστραλία	Αναπαράγεται σε πολύ μεγάλους αριθμούς, φτάνοντας σε «επιδημικές» διαστάσεις σε περιοχές όπου εισβάλλει. Τρέφεται με οστρακοειδή, συμπεριλαμβανομένων ειδών εμπορικής αξίας όπως το χτένι, το στρείδι και το κυδώνι.
Ζέβρα μύδι- Zebra mussel (***Dreissena polymorpha***)	(*National Invasive Species Information Center*)	Ανατολική Ευρώπη (Μαύρη Θάλασσα)	Δυτική/Βόρεια Ευρώπη (συμπ. Ιρλανδία, Βαλτική), Βόρεια Αμερική	Προσκολλάται σε όλες τις διαθέσιμες σκληρές επιφάνειες σε μαζικούς αριθμούς. Εκτοπίζει ιθαγενή υδρόβια είδη και μεταβάλλει το φυσικό περιβάλλον και τις τροφικές αλυσίδες. Προκαλεί σοβαρά προβλήματα ρύπανσης σε υποδομές και πλοία. Φράσσει σωλήνες εισαγωγής νερού, φράγματα και αρδευτικά κανάλια. Το οικονομικό κόστος μόνο για τις ΗΠΑ εκτιμάται μεταξύ 750 εκατομμυρίων και 1 δισεκατομμυρίου δολαρίων για την περίοδο 1989–2000.
Ασιατικό φύκι- Asian kelp (***Undaria pinnatifida***)	*(Invasive Species South Africa)*	Βόρεια Ασία	Νότια Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία, δυτική ακτή των ΗΠΑ, Ευρώπη και Αργεντινή	Αναπτύσσεται και εξαπλώνεται ραγδαία τόσο με αγενή αναπαραγωγή όσο και μέσω σπορίων. Εκτοπίζει ιθαγενή είδη φυκών και θαλάσσιας ζωής. Μεταβάλλει ενδιαιτήματα, οικοσυστήματα και τροφικές αλυσίδες. Επηρεάζει και τα αποθέματα εμπορικών οστρακοειδών μέσω ανταγωνισμού για χώρο και τροποποίησης του περιβάλλοντος.

Πράσινος Ευρωπαϊκός κάβουρας (***Carcinus maenas***)	*(Coastal Interpretive Center)*	Ατλαντική ακτή της Ευρώπης	Νότια Αυστραλία, Νότια Αφρική, Ηνωμένες Πολιτείες και Ιαπωνία	Ιδιαίτερα προσαρμοστικό και επεκτατικό είδος. Ανθεκτικό σε θηρευτές λόγω σκληρού κελύφους. Ανταγωνίζεται και εκτοπίζει ιθαγενή είδη καβουριών και κυριαρχεί στα οικοσυστήματα όπου εγκαθίσταται. Τρέφεται με μεγάλη ποικιλία θηραμάτων, επηρεάζοντας αρνητικά τις τροφικές αλυσίδες. Αλλάζει τη δομή των οικοσυστημάτων των παλιρροϊκών βραχωδών ακτών.

2.3 IMO

Αν και η εισαγωγή μη ιθαγενών οργανισμών στα θαλάσσια οικοσυστήματα δια μέσω του παγκόσμιου εμπορίου, άρχισε να απασχολεί την επιστημονική κοινότητα ήδη από τη δεκαετία του 1970, χρειάστηκε να περάσει ακόμη μία δεκαετία προκειμένου κράτη, όπως η Αυστραλία και ο Καναδάς, που ήδη αντιμετώπιζαν σοβαρές επιπτώσεις από το φαινόμενο, να απευθυνθούν στον Διεθνή Οργανισμό Ναυσιπλοΐας (IMO), υπογραμμίζοντας την ανάγκη για ανάληψη δράσης και αντιμετώπισης του προβλήματος. Από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 ο IMO αναγνωρίζει την μεταφορά και εισαγωγή μη ιθαγενών υδρόβιων ειδών, μέσω της ναυσιπλοΐας, ως μείζονα διεθνή ανησυχία και υιοθετεί διεθνείς κατευθυντήριες οδηγίες και αποφάσεις. Η πιο καθοριστική από αυτές θα ληφθεί το 2004, με τον IMO να υιοθετεί την Διεθνή Σύμβαση για τη Διαχείριση και τον Έλεγχο του Θαλάσσιου Έρματος και των Ιζημάτων των Πλοίων (Ballast Water Management Convention – BWM), η οποία στοχεύει στην αντιμετώπιση της εξάπλωσης εισβολικών υδρόβιων οργανισμών, θέτοντας την σε ισχύ το 2017. Η σύμβαση απαιτεί από όλα τα πλοία που εκτελούν διεθνή δρομολόγια, να διαθέτουν εγκεκριμένο σχέδιο διαχείρισης θαλάσσιου έρματος, βιβλίο καταγραφής και σχετικό πιστοποιητικό, περιλαμβάνοντας δύο τεχνικά πρότυπα:

- Ο κανονισμός **D-1** απαιτεί από τα πλοία να ανταλλάσσουν το 95% του όγκου του θαλάσσιου έρματος σε ανοιχτές θάλασσες, τουλάχιστον 200 ναυτικά μίλια από τη στεριά και σε βάθος άνω των 200 μέτρων, ώστε να μειώνεται ο κίνδυνος εισαγωγής επιβλαβών ειδών.

- Ο κανονισμός **D-2** αποτελεί ένα πρότυπο απόδοσης επεξεργασίας, το οποίο καθορίζει τη μέγιστη ποσότητα βιώσιμων οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων θαλάσσιων μικροοργανισμών (*Plankton)* και ειδικών παθογόνων μικροβίων, επιβλαβών για την ανθρώπινη υγεία (*Vibrio cholerae*, *E. coli*, *E. faecalis*), που επιτρέπεται να απορρίπτονται στη θάλασσα, όπως αναγράφονται στον Πίνακα 2.2.

Επιπλέον, τα συμβαλλόμενα κράτη υποχρεούνται να διαθέτουν υποδομές για την υποδοχή ιζημάτων, να παρακολουθούν τυχόν επιπτώσεις κατά τη διαχείριση του θαλάσσιου έρματος, να διενεργούν επιθεωρήσεις, να παρέχουν τεχνική υποστήριξη σε αναπτυσσόμενες χώρες και να συνεργάζονται για την αποτελεσματική εφαρμογή της σύμβασης. Τέλος, προβλέπεται η δυνατότητα λήψης πρόσθετων μέτρων από τα κράτη-μέλη, εφόσον δεν παραβιάζουν το διεθνές δίκαιο και δεν προκαλούν μεγαλύτερη ζημιά από το πρόβλημα που προσπαθούν να αντιμετωπίσουν (IMO, 2017).

Βέβαια πρέπει να αναφερθεί, πως το πρότυπο D-1 προτάθηκε σαν προσωρινό μέτρο, στοχεύοντας σε μία ομαλή μετάβαση, μέσω της οποίας θα επιτυγχανόταν η σταδιακή εγκατάσταση συστημάτων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος από την ναυτιλιακή βιομηχανία. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί, ότι σύμφωνα με τον IMO, πλέον από τις 8 Σεπτεμβρίου του 2024, όλα τα εμπορικά πλοία, ανεξαρτήτως ηλικίας ή κατασκευής, είναι υποχρεωμένα να συμμορφώνονται με το πρότυπο D-2, για τη διαχείριση του θαλάσσιου έρματος.

Πίνακας 2.2 : Πρότυπο απόδοσης επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος κανονισμού D-2 (Lloyd's Register Marine, 2019)

Κατηγορία οργανισμού	**Κανονισμός-Όριο**
Plankton, > 50 μm	<10 cells/m^3
Plankton, 10 – 50 μm	<10 cells/mL
Toxicogenic *Vibrio cholerae* (O1 and O139)	<1 colony forming unit (CFU)/100 mL
Escherichia coli	<250 CFU /100mL
Intestinal E. faecalis	<100 CFU /100mL

2.4 Μικροοργανισμοί Δείκτες

Οι μικροοργανισμοί δείκτες (indicator microbes) διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην αξιολόγηση της αποδοτικότητας των συστημάτων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος, αφού χρησιμοποιούνται ως βιολογικοί δείκτες, για να εκτιμηθεί κατά πόσο ένα σύστημα επεξεργασίας είναι ικανό να μειώνει ή να εξαλείφει με επιτυχία, το σύνολο των μικροοργανισμών που εμπεριέχονται σε ένα θαλάσσιο έρμα, με στόχο τη συμμόρφωση με τα όρια που καθορίζονται από τον κανονισμό D-2 του IMO. Η ανίχνευση ή μη αυτών των μικροοργανισμών, επιτρέπει την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της εκάστοτε διεργασίας επεξεργασίας του έρματος.

Σύμφωνα με τον κανονισμό D-2 του IMO, οι μικροοργανισμοί δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται, με τα υποχρεωτικά όρια του εκάστοτε να αναγράφονται στον Πίνακα 2, είναι οι παρακάτω:

- ***E. Coli***

Η *Escherichia coli* (*E. coli*) αποτελεί μέλος των κολοβακτηριοειδών και της οικογένειας των Εντεροβακτηρίων. Είναι Gram-αρνητικό, ραβδόμορφο, μη σπορογόνο βακτήριο, προαιρετικά αναερόβιο, με ικανότητα ζύμωσης της λακτόζης, αναπτυσσόμενο σε εύρος θερμοκρασιών 7–45°C, με άριστη ανάπτυξη στους 37°C. Η *E. coli* ανιχνεύεται σε υψηλούς πληθυσμούς στο έντερο και τα κόπρανα ανθρώπων και θερμόαιμων ζώων, ενώ ορισμένα στελέχη μπορούν να εξοικειωθούν στο περιβάλλον ανεξάρτητα από κοπρανώδεις πηγές. Αν και το μεγαλύτερο μέρος των στελεχών *E. coli* είναι μη παθογόνο, ορισμένα μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές λοιμώξεις. Επιπλέον, το *E. coli* χρησιμοποιείται ως κύριος δείκτης κοπρανώδους ρύπανσης στα ύδατα αναψυχής, καθώς επιδημιολογικές μελέτες έχουν επιβεβαιώσει τη σύνδεση της παρουσίας του, με αυξημένο κίνδυνο γαστρεντερικών λοιμώξεων σε κολυμβητές. Η επιβίωση του *E. coli* στα θαλάσσια ύδατα εξαρτάται από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το ηλιακό φως, η διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών, το pH, η αλατότητα και η αλληλεπίδραση με άλλους μικροοργανισμούς. Ορισμένα στελέχη του είναι ικανά να εγκαθίστανται και να αναπτύσσονται ελεύθερα στο περιβάλλον, γεγονός που περιορίζει τη χρήση του ως αποκλειστικού δείκτη πρόσφατης κοπρανογενούς

ρύπανσης. Παρ' όλα αυτά, το *E. coli* θεωρείται ότι προέρχεται κυρίως από κοπρανώδεις πηγές και παραμένει βασικός δείκτης για την αξιολόγηση της ποιότητας των θαλάσσιων υδάτων (Health Canada, 2023).

- ***E. faecalis***

Οι εντερόκοκκοι είναι Gram-θετικά, σφαιρικά βακτήρια που εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών συνθηκών, όπως ανάπτυξη σε θερμοκρασίες από 10 °C έως 45 °C, αντοχή σε θερμική έκθεση 60 °C για 30 λεπτά, επιβίωση σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου (6,5%) και ανάπτυξη σε αλκαλικό pH (9.6). Το γένος *Enterococcus* περιλαμβάνει περισσότερα από 30 είδη, τα οποία ταξινομούνται σε 5 με 6 κύριες ομάδες, με τα *E. faecalis* και *E. faecium* να είναι τα πιο διαδεδομένα σε ανθρώπινα και ζωικά κόπρανα. Τα συγκεκριμένα είδη, μαζί με άλλα όπως τα *E. durans*, *E. hirae* και *E. gallinarum*, απαντώνται συχνά σε υδάτινα περιβάλλοντα που έχουν επιβαρυνθεί με κοπρανώδη ρύπανση. Η χρήση των εντερόκοκκων ως δείκτες κοπρανογενούς ρύπανσης έχει καθιερωθεί τόσο για τα θαλάσσια όσο και για τα γλυκά ύδατα, καθώς έχει τεκμηριωθεί η συσχέτισή τους με την εμφάνιση γαστρεντερικών λοιμώξεων. Σε σύγκριση με το *E. coli*, εμφανίζονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα κόπρανα και στα λύματα, αλλά παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε περιβαλλοντικές πιέσεις όπως το ηλιακό φως και η αλατότητα. Παράλληλα, επιδεικνύουν αυξημένη αντοχή σε πρακτικές επεξεργασίας και παρατεταμένη επιβίωση σε θαλάσσια και γλυκά ιζήματα (Health Canada,2023).

- ***Vibrio cholerae***

Το *Vibrio Cholerae* είναι ένα αρνητικό κατά Gram κεκαμμένο ραβδόμορφο είδος πρωτεοβακτηρίου, το οποίο είναι και το αίτιο της χολέρας στο ανθρώπινο είδος, μίας σοβαρής γαστρεντερικής διαρροϊκής ασθένειας, που σήμερα προσβάλλει κυρίως τις αναπτυσσόμενες χώρες (Madigan, 2018). Απαντάται συνήθως σε θαλάσσια και εκβολικά περιβάλλοντα, ζώντας ελεύθερο σε αυτά ή σε επιφάνειες φυτοπλαγκτόν, κυανοβακτηρίων, ζωοπλαγκτόν και στα κελύφη οστρακοειδών και καρκινοειδών, καθώς και στο εντερικό περιεχόμενο άλλων θαλάσσιων οργανισμών, όπως ψαριών, δελφινιών και υδρόβιων πτηνών (GTFCC, 2022). Για αυτόν τον λόγο, η μετάδοση της χολέ-

ρας έχει συνδεθεί, εκτός από την κατάποση μολυσμένου νερού από το *Vibrio cholerae*, που αποτελεί την κύρια πηγή μετάδοσης της, και στην κατανάλωση ωμών ή ελλιπή μαγειρεμένων οστρακοειδών (Madigan, 2018). Ένα μεγάλο ποσοστό της επιστημονικής κοινότητας υποστηρίζει ότι, αρκετές επιδημιολογικές εξάρσεις χολέρας στην Λατινική Αμερική, όπως αυτής στο Περού το 1991, συνδέονται με την απελευθέρωση μολυσμένων ποσοτήτων θαλάσσιου έρματος. Επιπλέον μεγάλη ανησυχία προκαλεί η πιθανή διάδοση της χολέρας μέσω του θαλάσσιου εμπορίου, από περιοχές οι οποίες πλήττονται ήδη από εξάρσεις χολέρας. Χαρακτηριστικά, στην έξαρση χολέρας στην Αϊτή το 2010, εκφράστηκαν ανησυχίες ότι η χολέρα θα μπορούσε να μεταφερθεί από την Αϊτή σε άλλες χώρες, μέσω μόλυνσης των παράκτιων υδάτων από τα ύδατα του έρματος των εμπορικών πλοίων, καθώς τα Κέντρα Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων των ΗΠΑ (CDC), ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA) και το Υπουργείο Υγείας και Πληθυσμού της Αϊτής, ανίχνευσαν παραγόμενες τοξίνες του *Vibrio cholerae* (τοξίνη της χολέρας), στα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από τα λιμάνια του Πορτ-ο-Πρες και του Σεν-Μαρκ (Cohen, 2012).

- **Plankton**

Το πλαγκτόν αποτελεί το σύνολο των θαλάσσιων μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στο ανώτερο στρώμα του ωκεανού. Διακρίνονται σε φυτοπλαγκτόν και ζωοπλαγκτόν. Το φυτοπλαγκτόν, γνωστό και ως μικροφύκη, είναι παρόμοιο με τα χερσαία φυτά καθώς περιέχει χλωροφύλλη και χρειάζονται το ηλιακό φως για να ζήσει και να αναπτυχθεί. (NOAA, 2024). Τα φυτοπλαγκτόν είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά κατά τη μεταφορά τους δια μέσω του θαλάσσιου έρματος, λόγω του μικρού μεγέθους και της ικανότητάς τους να επιβιώνουν στο σκοτάδι (Takahashi, 2008). Έρευνες έχουν δείξει, ότι μπορεί να παρουσιαστεί ανάπτυξη φυτοπλαγκτόν κατά τη διάρκεια του ταξιδιού ενός εμπορικού πλοίου, με αποτέλεσμα η οικολογική τους εισβολή να καθίσταται πιο απειλητική (Wei Feng, 2024). Το ζωοπλαγκτόν περιλαμβάνει μια ποικιλία ελεύθερων επιπλεόντων ετερότροφων οργανισμών, οι οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο στις θαλάσσιες τροφικές αλυσίδες και στους βιογεωχημικούς κύκλους (Hendrey, 2001). Το φυτοπλαγκτόν αποτελεί τη βασική πηγή τροφής στο θαλάσσιο οικοσύστημα, ενώ το ζωοπλαγκτόν τρέφεται κυρίως με φυτοπλαγκτόν και με τη σειρά του αποτελεί τροφή

για μεγαλύτερους οργανισμούς. Τα πλαγκτόν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε περιβαλλοντικές αλλαγές όπως η θερμοκρασία, η αλατότητα και η συγκέντρωση θρεπτικών ουσιών, ενώ η κλιματική αλλαγή μπορεί να επηρεάσει σοβαρά την ισορροπία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων τους (NOAA, 2024).

2.5 Συστήματα Επεξεργασίας Έρματος

2.5.1 Διεργασίες και Μέθοδοι

Οι τεχνολογίες επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος έχουν εξελιχθεί κυρίως από εφαρμογές που χρησιμοποιούνται στον βιομηχανικό και αστικό τομέα, όπως είναι τα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Κατά αυτόν τον τρόπο, έτσι και με την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος, η όλη τεχνική προσέγγιση βασίζεται πάνω δύο εφαρμογές:

- Τον διαχωρισμό στερεού-υγρού (solid-liquid separation)
- Την απολύμανση (disinfection).

Στην διαδικασία του διαχωρισμού, τελείται η απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και μεγάλων μικροοργανισμών από το νερό του έρματος. Αυτό τελείται, είτε μέσω διήθησης με τη χρήση φίλτρων, είτε μέσω καθίζησης λόγω βαρύτητας και πρόσθετων κροκιδωτικών, είτε μέσω κυκλωνικού διαχωρισμού εξαιτίας της εφαρμογής υδροκυκλώνων. Οι μέθοδοι αυτές παράγουν ρεύματα αποβλήτων, όπως νερά έκπλυσης ή εκροές από υδροκυκλώνες, τα οποία είναι απαραίτητο να διαχειρίζονται με το βέλτιστο τρόπο ώστε μετά την πρόσληψή τους, να μπορούν να απορρίπτονται με ασφάλεια στο σημείο άντλησης (Lloyd's Register Marine, 2019).

Η απολύμανση του έρματος αποσκοπεί στην απομάκρυνση ή αδρανοποίηση των μικροοργανισμών μέσω χημικών, φυσικοχημικών ή φυσικών μεθόδων. Κατά βάσει, με την χρήση οξειδωτικών βιοκτόνων καταστρέφεται η βασική οργανική δομή των κυττάρων, ενώ με αυτήν των μη οξειδωτικών βιοκτόνων, παρεμβάλλονται οι λειτουργίες αυτών. Η εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας, βλάπτει το γενετικό υλικό των μικροοργανισμών, ενώ η αυτή της θερμότητας ή σπηλαίωσης προκαλεί την φυσικοχημική αδρανοποίηση των κυττάρων. Τέλος, η αποξυγόνωση οδηγεί σε ασφυξία των αερόβιων μικροοργανισμών (Lloyd's Register Marine, 2019).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα ολοκληρωμένα συστήματα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος, υιοθετούν μια διφασική διαδικασία συνδυασμού διεργασιών διαχωρισμού και απολύμανσης. Κατά αυτόν τον τρόπο, σε πρώτη φάση εφαρμόζεται ο μηχανικός διαχωρισμός, εν προκειμένου να εξασφαλιστεί η μικρότερη δυνατή επιβάρυνση, καθώς και η μέγιστη δυνατή αποτελεσματικότητα της χημικής ή φυσικοχημικής απολύμανσης που ακολουθεί σε δεύτερη φάση. Σε ορισμένα συστήματα, συνδυάζονται περισσότερες από μία μέθοδοι στη δεύτερη φάση (IHS Maritime, 2013).

Τέλος, ιδιαίτερη σημασία έχει η διαχείριση των πιθανών παραγόμενων παραπροϊόντων απολύμανσης, καθώς η απόρριψη τους χωρίς επεξεργασία καθίσταται άκρως επικίνδυνη για τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Καθίσταται υποχρεωτική η παρακολούθηση και εφαρμογή εξουδετερωτικών ουσιών πριν από την απόρριψη του έρματος στο θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς και η αδειοδότηση των συστημάτων που χρησιμοποιούν ενεργές ουσίες (Lloyd's Register Marine, 2019).Στον Πίνακα 2.3 περιγράφονται οι πιο διαδεδομένες διεργασίες θαλάσσιου έρματος:

Πίνακας 2.3: Διεργασίες και μέθοδοι επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος (βάσει Lloyd's Register Marine, 2019)

Διεργασία	Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Παρατηρήσεις -Σχόλια
Διαχωρισμός Υγρής-Στερεής Φάσης (Πρωτεύον Διαχωρισμός)			
Φιλτράρισμα	Γενικά, χρησιμοποιούνται δίσκοι ή σταθερές σχάρες με αυτόματη ανάστροφη έκπλυση (backwashing).	Αποτελεσματικό για μεγαλύτερα σωματίδια και οργανισμούς	Η διατήρηση της ροής με ελάχιστη πτώση πίεσης απαιτεί ανάστροφη έκπλυση. Η χαμηλή διαπερατότητα των μεμβρανών σημαίνει ότι η επιφανειακή διήθηση μικρότερων μικροοργανισμών δεν είναι πρακτική. Τα μεγέθη του πλέγματος είναι ανάλογα με το μέγεθος του οργανισμού που φιλτράρεται (π.χ., για μεγαλύτερους οργανισμούς όπως το πλαγκτόν απαιτείται πλέγμα μεταξύ 10 και 50 μm).
Κυκλωνικός διαχωρισμός	Υψηλής ταχύτητα φυγοκεντρική περιστροφή του νερού (υδροκυκλώνες) για τον διαχωρισμό σωματιδίων.	Εναλλακτικός της διήθησης και υπό περιπτώσεις αποτελεσματικότερος.	Αποδοτικός μόνο για τα μεγαλύτερα σωματίδια. Η αποτελεσματικότητά του εξαρτάται από την πυκνότητα των σωματιδίων που βρίσκονται στο νερό, το μέγεθος των σωματιδίων, την ταχύτητα περιστροφής και τον χρόνο παραμονής.
Κροκίδωση	Προαιρετική προεπεξεργασία πριν από το στάδιο του διαχωρισμού, η οποία στοχεύει στη συσσωμάτωση	Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων βελτιώνει την αποδοτικότητα	Μπορεί να απαιτείται επιπλέον χώρος για την δεξαμενή αποθήκευσης του επεξεργασμένου νερού, λόγω του μεγάλου χρόνου

	των σωματιδίων ώστε να αυξηθεί το μέγεθός τους.	της διήθησης ή του διαχωρισμού μέσω κυκλωνικός διαχωρισμού.	παραμονής που χρειάζεται για να είναι αποτελεσματική η διαδικασία. Η κροκίδωση θαλάσσιου έρματος χρησιμοποιεί κροκιδωτικά υλικά σε μορφή σκόνης (π.χ. μαγνητίτη ή άμμο) για να σχηματιστούν νιφάδες που κατακάθονται πιο γρήγορα.
Χημική Απολύμανση με Οξειδωτικά Βιοκτόνα			
Χλωρίωση	Κατατάσσεται ως οξειδωτικό βιοκτόνο, το οποίο, όταν αραιώνεται στο νερό, καταστρέφει τα κυτταρικά τοιχώματα των μικροοργανισμών.	Καλά εδραιωμένη μέθοδος, που χρησιμοποιείται σε δημόσιες και βιομηχανικές εφαρμογές απολύμανσης νερού.	Είναι σχεδόν αναποτελεσματική έναντι κύστεων, εκτός εάν χρησιμοποιηθεί συγκέντρωση τουλάχιστον 2 mg/l. Ενδέχεται να οδηγήσει στη δημιουργία παραπροϊόντων (π.χ. χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες/τριαλογονομεθάνια).Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται ανάλογα με τις συνθήκες του νερού, όπως το pH, η θερμοκρασία και το είδος του μικροοργανισμού. Είναι υποχρεωτική η αποχλωρίωση για την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου πριν το νερό απορριφθεί κατά τον αφερματισμό.
Ηλεκτρόλυση	Παράγεται οξειδωτικό διάλυμα εφαρμόζοντας άμεσο ρεύμα στο νερό, το οποίο προκαλεί ηλεκτρολυτική αντίδραση.	Παρόμοια πλεονεκτήματα με τη χλωρίωση.	Η άλμη που απαιτείται για την παραγωγή OCl– μπορεί να αποθηκευτεί πάνω στο πλοίο ως πρώτη ύλη. Είναι υποχρεωτική η αποχλωρίωση για την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου πριν το νερό απορριφθεί κατά τον αφερματισμό.
Οζονισμός	Το αέριο όζον (1–2 mg/l) διοχετεύεται στο νερό με φυσαλίδες, αποδομείται και αντιδρά με άλλες χημικές ουσίες για να εξουδετερώσει τους μικροοργανισμούς.	Ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην εξόντωση μικροοργανισμών.	Δεν είναι εξίσου αποτελεσματικός στην καταπολέμηση μεγαλύτερων οργανισμών. Το θαλασσινό νερό περιέχει βρώμιο (περίπου 65 mg /L). Τα βρωμιούχα ιόντα αντιδρούν με το όζον και δίνουν βρωμικά ιόντα, τα οποία είναι ύποπτα καρκινογένεσης. Απαιτούνται γεννήτριες όζοντος για τη διαχείριση μεγάλων ποσοτήτων θαλάσσιου έρματος, οι οποίες μπορεί να είναι κοστοβόρες και να χρειάζονται επαρκή χώρο εγκατάστασης. Χρειάζεται εξουδετέρωση των χημικών ενώσεων πριν την απόρριψη τους, ώστε να αποφευχθεί η περιβαλλοντική επιβάρυνση της περιοχής απόρριψης του έρματος.
Διοξείδιο του χλωρίου	Όπως και η χλωρίωση, χρησιμοποιείται για την απολύμανση του νερού.	Αποτελεσματικό έναντι όλων των μικροοργανισμών, συμπεριλαμβανομένων βακτηρίων και άλλων παθογόνων. Αποτελεσματικό ακόμα και σε νερά με υψηλή θολερότητα, καθώς δεν αντιδρά	Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του μπορεί να είναι επικίνδυνα. Το διοξείδιο του χλωρίου έχει χρόνο ημιζωής περίπου 6–12 ώρες. Στις συγκεντρώσεις χρήσης, μπορεί να απορριφθεί με ασφάλεια μετά από 24 ώρες.

		με τις οργανικές ενώσεις.	
Υπεροξικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου	Όπως και η χλωρίωση, χρησιμοποιείται για την απολύμανση του νερού.	Είναι πλήρως διαλυτά στο νερό, παράγουν ελάχιστα επιβλαβή παραπροϊόντα και είναι σχετικά σταθερά.	Το αντιδραστήριο χορηγείται συνήθως σε υψηλές συγκεντρώσεις, γεγονός που απαιτεί κατάλληλες εγκαταστάσεις αποθήκευσης και αυξάνει το κόστος χρήσης.
Χημική Απολύμανση με Μη-Οξειδωτικά Βιοκτόνα			
Μεναδιόνη / Βιταμίνη K_3	Η μεναδιόνη είναι τοξική για τα ασπόνδυλα.	Αποτελεί φυσικό προϊόν που χρησιμοποιείται συχνά στις ιχθυοκαλλιέργειες, αλλά παράγεται συνθετικά για εμπορική χρήση. Είναι ασφαλής κατά τον χειρισμό της.	Το επεξεργασμένο νερό συνήθως απαιτεί περεταίρω επεξεργασία πριν την απόρριψή του.
Φυσικές Διεργασίες Απολύμανσης			
Υπεριώδης ακτινοβολία	Λαμπτήρες αμαλγάματος, περιβαλλόμενοι από σωλήνες χαλαζία, παράγουν υπεριώδη ακτινοβολία (UV), η οποία καταστρέφει το DNA των μικροοργανισμών και εμποδίζει την αναπαραγωγή τους.	Η μέθοδος είναι καλά τεκμηριωμένη και χρησιμοποιείται ευρέως σε δημόσια και βιομηχανικά συστήματα επεξεργασίας νερού. Είναι αποτελεσματική έναντι ευρέος φάσματος μικροοργανισμών.	Η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από τη διαπερατότητα της UV ακτινοβολίας μέσω του νερού, επομένως απαιτείται καθαρό νερό και να μην υπάρχουν επικαθήσεις στους σωλήνες χαλαζία. Η δράση της μπορεί να ενισχυθεί σε συνδυασμό με άλλα αντιδραστήρια, όπως το όζον.
Αποξυγόνωση	Η πίεση του οξυγόνου στον χώρο πάνω από το νερό μειώνεται μέσω έγχυσης αδρανούς αερίου ή με χρήση κενού αέρος, ώστε να προκληθεί ασφυξία στους μικροοργανισμούς.	Η απομάκρυνση του οξυγόνου ενδέχεται να μειώσει την τάση για διάβρωση. Σε περιπτώσεις όπου υπάρχει ήδη εγκατεστημένος παραγωγός αδρανούς αερίου στο πλοίο, η πρόσθετη εγκατάσταση μονάδας αποξυγόνωσης απαιτεί ελάχιστο επιπλέον χώρο.	Συνήθως, ο απαιτούμενος χρόνος για την πρόκληση ασφυξίας στους οργανισμούς κυμαίνεται από μία έως τέσσερις ημέρες. Η μέθοδος έχει αναπτυχθεί ειδικά για την επεξεργασία έρματος, κατά την οποία το αποαερωμένο νερό αποθηκεύεται σε σφραγισμένες δεξαμενές έρματος.
Σπηλαίωση	Προκαλείται μέσω υπερηχητικής ενέργειας ή έγχυσης αερίου και διαταράσσει το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών.	Χρήσιμη ως προεπεξεργασία για την ενίσχυση της συνολικής απόδοσης της διαδικασίας απολύμανσης.	Απαιτείται η συνδυασμένη χρήση με πρόσθετες μεθόδους επεξεργασίας στη συνέχεια, προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης εξουδετέρωση όλων των μικροοργανισμών.
Πίεση κενού	Η πλειονότητα των μικροοργανισμών εξουδετερώνεται μέσω βρασμού σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας. Ωστόσο, η μέθοδος δεν εξαλείφει όλα τα βακτήρια.	Η εγκατάσταση είναι εύκολη και καταλαμβάνει μικρό χώρο, καθώς η διαδικασία δεν απαιτεί φίλτρα, χημικά ή εξουδετερωτικά μέσα.	Απαιτείται συνδυασμός με επιπρόσθετη μέθοδο επεξεργασίας για την πλήρη εξάλειψη των βακτηρίων. Η διαχείριση των ιζημάτων είναι απαραίτητη, δεδομένου ότι η μέθοδος δεν χρησιμοποιεί φίλτρα.

Παστερίωση	Το νερό θερμαίνεται μέσω ανεξάρτητων συστημάτων θέρμανσης ή πιο συχνά γίνεται αξιοποίηση της θερμότητας που εκλύει η μηχανή του πλοίου ή του νερού ψύξης της. Οι θερμοκρασίες που κυμαίνονται συνήθως από 40°C έως 70°C, είναι επαρκείς για να σκοτώσουν ή να αδρανοποιήσουν τους περισσότερους οργανισμούς, εξαιρουμένων ορισμένων βακτηρίων	Αξιοποίηση υπαρχόντων πόρων και μη χρήση χημικών ουσιών.	Η επίτευξη και η διατήρηση της απαιτούμενης θερμοκρασίας μπορεί να είναι χρονοβόρα διαδικασία, επηρεάζοντας ενδεχομένως τα επιχειρησιακά χρονοδιαγράμματα. Η παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες ενδέχεται να επιταχύνει τη διάβρωση στις δεξαμενές έρματος, καθιστώντας αναγκαία τη χρήση ανθεκτικών στη διάβρωση υλικών. Ορισμένοι μικροοργανισμοί καθίστανται ανθεκτικοί απέναντι σε υψηλές θερμοκρασίες.

2.5.2 Κριτήρια Επιλογής Κατάλληλου Συστήματος Επεξεργασίας

Υπάρχουν ήδη πολλά εγκεκριμένα συστήματα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος, ενώ σύντομα αναμένεται να δοκιμαστούν και να εγκριθούν καινούρια. Κρίνεται απαραίτητο πριν την επιλογή του κατάλληλου συστήματος επεξεργασίας, να ληφθούν σοβαρά υπόψη οι εξής παράγοντες:

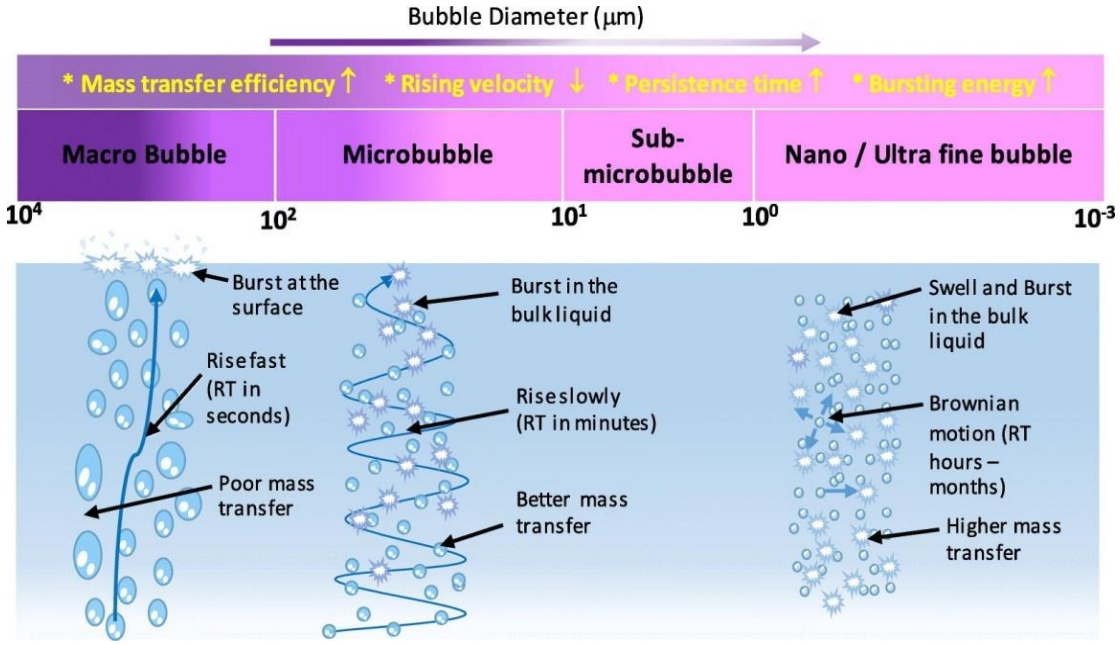
- Ο τύπος του πλοίου
- Το επιχειρησιακό προφίλ του πλοίου
- Οι μέγιστοι και ελάχιστοι ρυθμοί πρόσληψης και αποβολής έρματος
- Η χωρητικότητα έρματος
- Ο απαιτούμενος χώρος εγκατάστασης (αποτύπωμα και όγκος)
- Η ευελιξία στην τοποθέτηση των επιμέρους εξαρτημάτων του συστήματος
- Οι επιπτώσεις από πτώση πίεσης
- Η ενσωμάτωση με τα υφιστάμενα συστήματα
- Το εάν το σύστημα διαθέτει πιστοποίηση ενδογενούς ασφαλείας
- Η διαθεσιμότητα ισχύος (ρεύματος)
- Ζητήματα υγείας και ασφάλειας
- Οι επιπτώσεις στη δομή και στις επιστρώσεις των δεξαμενών
- Η διαθεσιμότητα αναλωσίμων, ανταλλακτικών και τεχνικής υποστήριξης
- Το επιπλέον φόρτο εργασίας του πληρώματος
- Η εκπαίδευση του πληρώματος

- Το αρχικό και λειτουργικό κόστος
- Η διαθεσιμότητα και ο χρόνος παράδοσης του συστήματος
- Συμβατότητα εξοπλισμού επεξεργασίας με το υπάρχον σύστημα έρματος.
- Έλεγχος απαιτήσεων αυτοματισμού, συναγερμών και προστασίας.
- Σύγκριση τοπικού και απομακρυσμένου ελέγχου και δυνατότητα ενσωμάτωσης.
- Αξιολόγηση ευκολίας συντήρησης και δειγματοληψίας.
- Έλεγχος αερισμού ή προστασίας χώρων αποθήκευσης ενεργών ουσιών.
- Ανασκόπηση απαιτήσεων συντήρησης από τον κατασκευαστή.
- Σχέδιο διαχείρισης ιζημάτων και παραπροϊόντων
- Εξασφάλιση ότι οι ενδείξεις της στάθμης δε θα επηρεαστούν από την επεξεργασία.
- Τήρηση διαχωρισμού μεταξύ ασφαλών και επικίνδυνων ζωνών έρματος (ισχύει για τα πετρελαιοφόρα και τα πλοία μεταφοράς χημικών φορτίων) (*Lloyd's Register Marine, 2019)*.

2.6 Νανοφυσαλίδες

Οι νανοφυσαλίδες (NBs) αποτελούν φυσαλίδες αερίου σε υγρό, με διάμετρο μικρότερη του 1μm. Εκτός του αξιοσημείωτου μικρού τους μεγέθους σε σύγκριση με τους άλλους τύπους φυσαλίδων όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στην Εικόνα 2.3, οι νανοφυσαλίδες χαρακτηρίζονται από την εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια αερίου-υγρού, την σταθερότητά τους σε μεγάλο χρονικό διάστημα, το σημαντικό αρνητικό επιφανειακό τους φορτίο, τη χαμηλή άνωσή τους, την υψηλή διαλυτότητα του αερίου καθώς και την ικανότητά τους να παράγουν ελεύθερες ρίζες (Lyu et al., 2019). Κατά τα πρόσφατα έτη, έχει παρατηρηθεί η εκτεταμένη αξιοποίηση των νανοφυσαλίδων, διαθέτοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως η επεξεργασία επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, η απορρύπανση ιζημάτων και εδαφών, πεδία όπως η βιοϊατική μηχανική, καθώς και σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, η γεωργία, η αλιεία και η παραγωγή τροφίμων. Μία εκ των σημαντικότερων εφαρμογών τους, εντοπίζεται στον τομέα της διαχείρισης υγρών αποβλήτων και της επεξεργασίας πόσιμου νερού, δεδομένης της ικανότητάς τους να μεταφέρουν τους οξειδωτικούς παράγοντες του

εκάστοτε τύπου επεξεργασίας, καθώς και να παράγουν εξαιρετικά δραστικές ελεύθερες ρίζες, οι οποίες συμβάλλουν αποτελεσματικά στην διάσπαση των ρύπων και την καταπολέμηση μικροβιακών φορτίων (Meegoda et al., 2018).



Εικόνα 2.3: Είδη φυσαλίδων αναλόγως μεγέθους και ιδιοτήτων (Temesgen, 2017)

2.6.1 Χαρακτηριστηκά και Ιδιότητες

- **Μεταφορά Μάζας**

Σύμφωνα με τον νόμο του Henry, η χρήση μικρότερων φυσαλίδων προκαλεί αύξηση της πίεσης τόσο στο αέριο όσο και στο υγρό, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερη συγκέντρωση του αερίου στο νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της μεταφοράς μάζας, η οποία πραγματοποιείται ταχύτερα και πιο αποδοτικά (Klammler et al., 2020). Αντίθετα, όταν η σχετική πίεση στο υγρό μειώνεται, περιορίζεται και η ικανότητα διάλυσης του αερίου, με συνέπεια την απελευθέρωσή του υπό μορφή φυσαλίδων μέσα στο διάλυμα (Ferraro et al., 2020). Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί σε μελέτες ότι σε διαλύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα – όπως το θαλασσινό νερό – οι φυσαλίδες όζοντος εμφανίζουν μεγαλύτερες διαμέτρους σε σύγκριση με εκείνες που σχηματίζονται σε απιονισμένο νερό (Temesgen et al., 2017).

- **Ζήτα Δυναμικό**

Η παρουσία ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνεια μιας νανοφυσαλίδας, οδηγεί στη δημιουργία ενός ηλεκτροκινητικού δυναμικού, γνωστού ως δυναμικό ζήτα. Το μέγεθος αυτό επηρεάζει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των νανοφυσαλίδων, επηρεάζοντας τον τρόπο με τον οποίο κινούνται, αλληλοεπιδρούν και συσσωματώνονται στο ρευστό μέσο. Ένα υψηλότερο δυναμικό ζήτα συνήθως ενισχύει τη σταθερότητα αποτρέποντας τη συνένωση, διατηρώντας έτσι μια κατάσταση διασποράς. Επιπλέον, το δυναμικό ζήτα παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη σταθερότητα του κολλοειδούς συστήματος που περιβάλλει τις νανοφυσαλίδες, αποκαλύπτοντας πώς ανταποκρίνονται στις περιβαλλοντικές αλλαγές. (Bueno-Tokunaga et al., 2015). Υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης του Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\mu * u}{\varepsilon}$$

Όπου,

ζ: δυναμικό ζήτα,

μ: ιξώδες του νερού

u: κινητικότητα (m^2/sV),

ε: διαπερατότητα του νερού (s^2C^2/kgm^3).

Σε καθαρό νερό, οι φυσαλίδες αυτές φέρουν αρνητικό ζήτα δυναμικό (περίπου −50 έως −20 mV), κυρίως λόγω της επιλεκτικής προσρόφησης ιόντων OH^- στην επιφάνειά τους και της προσανατολισμένης διάταξης των μορίων νερού. Το ζήτα δυναμικό επηρεάζεται σημαντικά από το pH, την παρουσία ηλεκτρολυτών και τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών. Η τιμή του ζήτα δυναμικού είναι κρίσιμη για τη σταθερότητα των φυσαλίδων, καθώς υψηλές (θετικές ή αρνητικές) τιμές ενισχύουν τις ηλεκτροστατικές απώσεις, αποτρέποντας τη συγχώνευσή τους (Temesgen et al., 2017).

- **Μέγεθος**

Η διάσταση των φυσαλίδων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την αποδοτικότητα της απολύμανσης, καθώς επηρεάζει τόσο τις φυσικές δυνάμεις που δρουν επάνω τους όσο και τη συμπεριφορά τους στο υδάτινο περιβάλλον. Οι νανοφυσαλίδες, λόγω

του μικρού τους μεγέθους, υφίστανται μειωμένες υδροστατικές πιέσεις, γεγονός που περιορίζει την τάση τους να ανέρχονται ταχύτατα προς την επιφάνεια. Σε αντίθεση με τις μεγαλύτερες φυσαλίδες, παραμένουν περισσότερο χρόνο σε αιώρηση, αυξάνοντας έτσι τη διάρκεια αλληλεπίδρασης τους με το νερό, κάτι το οποίο είναι κρίσιμο για την απολυμαντική διαδικασία (Temesgen et al., 2017). Επιπλέον, η διαφορά πίεσης μεταξύ του εσωτερικού των φυσαλίδων και του περιβάλλοντος υγρού – όπως ορίζεται από τη φυσική αρχή της Young–Laplace – ενισχύει τη σταθερότητα και την παραμονή τους στο υγρό μέσο (Wada et al., 2021).

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{d_{bbl}}$$

Με,

ΔP: διαφορά πίεσης μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού μέρους της φυσαλίδας

σ: επιφανειακή τάση

d_{bbl}: διάμετρος φυσαλίδας

2.6.2 Μέθοδοι Παραγωγής

- **Μηχανικής Ανάδευση**

Η μέθοδος μηχανικής ανάδευσης για την παραγωγή νανοφυσαλίδων (BNBs) βασίζεται στην έντονη ανάδευση υγρού που περιέχει επιφανειοδραστικές ουσίες, προκαλώντας διάτμηση, σπηλαίωση και αλληλεπίδραση μεταξύ υγρού και αερίου. Η χρήση της σε διαφορετικά υγρά, όπως θερμικά έλαια και καθαρό νερό, επέδειξε βελτίωση φυσικοχημικών ιδιοτήτων όπως της θερμικής αγωγιμότητας, ενώ παράγοντες όπως το σχήμα των μηχανισμών, η ταχύτητα ανάδευσης και η θερμοκρασία επηρεάζουν την απόδοση παραγωγής (Wang et al., 2023).

- **Μεμβράνης με Πόρους Νανοκλίμακας**

Η μέθοδος της νανοπορώδους μεμβράνης για την παραγωγή νανοφυσαλίδων, βασίζεται στην εισαγωγή αερίου υπό ελεγχόμενη πίεση σε πόρους νανομετρικού μεγέθους. Οι αρχικά σχηματιζόμενες φυσαλίδες έχουν μέγεθος αντίστοιχο του ανοίγματος των πόρων, αλλά καθώς αναπτύσσονται, η δύναμη τριβής από τη ροή του υγρού

τις αποκολλά, με αποτέλεσμα η τελική τους διάμετρος να είναι μεγαλύτερη. Σημειώνεται ότι η μείωση της ταχύτητας ροής οδηγεί σε παραγωγή μικρότερων φυσαλίδων (Wang et al., 2023).

- **Μέθοδος Ακουστικής Σπηλαίωσης**

Η μέθοδος ακουστικής σπηλαίωσης για την παραγωγή νανοφυσαλίδων, βασίζεται στη δημιουργία αρνητικής πίεσης μέσα στο υγρό, είτε με τη χρήση μιας ταχύτατα περιστρεφόμενης προπέλας, είτε μέσω ισχυρών ηχητικών κυμάτων. Αυτή η αρνητική πίεση προκαλεί τον σχηματισμό πολύ μικρών φυσαλίδων, σε μικρο- και νανοκλίμακα, γύρω από προϋπάρχοντες μικρούς πυρήνες αερίου που υπάρχουν στο υγρό (Wang et al., 2023).

- **Μέθοδος Υδροδυναμικής Σπηλαίωσης**

Η μέθοδος της υδροδυναμικής σπηλαίωσης έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το ότι είναι ενεργειακά αποδοτική, οικονομική και κατάλληλη για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Ο στόχος της είναι η πρόκληση σπηλαίωσης μέσα σε ένα ρευστό μέσω της μεταβολής της ταχύτητας ροής του υγρού μέσω ενός σωλήνα Venturi ή ενός ακροφυσίου, γεγονός που προκαλεί διακυμάνσεις στην πίεση. Το φαινόμενο αυτό μοιάζει με εκείνο που δημιουργείται με χρήση ακουστικών κυμάτων υψηλής έντασης (Wang et al., 2023).

- **Μέθοδος Αποδέσμευσης Διαλυμένου Αερίου**

Η τεχνική αποδέσμευσης διαλυμένου αερίου για την παραγωγή νανοφυσαλίδων, βασίζεται στην αύξηση και μετέπειτα μείωση της πίεσης, ώστε το αέριο να διαλυθεί και στη συνέχεια να αποδεσμευτεί σχηματίζοντας νανοφυσαλίδες. Το μέγεθός τους εξαρτάται από τη διαλυτότητα του αερίου, με τη μεγαλύτερη διαλυτότητα να οδηγεί σε μικρότερες φυσαλίδες (Wang et al., 2023).

- **Μέθοδος Περιοδικής Μεταβολής Πίεσης**

Ο στόχος της παρασκευής νανοφυσαλίδων (BNBs) μέσω της μεθόδου περιοδικής μεταβολής πίεσης είναι ο έλεγχος της διάλυσης και της αποδέσμευσης του αερίου, μέσω επαναλαμβανόμενων ρυθμίσεων της πίεσης σε ένα διάλυμα κορεσμένο με αέριο (Wang et al., 2023).

- **Μέθοδος Υδραυλικής Συμπίεσης Αέρα**

Η μέθοδος υδραυλικής συμπίεσης αέρα αποτελεί μια αποδοτική και οικονομική τεχνική για την παραγωγή νανοφυσαλίδων, με δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα. Η διαδικασία βασίζεται στη χρήση υδραυλικής πίεσης για τη δημιουργία των φυσαλίδων, ενώ η αύξηση του ύψους του σωλήνα εξόδου συνδέεται με υψηλότερες συγκεντρώσεις νανοφυσαλίδων (Wang et al., 2023).

- **Μέθοδος Ηλεκτρόλυσης**

Μία εναλλακτική τεχνική για την παραγωγή νανοφυσαλίδων βασίζεται στην εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης. Στη διαδικασία αυτή, η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω κατάλληλων ηλεκτροδίων προκαλεί ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες ευνοούν τη μετατροπή του διαλυμένου αερίου σε φάση φυσαλίδων νανομετρικών διαστάσεων. Για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιείται συχνά ως ηλεκτρολύτης ένα υδατικό διάλυμα θειικού νατρίου (Na_2SO_4), λόγω της ικανότητάς του να διευκολύνει τις επιθυμητές αντιδράσεις, χωρίς να εισάγει ανεπιθύμητους ρύπους στο σύστημα (Favvas et al., 2021).

2.6.3 Οφέλη Χρήσης Νανοφυσαλίδων

Κατά την τελευταία δεκαετία, έχει δημοσιευθεί ένας μεγάλος αριθμός επιστημονικών μελετών σχετικά με τις εφαρμογές των νανοφυσαλίδων σε διάφορους επιστημονικούς τομείς. Οι εφαρμογές αυτές αξιοποιούν χαρακτηριστικά των νανοφυσαλίδων που έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία 15 χρόνια, όπως είναι η εξαιρετική τους σταθερότητα είτε αναμειγνυόμενες σε υγρά, είτε προσκολλημένες σε στερεές επιφάνειες, η ισχυρή τους έλξη με υδρόφοβες επιφάνειες, ο υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο υγρού, καθώς και η ικανότητά τους να αλληλοεπιδρούν με οργανικά μόρια ή και μόρια επιφανειοδραστικών ουσιών (Azevedo et al, 2019). Κατά αυτόν τον τρόπο η τεχνολογία των νανοφυσαλίδων έχει βρει ένα ευρύ πεδίο αποτελεσματικής δράσης και εφαρμογής όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε αναλυτικά στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4: Τεκμηριωμένες εφαρμογές των νανοφυσαλίδων σε ποικίλους επιστημονικούς κλάδους (Azevedo, 2019)

Επιστημονικό πεδίο	Εφαρμογή/Αναφορά
Ιατρική	Υποκείμενα διακριτικών μέσων για απεικόνιση υπερήχων. Θεραπεία καρκίνου. Οδοντιατρική. Παράδοση φαρμάκων, οξυγόνου και γονιδίων. Ανίχνευση ελονοσίας
Γεωργία	Υδροπονία και επιτάχυνση του μεταβολισμού σε ζώα και φυτά.
Επιφανειακός καθαρισμός	Επιφανειακός καθαρισμός, απολύμανση μεμβρανών και πρόληψη επιφανειακής ρύπανσης.
Επεξεργασία νερού και λυμάτων	Απομάκρυνση ρύπων σε υδάτινα περιβάλλοντα και αποκατάσταση τους. Πόσιμο νερό και προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες.
Ενεργειακά συστήματα	Υδρογονάνθρακες καυσίμων με υδρογόνο NBs. Ηλιακή ενέργεια για παραγωγή ατμού NBs.
Μικροδυναμική ρευστών	Ιδιότητες ροής NBs και επίδραση μείωσης έλξης.
Επιστήμη και μηχανική υλικών	Βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων και ανθεκτικότητας σκυροδέματος. Σχηματισμός ζεόλιθου. Παραγωγή νανοσωματιδίων.
Επίπλευση	Εφαρμογές στην επεξεργασία μετάλλων και άλλους περιβαλλοντικούς τομείς.
Υδροθεραπεία	Συσκευές παραγωγής NBs για υδροθεραπευτική χρήση.

2.7 Υπερθειικό Νάτριο

Το υπερθειικό νάτριο ($Na_2S_2O_8$) αποτελεί ένα είδος ανόργανου άλατος και έχει τη μορφή λευκής, άοσμης, κρυσταλλικής σκόνης, όπως μπορούμε να διακρίνουμε στην Εικόνα 2.4. Η μοριακή του μάζα ορίζεται σε 238.10 g/mol ενώ η πυκνότητά του σε 1.1 g/cm^3 , διαλύεται εύκολα στο νερό, με διαλυτότητα 55,6 g/100 mL στους 20 °C και έχει σημείο τήξης στους 180 °C (ICSC, 2002). Η ενεργοποίηση του οδηγεί στον σχηματισμό υπερθειικών ριζών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα δραστικές και μπορούν να οξειδώσουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον, καθιστώντας το ως ένα ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα (Wang et al., 2022).

Εικόνα 2.4: Μορφή υπεθειικού νατρίου (Xiamen Degusa Chemical Technology)

2.7.1 Ενεργοποίηση και Ιδιότητες

Η ενεργοποίηση του υπερθειικού νατρίου οδηγεί στην παραγωγή θειικών ιόντων $SO_4\bullet^-$, τα οποίο δύνανται να αλληλοεπιδράσουν με νερό ή υδροξείδιο για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου (OH•) (Wang et al., 2022), όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\ SO_4\bullet^-$$

$$SO_4\bullet^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + OH\bullet + H^+$$

Τα θειικά ιόντα που παράγονται είναι λιγότερο τοξικά από άλλα είδη οξειδωτικών, καθώς δεν σχηματίζονται χλωριωμένα παραπροϊόντα όπως το χλώριο ή το διοξείδιο

του χλωρίου (Ahn et al., 2013). Μπορεί να παραμένει ενεργό μέσω των παραγόμενων ριζών για μεγάλο χρονικό διάστημα, παρέχοντας μακροπρόθεσμη δράση απολύμανσης. Επιπλέον, η ικανότητά του να λειτουργεί σε υψηλές ιοντικές δυνάμεις και σε αλμυρό νερό (Ahn et al., 2013), καθιστά το persulfate ιδανικό για εφαρμογές σε θαλασσινό νερό. Απαιτείται έλεγχος pH και θερμοκρασίας για μέγιστη απόδοση, με βέλτιστο pH μεταξύ 6.5–8.5 και θερμοκρασίες μεταξύ 40°C και 80°C για ενεργοποίηση (Wang et al., 2022). Όπως παρατηρούμε και στον Πίνακα 2.5 οι μέθοδοι ενεργοποίησης του υπερθειικού νατρίου διαχωρίζονται σε φυσικούς και χημικούς με ανάλογα τεχνικές ενεργοποίησης με ανάλογα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Πίνακας 2.5: Είδη ενεργοποίησης υπερθειικού νατρίου (Wang et al., 2022)

Είδη ενεργοποίησης		**Πλεονεκτήματα**	**Μειονεκτήματα**
Φυσική ενεργοποίηση	Θερμική ενεργοποίηση	Απλή και αποδοτική, δεν απαιτεί προσθήκη χημικών.	Υψηλή κατανάλωση ενέργειας.
	Υπερηχητική ενεργοποίηση	Καλή αντοχή, απουσία δευτερογενούς ρύπανσης.	Μικρό αποτέλεσμα όταν χρησιμοποιείται μόνη της, απαιτεί συνδυασμό με άλλες μεθόδους.
	Υδροδυναμική σπηλαίωση	Καλή ικανότητα αποδόμησης.	Διάβρωση και φθορά στον εξοπλισμό λόγω της πρόσκρουσης του νερού.
	Ενεργοποίηση με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	Τεχνική ασφάλεια, απουσία δευτερογενούς ρύπανσης.	Μικρή διάρκεια ζωής.
	Εκκενώσεις πλάσματος	Ποικιλία φυσικών και χημικών επιδράσεων για αύξηση ρυθμού αποδόμησης.	Υψηλή κατανάλωση υπερθειικού νατρίου (PS).
Χημική ενεργοποίηση	Αλκαλική ενεργοποίηση	Μειώνει τον βαθμό όξυνσης του συστήματος.	Αλλαγές στο pH περιβάλλοντος, ανάγκη χρήσης ανθεκτικού εξοπλισμού.

	Ηλεκτροχημική ενεργοποίηση		Υψηλός ρυθμός ορυκτοποίησης, ευρύ φάσμα pH.	Τοξικά ενδιάμεσα προϊόντα, διάβρωση ανόδων, παραγωγή ιλύος
	Ενεργοποίηση με καταλύτες	Καταλύτες άνθρακα	Αυξημένος ρυθμός απομάκρυνσης και ορυκτοποίησης.	Μειωμένη απόδοση και αυξημένο κόστος με επαναλαμβανόμενη χρήση.
		- Μεταλλικοί καταλύτες (οξείδια, θειούχα)	Σημαντική αποδόμηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σύγκριση με θερμική μέθοδο.	Δευτερογενής ρύπανση από μεταλλικά ιόντα, αυξημένο κόστος.
Συνδυασμός μεθόδων ενεργοποίησης			Συμπληρωματικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.	Δυσκολία ελέγχου πολλαπλών παραμέτρων.

Χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτη σταθερότητα, αφού ενώ διαθέτει υψηλό οξειδωτικό δυναμικό συγκρίσιμο με του όζοντος, στον στερεό παράγοντα κυριαρχεί ο ισχυρός δεσμός O–O που το καθιστά σχετικά αδρανές χωρίς ενεργοποίηση (Wang et al, 2022). Κατά αυτόν τον τρόπο η υψηλή σταθερότητα που παρουσιάζει σε θερμοκρασία δωματίου, επιτρέπουν την ασφαλή αποθήκευση και μεταφορά του σε μορφή στερεής, ξηρής κρυσταλλικής σκόνης.

Έχοντας υπόψη τις πολλαπλές δυνατότητές του και τα πλεονεκτήματά όπως τις οξειδωτικές του ικανότητες και την ταυτόχρονη παραγωγή ελεύθερων ριζών, την σταθερότητα υπό κανονικές συνθήκες και τον ασφαλή χειρισμού του, την έλλειψη επιβλαβών παραπροϊόντων και το σχετικά χαμηλό κόστος απόκτησης του, το υπερθειικό άλας εμφανίζεται ως υποσχόμενη επιλογή σε σύγχρονες μεθόδους επεξεργασίας υδάτων και θαλάσσιου έρματος.

2.7.2 Υπερθειικό Νάτριο και Νανοφυσαλίδες

Ήδη γνωρίζοντας από τις προηγούμενες ενότητες, η εξατομικευμένη χρήση του υπερθειικού νατρίου και της τεχνολογίας των νανοφυσαλίδων έχει γίνει θέμα πολυάριθμων ερευνών, με στόχο την αποτελεσματική επεξεργασία υδάτων και λυμάτων, στην

εξυγίανση εδαφών, στην αποικοδόμηση ρύπων όπως επίσης και στους τομείς της ιατρική και της βιομηχανίας. Αντίθετα, η εξέταση της από κοινού τους εφαρμογή ή αλληλεπίδραση είναι λιγοστές και στην πλειονότητα αυτών γίνεται χρήση μικροφυσαλίδων και όχι νανοφυσαλίδων. Βέβαια μέσω αυτών, έχουν φανεί κάποια υποσχόμενα αποτελέσματα ως προς την αλληλεπίδραση υπερθειικού νατρίου και νανοφυσαλίδων.

Παρακάτω αναφέρονται οι πιο σημαντικές ιδιότητες της επίδρασης μεταξύ νανοφυσαλίδων και υπερθειικού νατρίου:

- **Ενεργοποίηση του persulfate (PS) μέσω MNBs**

Οι μικρο-νανοφυσαλίδες (MNBs) λόγω καμπυλότητας και η επιφανειακής τάσης συμπιέζουν το αέριο στο εσωτερικό της φυσαλίδας, δημιουργώντας υψηλή εσωτερική πίεση και αποθηκευμένη χημική ενέργεια. Η κατάρρευση των φυσαλίδων δημιουργεί τοπικά πεδία ~5.000 K και ~1000 atm, τα οποία διασπούν το ιόν $S_2O_8^{2-}$, σπάζοντας τον δεσμό O–O. Άμεση συνέπεια είναι η ταχεία παραγωγή $SO_4^{\bullet -}$ χωρίς να απαιτούνται εξωτερικές πηγές θερμότητας, μετάλλων ή υπεριώδους ακτινοβολίας ή άλλων τρόπων ενεργοποίησης (Fu et al.,2022).

$$S_2O_8^{2-} + \text{heat/energy} \rightarrow 2\,SO_4^{\bullet -}$$

- **Συμπληρωματική παραγωγή ριζών**

Τα παραγόμενα $SO_4^{\bullet -}$ μπορούν να αντιδράσουν με OH^- στο διάλυμα, παράγοντας και υδροξυλικά ριζικά •OH:

$$SO_4^{\bullet -} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + {\bullet}OH$$

Έτσι, το σύστημα νανοφυσαλίδων/υπερθειικού νατρίου παράγει ταυτόχρονα δύο ισχυρά ριζικά ($SO_4^{\bullet -}$ & •OH), ενισχύοντας την οξειδωτική ικανότητα του μείγματος (Fu et al.,2022).

- **Αυξημένη μεταφορά/επιφάνεια αντίδρασης**

Οι φυσαλίδες προσφέρουν επιπλέον διαδρόμους μεταφοράς μέσω της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής αέριου-νερού, παρέχοντας επιπλέον σημεία αντίδρασης. Αυτό

ενισχύει τη διάχυση του υπερθειικού νατρίου και των διασπώμενων ριζών στο διάλυμα και αυξάνει τη συνολική αποτελεσματικότητα του συστήματος (Wang et al., 2018).

ΚΕΦΆΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο πλαίσιο υλοποίησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ο κύριος ερευνητικός σκοπός ήταν η αξιολόγηση της απολυμαντικής ικανότητας του θειικού άλατος συνδυαστικά με τη χρήση νανοφυσαλίδων, έναντι μικροοργανισμών δεικτών. Η παραγωγή των νανοφυσαλίδων πραγματοποιήθηκε μέσω αντλίας υδροδυναμικής σπηλαίωσης και οι μικροοργανισμοί δείκτες αναπτύχθηκαν μέσω της καλλιέργειας αυτών. Στο παρών κεφάλαιο, αναλύεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε καθώς και η προετοιμασία αυτής, συμπεριλαμβανομένου του μέσου, των υλικών, του εξοπλισμού των μικροοργανισμών και των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση της.

3.1 Προετοιμασία Πειραματικής Διαδικασίας

Η ορθή προετοιμασία της πειραματικής διαδικασίας αλλά και η πλήρης κατανόηση της, με ταυτόχρονη ακριβής χρήση του πειραματικού εξοπλισμού, αποτελούν ισχυρά προαπαιτούμενα για την σωστή εκτέλεση του πειράματος και την έγκυρη εξαγωγή αποτελεσμάτων.

Καθίσταται δεδομένο πως κατά την προετοιμασία της πειραματικής διαδικασίας, τελείται αποστείρωση όλων των βασικών υλικών που θα χρησιμοποιηθούν για την υλοποίηση του πειράματος.

3.1.1 Θαλασσινό νερό

Για το σύνολο των πειραμάτων, σαν μέσο χρησιμοποιήθηκε φυσικό θαλασσινό νερό, το οποίο συλλέχθηκε επανειλημμένα από τον κολπίσκο του Αγίου Ονοφρίου, της περιοχής του Ακρωτηρίου των Χανίων, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.1.

Η ποσότητα του θαλασσινού νερού συλλέχθηκε σε σημείο με βάθος περίπου 2-3 μέτρων, σε σχετική απόσταση από την παραλία της περιοχής καθώς και αγκυροβολημένων πλοιάριων. Οι συνθήκες κατά τη συλλογή του νερού ήταν το ίδιο εύκρατες, με μηδαμινή ανύψωση ιζημάτων από τον βυθό. Το νερό ήταν διαυγές με αμελητέα αιρούμενα ή επιπλέοντα σωματίδια.

Με τη μεταφορά του στο εργαστήριο υπολογίστηκαν pH, DO, αλατότητα (salinity), ORP και θερμοκρασία με στόχο την αξιολόγηση του. Στη συνέχεια, γεμιζόταν η δεξαμενή στην οποία τελείτο η παραγωγή των νανοφυσαλίδων με ~120 λίτρα και αποθηκευόταν η περισσευούμενη ποσότητα για τον σχηματισμό των αρχικών μικροβιακών συγκεντρώσεων.

Εικόνα 3.1: Το σημείο στο οποίο έγινε η λήψη των ποσοτήτων θαλασσινού νερού στον Άγιο Ονούφριο Χανίων

3.1.2 Υπολογισμός Δόσεων Υπερθειικού Νατρίου

Για τα πειράματα στα οποία δεν τελεύτηκε προθέρμανση του υπερθειικού νατρίου επιλέχθηκαν οι ποσότητες των 4 mM, 8 mM και 20 mM ενώ στα αντίστοιχα με προθέρμανση του, επιλέχθηκαν 3 mM, 4 mM, 20 mM.

Για την πραγματοποίηση της ζύγισης του υπερθειικού νατρίου, καλείται αναγκαία η μετατροπή των mM σε mg. Ο υπολογισμός των δόσεων σε mg πραγματοποιήθηκε, με τον εξής τρόπο:

- Μ.Β υπερθειικού νατρίου=238.1 $\frac{g}{mol}$

Π.χ. για υπολογισμό ποσότητας 4 mM έχουμε:

$$4mM = 4 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L} \cdot 238{,}1 \frac{g}{mol} = 0{,}952 \frac{g}{mol}$$

Επομένως για 200mL διαλύματος:

$$\begin{matrix} 0{,}952\ g & 1\ L \\ x & 200ml \end{matrix}$$

$$x = 190{,}48\ mg$$

Κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο, υπολογίζουμε τις υπόλοιπες ποσότητες για την πραγματοποίηση της ζύγισής τους, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα να παραθέτονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Αντιστοιχίες ποσοτήτων υπερθειικού νατρίου από mM σε mg/200 mL

mM	mg/200 mL
3	142.86
4	190.48
8	380.96
20	952.40

3.1.3 Παραγωγή Νανοφυσαλίδων μέσω Nanobubbler

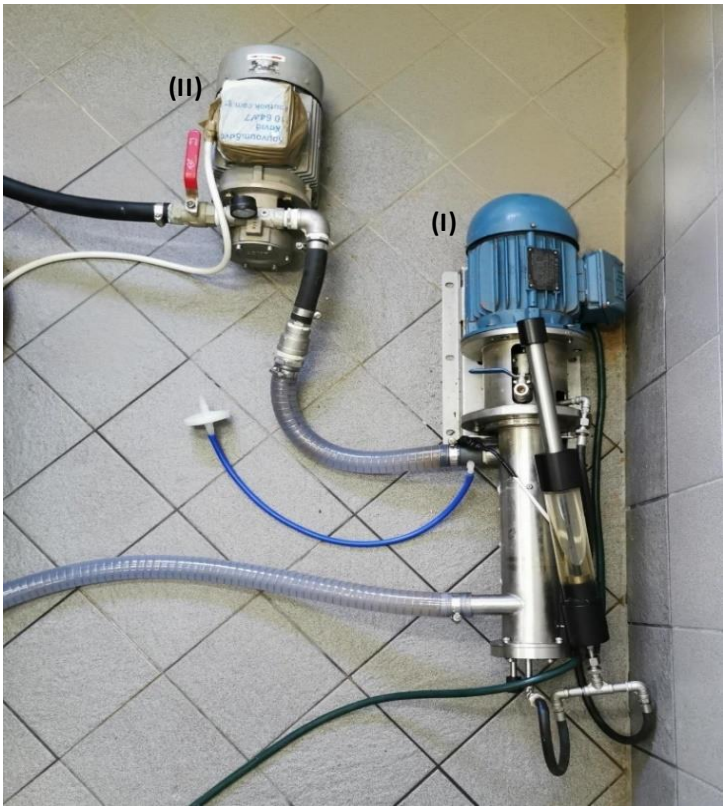
Για την παραγωγή των νανοφυσαλίδων έγινε η χρήση του MK 2 NanoBubbler™. Ο Nanobubbler MK2, αποτελεί τη δεύτερη έκδοση του συστήματος NanoBubbler™ της Fine Bubble Technologies, σχεδιασμένο για παραγωγή νανοφυσαλίδων μέσω υδροδυναμικής σπηλαίωσης με χρήση Venturi. Ο MK2 στοχεύει στη δημιουργία σταθερών νανοφυσαλίδων (~76 nm κατά μέσο όρο), οι οποίες έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών σε καθαρισμό νερού, ενίσχυση οξυγόνωσης σε συστήματα υδατοκαλλιέργειας, γεωργία, βιομηχανικούς και ιατρικούς καθαρισμούς, και άλλες βιομηχανικές διεργασίες. Η αρχιτεκτονική του MK2 βασίζεται στις βελτιώσεις στον σχεδιασμό του Venturi και στην απόδοση της σπηλαίωσης για μεγαλύτερη αποδοτικότητα και αυξημένο ρυθμό παραγωγής νανοφυσαλίδων .

Κατά τη διέλευση του νερού από τη στενωμένη διατομή Venturi, η ταχύτητα αυξάνεται και η στατική πίεση μειώνεται κάτω από την πίεση ατμών, προκαλώντας σχηματισμό φυσαλίδων ατμού. Όταν η ροή επανέρχεται σε ευρύτερη διατομή, η πίεση αυξάνεται πάνω από την πίεση ατμών και οι φυσαλίδες καταρρέουν, δημιουργώντας

τοπικές δίνες και ισχυρές δυνάμεις διάτμησης, που θρυμματίζουν τυχόν φυσαλίδες αέρα σε όλο και μικρότερα μεγέθη έως την κλίμακα νανοφυσαλίδων· παράλληλα, οι έντονες διαφορές πίεσης και οι δονήσεις κατά την κατάρρευση ενισχύουν τη διάσπαση, παράγοντας σταθερές νανοφυσαλίδες οι οποίες παραμένουν στο υγρό για παρατεταμένο χρόνο (Foudas et al., 2022).

Η διάταξη και συνδεσμολογία μεταξύ Nanobubbler και δεξαμενής νερού γίνεται όπως παρουσιάζεται στις Εικόνες 3.2 και 3.3. Όπως φαίνεται, γίνεται χρήση και μίας αντλίας κενού με στόχο την ανακυκλοφορία και διοχέτευση του νερού στον Nanobubbler.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί, λόγω του ότι ο συγκεκριμένος Nanobubbler χρησιμοποιείται για πρώτη φορά στα πλαίσια του παρόντος εργαστήριο, έγινε προσδιορισμός του ζ δυναμικού, του μεγέθους των παραγόμενων νανοφυσαλίδων και της θερμοκρασίας του νερού, σε συνάρτηση με τον χρόνο λειτουργίας του, μέσω της συλλογής και εξέτασης δειγμάτων στα 0, 10, 20, 30, 40, και 60 min. Ο στόχος του προσδιορισμού αυτού, είναι η επιλογή της βέλτιστης χρονικής διάρκειας λειτουργίας του Nanobubbler, για την παρούσα πειραματική διαδικασία. Αρχικά έγινε προσδιορισμός με tap water και στη συνέχεια με sea water. Πρέπει να σημειωθεί, ότι δεν εκτελέστηκε η μέτρηση του ζ-δυναμικού και της συγκέντρωσης των νανοφυσαλίδων με θαλασσινό νερό, λόγω της πιθανής φθοράς που θα προκαλούσε το θαλασσινό νερό στον εργαστηριακό εξοπλισμό.



Εικόνα 3.2: Nanobubbler (I), αντλία κενού (II)

Εικόνα 3.3: Δεξαμενή νερού

3.1.3 Όργανα Μετρήσεων

3.1.3.1 Φασματοφωτομετρία

Η φασματοφωτομετρία στο υπεριώδες και ορατό φάσμα (400–800 nm) μέσω φασματοφωτόμετρου (χρησιμοποιήθηκε αυτό της Εικόνας 3.4), αξιοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό καθορισμό ουσιών. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι η μονοχρωματική ακτινοβολία, καθώς διαπερνά ένα διάλυμα που περιέχει την προς μέτρηση ουσία, χάνει μέρος της ισχύος της λόγω απορρόφησης. Το πόσο μειώνεται η ένταση της ακτινοβολίας εξαρτάται από τη συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας και το μήκος της οπτικής διαδρομής μέσα στο δείγμα. Μετρώντας λοιπόν την ποσοστιαία απορρόφηση και γνωρίζοντας το πάχος της κυβέτας που χρησιμοποιείται, μπορούμε να υπολογίσουμε την ακριβή συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα.

Ο υπολογισμός της απορρόφησης γίνεται σύμφωνα με τον νόμο Beer-Lambert:

$$A = -logT = -\log\left(\frac{I}{Io}\right) = \varepsilon \cdot \mathrm{C} \cdot \mathrm{l}$$

$$\mathrm{A} = \varepsilon \cdot \mathrm{C} \cdot \mathrm{l}$$

Όπου:

A: Απορρόφηση

T: Η διαπερατότητα που εκφράζεται επί τοις εκατό %T.

Io: Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I: Η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά τη δίοδο από το διάλυμα

ε: Η μοριακή απορροφητικότητα, χρησιμοποιείται όταν η συγκέντρωση εκφράζεται σε mol/L

C: Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (σε mole/L)

l: Το μήκος της διαδρομής που διανύεται στο διάλυμα, (αναφέρεται και σαν εσωτερικό πάχος κυψελίδας) (Γαλάνη, 2025)

Εικόνα 3.4: Φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-1280 (Shimadzu, 2009)

3.1.3.2 Μέτρηση Οξειδωτικών-ORP

Η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP, Oxidation-Reduction Potential) παρέχει μια ένδειξη της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να απορροφά ή να εκλύει ηλεκτρόνια μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, όταν το σύστημα έχει τάση απορρόφησης ηλεκτρονίων, χαρακτηρίζεται ως οξειδωτικό, ενώ όταν κυριαρχεί η εκπομπή ηλεκτρονίων, τότε θεωρείται αναγωγικό. Αυτό είναι παρόμοιο με τον τρόπο που το pH εκφράζει τη συγκέντρωση των ιόντων H^+ και την οξύτητα ή βασικότητα ενός διαλύματος (Gongora et al., 2014).

Στον τομέα επεξεργασίας νερού, η παρακολούθηση του ORP είναι ζωτικής σημασίας, καθώς παρέχει αποτελέσματα σε πραγματικό χρόνο για την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος αλλά και για την υπολειμματική του δράση. Για παράδειγμα, τιμές ORP της τάξης των 650–700 mV συσχετίζονται με την εξάλειψη βακτηρίων όπως E. coli, Salmonella και Listeria σε λίγα δευτερόλεπτα (Suslow, 2004).

Η μέτρηση γίνεται με ένα ηλεκτρόδιο που καταγράφει τη διαφορά δυναμικού, μεταξύ του δείγματος και ενός σταθερού σημείου αναφοράς. Πολλές από αυτές τις συσκευές μετρούν επίσης το pH και την αγωγιμότητα, παρέχοντας μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των χαρακτηριστικών του διαλύματος. Στην Εικόνα 3.5 βλέπουμε τη συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε στο παρών πείραμα.

Εικόνα 3.5: Μετρητής Hach HQ11D pH ORP mV (Hach, 2009)

3.1.3.3 Εκτίμηση Κατανομής Νανοσωματιδίων

Ο προσδιορισμός της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του αναλυτή SALD-7500 Nano της Shimadzu (βλέπε Εικόνα 3.6). Το όργανο αυτό επιτρέπει ακριβείς μετρήσεις τόσο σε μικρο- όσο και νανοκλίμακα, ακόμα και για εξαιρετικά αραιά διαλύματα, με συγκεντρώσεις ακόμη και κάτω από 0,01 ppm. Η λειτουργία του στηρίζεται στη σκέδαση λέιζερ: τα σωματίδια που διαπερνώνται από τη δέσμη δημιουργούν ένα χωρικό πρότυπο έντασης φωτός, το εύρος του οποίου μεταβάλλεται ανάλογα με τη γωνία σκέδασης. Όσο μικρότερη είναι η διάμετρος των σωματιδίων, τόσο πιο διασκορπισμένο σε μεγαλύτερες γωνίες γίνεται το φαινόμενο σκέδασης, καθιστώντας έτσι δυνατή την ακριβή εκτίμηση της διαμέτρου τους. Τα καταγεγραμμένα σήματα επεξεργάζονται στο ενσωματωμένο λογισμικό της συσκευής, με αποτέλεσμα την τελική απόδοση της κατανομής μεγέθους των νανοσωματιδίων.

Εικόνα 3.6: Συσκευή ανίχνευσης και καταγραφής νανοσωματιδίων (Shimadzu, 2015)

3.1.4 Προετοιμασία Βακτηριακής Συγκέντρωσης

Για την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας αναπτύχθηκαν δύο είδη μικροοργανισμών, αυτά ήταν τα *E. Coli* και *E. faecalis.* Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη της αρχικής μικροβιακής συγκέντρωσης είναι η παρακάτω:

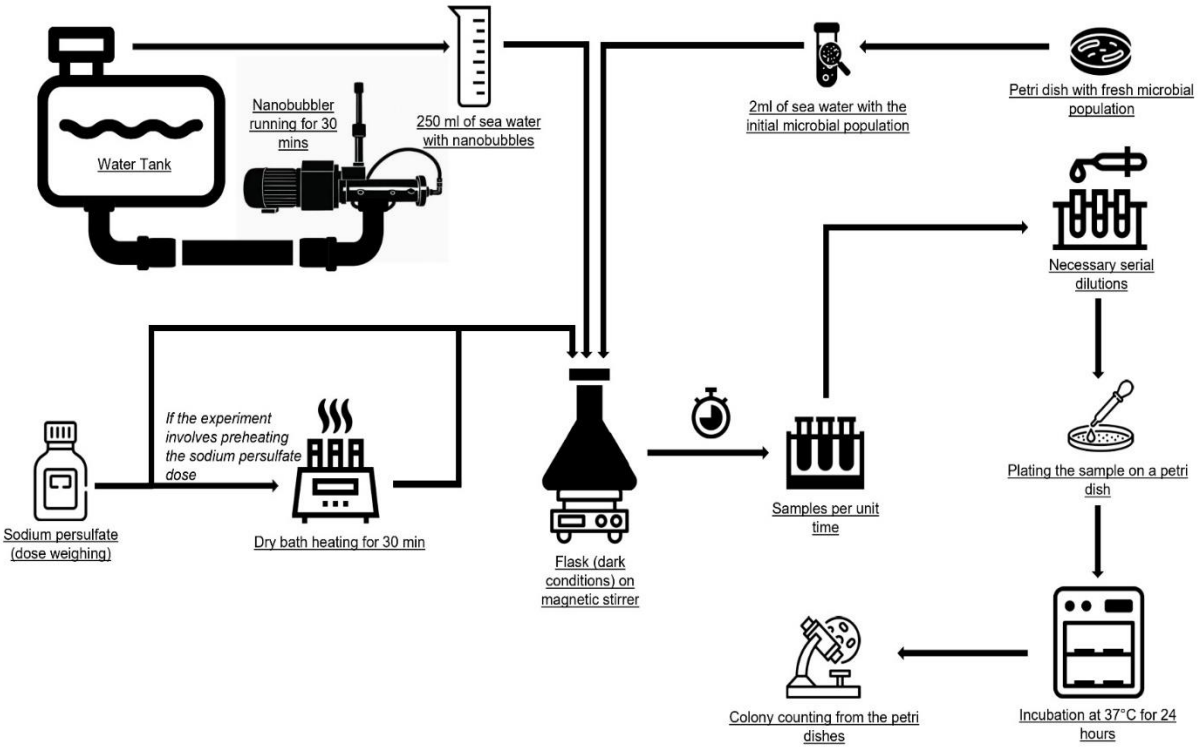
I. Καλλιέργεια μικροβιακής ομάδας ανάλογα με το πείραμα που έχει σχεδιαστεί την επόμενη ημέρα. Πραγματοποιείται καλλιέργεια με νύξη και επίστρωση σε τριβλίο Πέτρι με άγαρ. Στη συνέχεια, το τριβλίο Πέτρι με την επιστρωμένη μικροβιακή ομάδα τοποθετείται σε επωαστήρα για 24 ώρες, στους 37 ± 1 °C.

II. Ανάπτυξη της αρχικής μικροβιακής συγκέντρωσης:

   1. Εμπλουτισμός θαλασσινού νερού με βακτήρια, προερχόμενα από φρέσκια μικροβιακή καλλιέργεια, σε σωλήνα falcon.
   2. Αραιώσεις ή περεταίρω εμπλουτισμοί του υδατικού διαλύματος, αφού στόχος είναι η οπτική του απορρόφηση (OD), σε φάσμα 600 nm να έχει τιμή >0.1, καθώς κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνετε η επιθυμητή αρχική συγκέντρωση των 10^8 CFU/mL.
   3. Διαδοχικές αραιώσεις έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή αρχική συγκέντρωση ανάλογα με το πείραμα που θα διεξαχθεί στη συνέχεια.
   4. Αποθήκευση διαλύματος στην συντήρηση (4°C) έως ότου ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία.

3.2 Ανάλυση Πειραματικής Διαδικασίας

Στην Εικόνα 3.7 παρουσιάζεται ένα σχεδιάγραμμα, με την αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας που εκτελέστηκε, καθώς και στη συνέχεια αναγράφονται τα αναλυτικά στάδιά της που ακολουθήθηκαν:



Εικόνα 3.7: Πειραματική διαδικασία μέσω διαγράμματος ροής

I. Ενεργοποίηση Nanobubbler για 30 λεπτά.

II. Στο μεσοδιάστημα των 30 λεπτών, ζύγισμα της εκάστοτε ποσότητας υπεθειικού νατρίου αναλόγως του πειράματος. Αν το πείραμα που ακολουθεί, εξετάζει και την επίδραση της θερμότητας στην αρχική ενεργοποίησης του υπερθειικού νατρίου, τοποθετούμε την εκάστοτε ζυγισμένη ποσότητα σε κλειστό γυάλινο σωληνάριο, μαζί με 2 mL θαλασσινού νερού και τοποθετείται σε θερμοκοιτίδα ξηρού λουτρού για 30 λεπτά σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (40 °C, 60 °C, 70 °C).

III. Στο μεσοδιάστημα των 30 λεπτών, προετοιμασία φλάσκας όγκου 500 mL, dark συνθηκών (καλυμμένη με αλουμινόχαρτο), με την τοποθέτηση μαγνήτη ανάδευσης στο εσωτερικό της και στη συνέχεια την τοποθέτηση της ίδιας άνω σε εστία μαγνητικού αναδευτήρα.

IV. Συλλογή 250 mL θαλασσινού νερού από τη δεξαμενή παραγωγής νανοφυσαλίδων, μέσω ογκομετρικού σωλήνα, μετά το πέρας των 30 λεπτών.

V. Μεταφορά του θαλασσινού νερού από την δεξαμενή παραγωγής νανοφυσαλίδων, στην φλάσκα dark συνθηκών άνω της εστίας μαγνητικού αναδευτήρα και ενεργοποίηση ανάδευσης σε 250 rpm.

VI. Αφαίρεση 2 mL θαλασσινού νερού ή αν πρόκειται για πείραμα με προθέρμανση διαλύματος θαλασσινού νερού και υπερθειικού νατρίου, αφαίρεση 4 mL θαλασσινού νερού, για να πετύχουμε τη συνολική ποσότητα διαλύματος των 200 mL.

VII. Εισαγωγή ζυγισμένης ποσότητας υπερθειικού νατρίου ή αν πρόκειται για πείραμα με προθέρμανση διαλύματος, 2 mL θαλασσινού νερού και υπερθειικού νατρίου στο εσωτερικό της φλάσκας.

VIII. Εισαγωγή 2 mL υδατικού διαλύματος αρχικής βακτηριακής συγκέντρωσης στο εσωτερικό της φλάσκας και ταυτόχρονη ενεργοποίηση χρονομέτρησης.

IX. Συλλογή δειγμάτων 2 mL σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους αναλόγως το πείραμα (30 min, 60 min, 120 min και 180 min, για τα πειράματα χωρίς προθέρμανση του υπερθειικού νατρίου και 15 min, 30 min, 60 min για αυτά με προθέρμανση). Η συλλογή του δείγματος των 0 min γίνεται κατευθείαν από τον σωλήνα falcon της αρχικής βακτηριακής συγκέντρωσης.

X. Μέθοδος διαδοχικών αραιώσεων στα δείγματα ανά χρονική περίοδο, αναλόγως της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος και εν συνεχεία καλλιέργεια με νύξη και επίστρωση σε τριβλίο Πέτρι με άγαρ.

XI. Τοποθέτηση τριβλίου Πέτρι σε επωαστήρα για 24 ώρες στους 37 ± 1 °C. Με το πέρας των 24 ωρών γίνεται η καταμέτρηση των CFU.

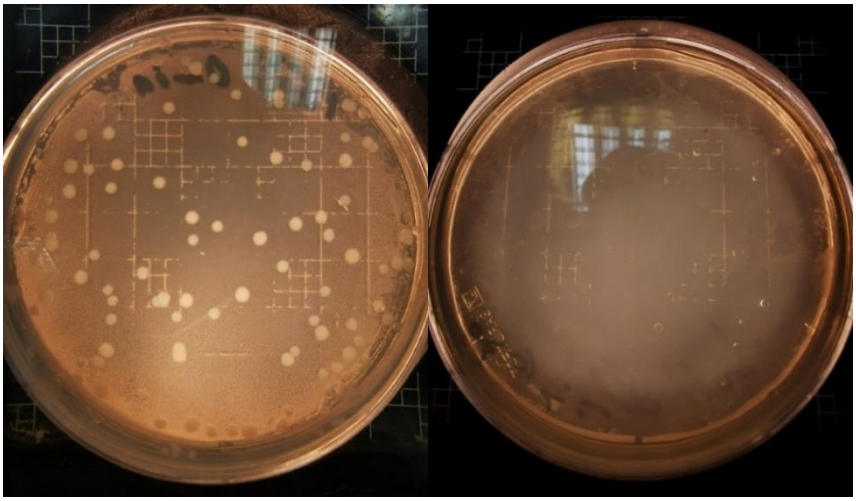
XII. Έπειτα της τελευταίας δειγματοληψίας τελείται μέτρηση του ORP του υδατικού διαλύματος.

XIII. Αποθήκευση του υδατικού διαλύματος στο εσωτερικό της φλάσκας σε dark συνθήκες, για διάρκεια 5 ημερών, αφού καθίσταται αναγκαίο να ολοκληρωθεί μια τελευταία δειγματοληψία, για τον υπολογισμό της μικροβιακής συγκέντρωσης μετά το πέρας των 5 ημερών.

3.3 Υπολογισμός Αποικιών/CFU

Στην Εικόνα 3.8 βλέπουμε δύο ενδεικτικά τρυβλία Πέτρι κατά την διαδικασία μέτρησης των αποικιών:

- Στο (I) παρατηρούμε ένα δείγμα αρχικής βακτηριακής συγκέντρωσης (0 min), η μέτρηση του οποίου ολοκληρώνεται με την καταγραφή όλων των αποικιών που εντοπίζονται.
- Σε αντίθεση, στο (II) παρατηρούμε πλήρη απολύμανση του δείγματος, έχοντας προηγηθεί η επεξεργασία, αφού δεν μπορεί να διακριθεί καμία αποικία.



(I) **(II)**

Εικόνα 3.8: Ενδεικτικά τρυβλία Πέτρι πριν και μετά από επεξεργασία.

Η αποτελεσματικότητα της απολυμαντικής διαδικασίας, αξιολογήθηκε μέσω της λογαριθμικής μείωσης (log reduction) των αποικιών μικροοργανισμών, η οποία εκφράζεται με τον τύπο:

$$LogReduction = log_{10}\left(\frac{N_0}{N}\right)$$

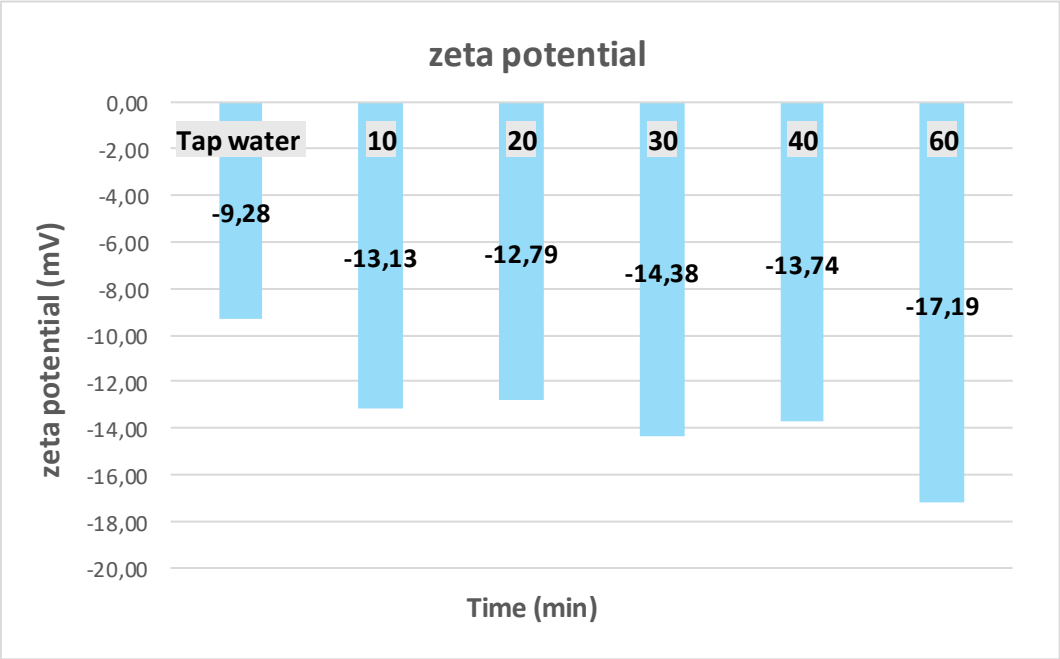
όπου N0 είναι ο αρχικός αριθμός βιώσιμων μικροοργανισμών (CFU) πριν την απολύμανση και N ο αριθμός τους μετά την εφαρμογή του απολυμαντικού παράγοντα. Η λογαριθμική μείωση αντικατοπτρίζει τον βαθμό εξόντωσης των μικροβίων, με κάθε μονάδα log να αντιστοιχεί σε δέκα φορές μείωση του αρχικού πληθυσμού.

ΚΕΦΆΛΑΙΟ 4 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο αυτού του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν, κατά το πέρας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Αρχικά γίνεται σύντομη αναφορά των αποτελεσμάτων κατά τον προσδιορισμό λειτουργίας του Nanobubbler. Εν συνεχεία γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της κύριας πειραματικής διαδικασίας. Στο πρώτο μέρος, αναλύονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα που εξέτασαν μόνο την απολυμαντική ικανότητα του υπερθειικού άλατος, μέσω της επίδρασης σε αυτό της τεχνολογίας των νανοφυσαλίδων. Στο δεύτερος μέρος εξετάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, που συμπεριλάμβαναν και την προθέρμανση υδατικού διαλύματος με υπερθειικό άλας.

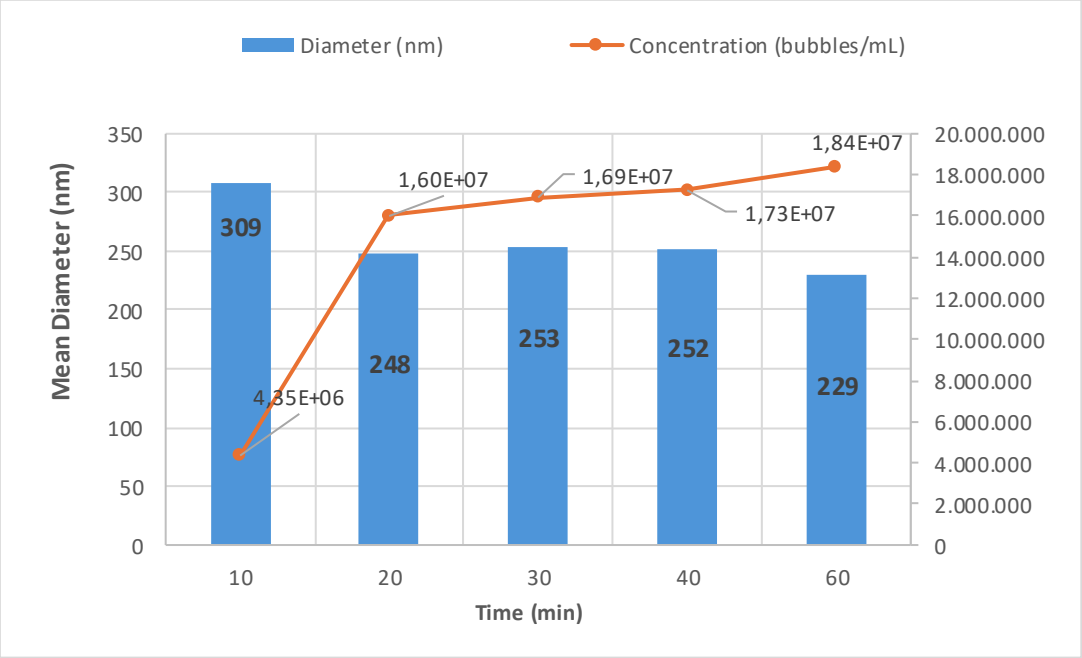
4.1 Προσδιορισμός λειτουργίας Nanobubbler

Στην υποενότητα αυτή, θα χαρακτηριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό λειτουργίας του Nanobubbler. Αρχικά εξετάζονται σε tap water, ζ-δυναμικό, διάμετρος και συγκέντρωση νανοφυσαλίδων μαζί με θερμοκρασία νερού σε συνάρτηση με τον χρόνο. Εν συνεχεία επαναλαμβάνουμε τις ίδιες αναλύσεις για sea water πλην του ζ-δυναμικού.



Διάγραμμα 1: ζ-δυναμικό σε συνάρτηση με τον χρόνο (tap water)

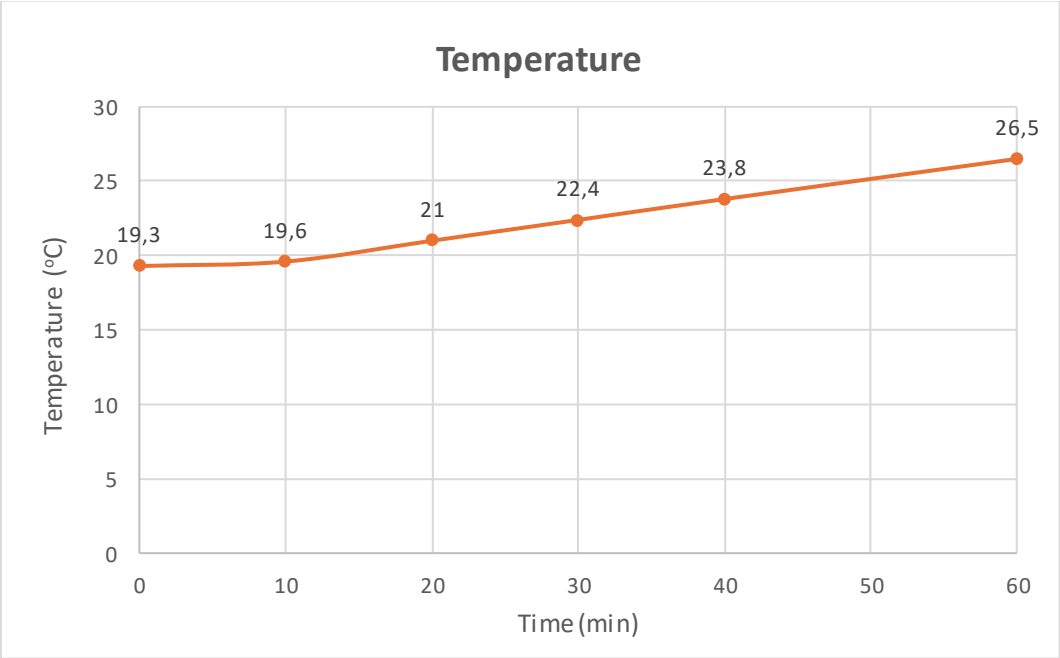
Στο Διάγραμμα 1, παρατηρείται η εξέλιξη του ζ-δυναμικού σε νερό βρύσης σε σχέση με το αρχικό δείγμα ήδη από τα πρώτα 10 λεπτά κατά τη διάρκεια των 60 λεπτών. Παρατηρούμε ότι η αρχική τιμή του ζ-δυναμικού είναι -9,28 mV, η οποία μετά από 10 λεπτά μειώνεται σημαντικά σε -13,13 mV. Στη συνέχεια, οι τιμές παραμένουν σχετικά σταθερές μεταξύ -12,79 και -14,38 mV για τα 20 και τα 30 λεπτά, αντίστοιχα. Στα 40 λεπτά, η τιμή του ζ-δυναμικού είναι -13,74 mV, ενώ στα 60 λεπτά παρατηρείται μια περαιτέρω μείωση στα -17,19 mV. Η αύξηση στην απόλυτη τιμή του ζ-δυναμικού υποδηλώνει βελτίωση της σταθερότητας των νανοφυσαλίδων σε σχέση με το control, καθώς μεγαλύτερες απόλυτες τιμές ζ-δυναμικού δημιουργούν ισχυρότερες ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων, αποτρέποντας τη συσσωμάτωσή τους.



Διάγραμμα 2: Διάμετρος και συγκέντρωση νανοφυσαλίδων σε συνάρτηση με τον χρόνο (tap water)

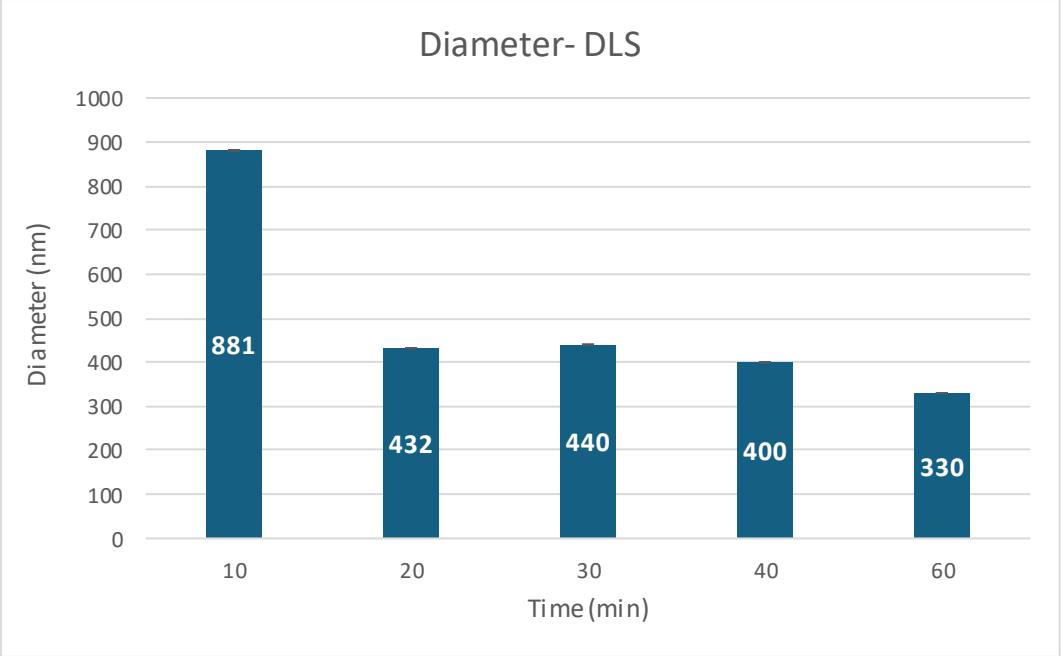
Στο παραπάνω Διάγραμμα 2, παρουσιάζεται η διάμετρος των νανοφυσαλίδων και η συγκέντρωση τους στο νερό (tap water) κατά τη διάρκεια λειτουργίας του μηχανήματος παραγωγής νανοφυσαλίδων για 60 λεπτά, σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αρχικά στα πρώτα 10 λεπτά εντοπίζεται η υψηλότερη τιμή διαμέτρου στα 308.8309 nm και ταυτόχρονα ανιχνεύεται η μικρότερη τιμή συγκέντρωσης στα 4.35E+06 bubbles/mL. Στα 20 λεπτά παρατηρείται απότομη αύξηση της συγκέντρωσης στα 1.60E+07 bubble/mL, αλλά και μείωση της διαμέτρου σε 2487.9 nm. Μεταξύ 20 και 60 λεπτών

διακρίνεται μία σταθεροποίηση της διαμέτρου, με την υψηλότερη τιμή να εντοπίζεται στα 30 λεπτά με 253.4 nm, σε αντίθεση με τη συγκέντρωση των νανοφυσαλίδων, η οποία αυξάνεται σταθερά. Η μείωση της δια-μέτρου και η αύξηση της συγκέντρωσης με το χρόνο υποδηλώνουν βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος, με παραγωγή μικρότερων και περισσότερων νανοφυσαλίδων όσο η λειτουργία συνεχίζεται.



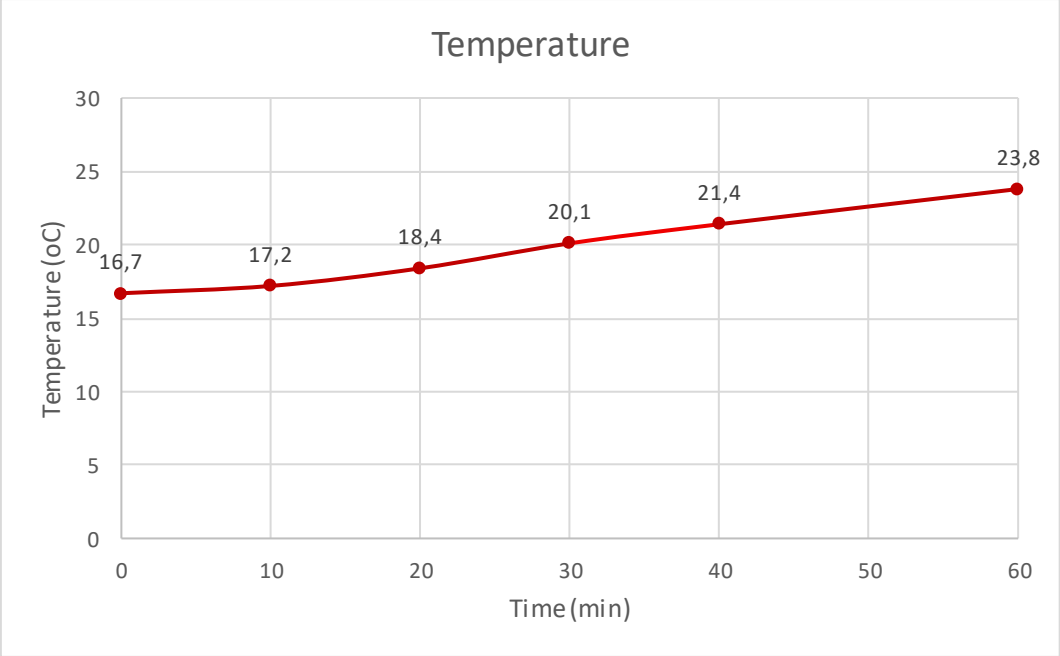
Διάγραμμα 3: Θερμοκρασία νερού σε συνάρτηση με τον χρόνο(tap water)

Στο Διάγραμμα 3, διακρίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού (tap water) κατά τη λειτουργία του Nanobubbler, σε συνάρτηση με το χρόνο. Παρατηρείται σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία από 19.3 °C στην αρχή λειτουργίας του Nanobubbler έφτασε τους 26.5 °C στα 60 λεπτά, όπου σημειώθηκε και η μέγιστη τιμή, σημειώνοντας μία αύξηση της τάξης των 7.2 °C.



Διάγραμμα 4: Διάμετρος νανοφυσαλίδων σε συνάρτηση με τον χρόνο (sea water)

Στη συνέχεια της μελέτης, το νερό βρύσης αντικαταστάθηκε με θαλασσινό νερό ως μέσο παραγωγής των νανοφυσαλίδων, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της αλλαγής του νερού στα χαρακτηριστικά και την απόδοση του συστήματος. Με αντίστοιχο τρόπο, υπολογίστηκε και η διάμετρος των νανοφυσαλίδων σε συνάρτηση με τον χρόνο με τη χρήση θαλασσινού νερού, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4. Όπως ακριβώς και στο tap water, έτσι και με το θαλασσινό νερό παρατηρείται αύξηση της διαμέτρου στα πρώτα 10 λεπτά με 881 nm. Εν συνεχεία διακρίνεται μείωση στα 20 λεπτά και σχετική σταθεροποίηση μέχρι τα 40 λεπτά, με μικρή μείωση στα 60 λεπτά. Η υψηλότερη τιμή διαμέτρου μεταξύ 20 και 60 λεπτών, εντοπίζεται ξανά στα 30 λεπτά, με 440 nm.



Διάγραμμα 5: Θερμοκρασία νερού σε συνάρτηση με τον χρόνο(sea water).

Τέλος στο Διάγραμμα 5, εξετάζεται η αύξηση της θερμοκρασίας του θαλασσινού νερού σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη λειτουργία του Nanobubbler. Εντοπίζεται και με τη χρήση θαλασσινού νερού μία σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία από 16.7 °C στην αρχή λειτουργίας του Nanobubbler έφτασε τους 23.8 °C στα 60 λεπτά, όπου σημειώθηκε και η μέγιστη τιμή, σημειώνοντας ξανά μία αύξηση της τάξης των 7.1 °C.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτει ότι το θαλασσινό νερό παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το νερό βρύσης, παρόλο που δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ζ-δυναμικού και της συγκέντρωσης νανοφυσαλίδων, λόγω του ενδεχόμενου φθοράς που θα μπορούσε να προκαλέσει το θαλασσινό νερό στον εργαστηριακό εξοπλισμό.

Το δεύτερο συμπέρασμα που αντλείται από τα παραπάνω διαγράμματα είναι ότι, ο βέλτιστος χρόνος λειτουργίας του Nanobubbler είναι τα 30 λεπτά, λόγω του ότι το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα προσφέρει ένα πλήθος πλεονεκτημάτων. Αρχικά θα μπορούσε να παρατηρηθεί ότι στα 60 λεπτά λειτουργίας εντοπίζονται οι τιμές με το υψηλότερο ζ-δυναμικό και την υψηλότερη συγκέντρωση και διάμετρο νανοφυσαλίδων. Παρόλα αυτά, λόγω της σημαντικής αύξησης της θερμοκρασίας του νερού — της τάξης των +7°C — η διάρκεια λειτουργίας των 60 λεπτών αποκλείεται, καθώς κατά

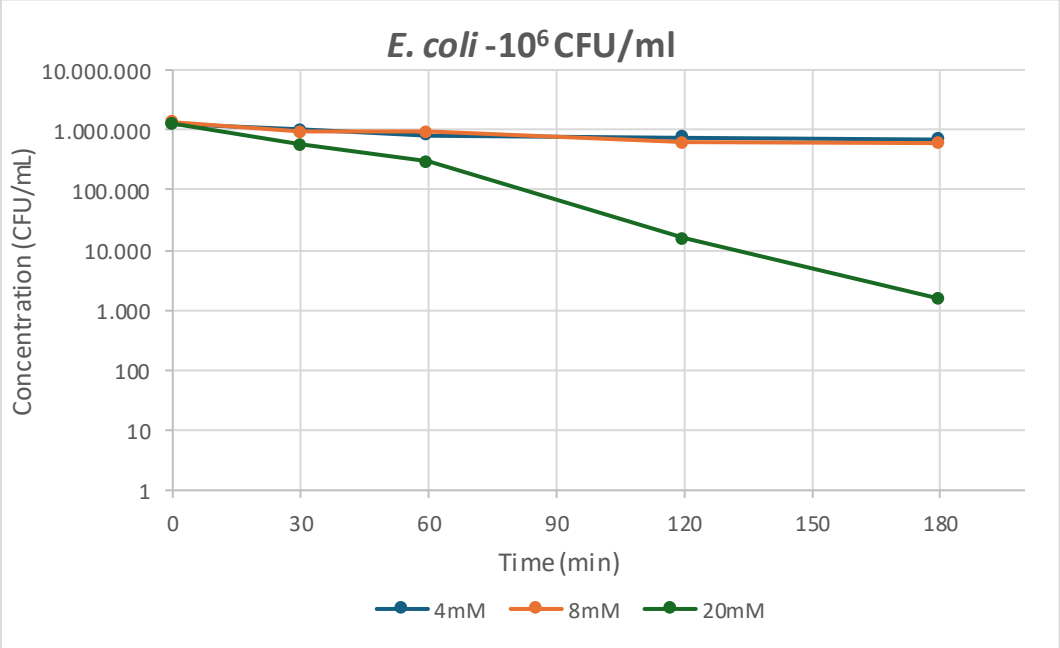
τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, η θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος θα υπερβεί τη μέση θερμοκρασία που επικρατεί στο θαλάσσιο έρμα υπό φυσιολογικές συνθήκες. Επιπροσθέτως, στα 60 λεπτά παρατηρείται χαμηλότερη διάμετρος νανοφυσαλίδων συγκριτικά με τους υπόλοιπους χρόνους. Κατά αυτόν τον τρόπο, επιλέγονται τα 30 λεπτά σαν βέλτιστη διάρκεια λειτουργίας, καθώς αποτελεί τον χρόνο με την δεύτερη υψηλότερη τιμή ζ-δυναμικού και διαμέτρου νανοφυσαλίδων, σε συνδυασμό με υψηλή συγκέντρωση και μέση θερμοκρασίας νερού.

4.2 Απολύμανση χωρίς προθέρμανση υπερθειικού νατρίου

Στην παρούσα ενότητα, θα εξεταστεί η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης θαλασσινού νερού, με την ξεχωριστή προσθήκη των βακτηρίων *E. coli* και *E. faecalis.* χωρίς αρχική προθέρμανση του υπερθειικού νατρίου. Στη συνέχεια, θα εξεταστεί αντίστοιχα η επίδραση της προθέρμανσης του υπερθειικού νατρίου στην αποτελεσματικότητα της απολύμανσης.

4.2.1 Απολύμανση με προσθήκη βακτηρίου E. coli

Στα ακόλουθα διαγράμματα, απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διεργασιών που διεξήχθησαν με τη χρήση του βακτηρίου *E. coli.*



Διάγραμμα 6: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL

Στο Διάγραμμα 6 , παρουσιάζει την αποτελεσματικότητα εξουδετέρωσης του *E. coli* (αρχική συγκέντρωση 10^6 CFU/mL) σε διάφορες συγκεντρώσεις υπερθειικού άλατος (4 mM, 8 mM, 20 mM) κατά τη διάρκεια 180 λεπτών παρουσιάζεται η απολύμανση του μικροοργανισμού *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 σε συνάρτηση με τον χρόνο. Η συγκέντρωση των 4mM και 8 mM παρουσιάζουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα. Για τις συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου 4mM και 8mM, παρατηρείται ανεπαίσθητη απολύμανση του μικροοργανισμού *E. coli* καθώς, για αρχικές συγκεντρώσεις 1.26E+06 CFU/mL στην πειραματική διαδικασία των 4 mM και 1.35E+06 CFU/mL στην αντίστοιχη των 8 mM, οι τελικές συγκεντρώσεις μετά το πέρας των 180 λεπτών μειώνονται σε 6.93E+05 CFU/mL και 6.05E+05 CFU/mL αντίστοιχα. Σε αντίθεση, στην συγκέντρωση 20 mM υπερθειικού νατρίου, παρατηρείται μεγαλύτερη τάση μείωσης απόδοση απολύμανσης από τα πρώτα 60 λεπτά, με αρχική συγκέντρωση *E. coli* 1.28E+06 CFU/mL να μειώνεται σε 1.55E+03 CFU/mL μετά το πέρας των 180 λεπτών, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση περίπου 2.9 log.. Βέβαια όλες οι τελικές συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τα 250 CFU/100mL τα οποία ορίζονται σαν όριο του ΙΜΟ για την *E. coli.* Τέλος, είναι αξιοσημείωτο, ότι με το πέρας των 5 ημερών εξαλείφεται ολοκληρωτικά το μικροβιακό φορτίο σε όλες τις συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου.

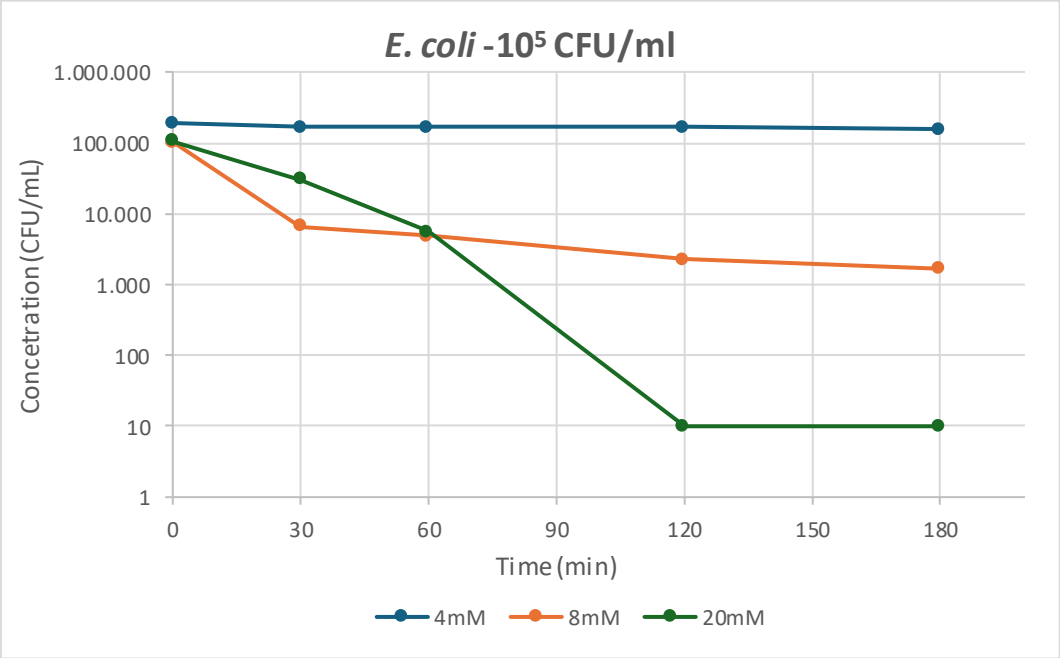
Στον Πίνακα 4.1, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών:

Πίνακας 4.1: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL

PS (mM)	ORP (mV)	Θερμοκρασία (°C)
4	605.1	19.2
8	606.2	20.4
20	628.9	21.2

Από τον πίνακα 4.1 παρατηρεί κανείς ότι το ORP (Oxidation-Reduction Potential) αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπερθειικού άλατος (PS). Συγκεκριμένα, το ORP αυξάνεται από 605.1 mV στα 4 mM σε 606.2 mV στα 8mM και περαιτέρω σε 628.9 mV στα 20 mM. Η αύξηση του ORP με τη συγκέντρωση του υπερθειικού άλατος είναι άμεσα συσχετισμένη με την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης που παρατηρήθηκε στο προηγούμενο διάγραμμα. Υψηλότερες τιμές ORP υποδηλώνουν

ισχυρότερες οξειδωτικές συνθήκες στο διάλυμα, γεγονός που εξηγεί τη σημαντικά βελτιωμένη απομάκρυνση του *E. coli* στη συγκέντρωση των 20 mM.



Διάγραμμα 7: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL

Το Διάγραμμα 7, παρουσιάζει την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του *E. coli* (αρχική συγκέντρωση 10^5 CFU/mL) σε διάφορες συγκεντρώσεις υπερθειικού άλατος κατά τη διάρκεια 180 λεπτών. Σε σύγκριση με το προηγούμενο πείραμα όπου η αρχική συγκέντρωση ήταν 10^6 CFU/mL, παρατηρούμε σημαντικά βελτιωμένη αποτελεσματικότητα στις συγκεντρώσεις 8mM και 20 mM. φαίνεται η απολύμανση του *E. coli* αρχικής συγκέντρωσης 10^7 CFU/mL. Και εδώ η συγκέντρωση των 4 mM εξακολουθεί να παρουσιάζει την χαμηλότερη αποτελεσματικότητα, με τη μικροβιακή συγκέντρωση να παραμένει σχεδόν σταθερή γύρω στα 10^5 CFU/mL, για 4 mM η αρχική τιμή ήταν 1.90E+05 CFU/mL ενώ κατά το πέρας των 180 λεπτών οι συγκέντρωση έπεσε σε 1.56E+05 CFU/mL. Η συγκέντρωση των 8mM επιδεικνύει βελτιωμένη απόδοση με σταδιακή μείωση από 1.03E+05 CFU/mL σε 1.67E+03 CFU/mL στα 180 λεπτά, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση περίπου 1.8 log. Η συγκέντρωση των 20 mM παρουσιάζει εξαιρετική αποτελεσματικότητα με δραματική μείωση της μικροβιακής συγκέντρωσης από 10^5 σε περίπου 10 CFU/mL στα 120 λεπτά, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση περίπου 4 log. Πρέπει να αναφερθεί, ότι με το πέρας των 5 ημερών εξαλείφεται ολοκλη-

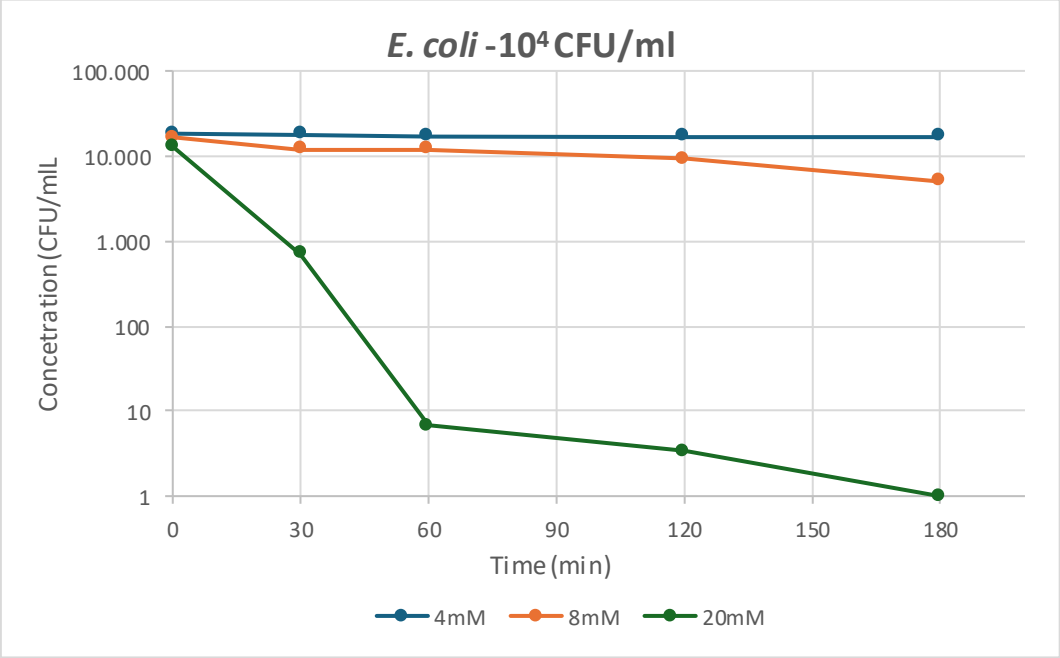
ρωτικά το μικροβιακό φορτίο σε όλες τις συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου. Το γεγονός ότι με χαμηλότερη αρχική μικροβιακή συγκέντρωση επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα απολύμανσης υποδηλώνει ότι η αποτελεσματικότητα του συστήματος επηρεάζεται από τη μικροβιακή πίεση και τη διαθεσιμότητα των οξειδωτικών παραγόντων.

Στον Πίνακα 4.2, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών:

Πίνακας 4.2: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. coli* συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL

PS (mM)	ORP (mV)	Θερμοκρασία (°C)
4	531.5	21.8
8	588.7	20.1
20	620.3	21.3

Στον Πίνακα 4.2 παρατηρούμε ότι το ORP αυξάνεται και πάλι με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπερθειικού άλατος, από 531.5 mV στα 4 mM σε 588.7 mV στα 8mM και 620.3 mV στα 20 mM. Αυτή η αύξηση του ORP συμβαδίζει με τη βελτιωμένη αποτελεσματικότητα απολύμανσης που παρατηρήθηκε στο προηγούμενο διάγραμμα.



Διάγραμμα 8: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL

Το Διάγραμμα 8 παρουσιάζεται την αποτελεσματικότητα εξουδετέρωσης του *E. coli* με αρχική συγκέντρωση 10^4 CFU/mL σε διάφορες συγκεντρώσεις υπερθειικού άλατος. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των 4 mM εξακολουθεί να παρουσιάζει πολύ περιορισμένη αποτελεσματικότητα με τη μικροβιακή συγκέντρωση να παραμένει σχεδόν σταθερή γύρω στα 1.83E+04 CFU/mL. Η συγκέντρωση των 8mM επιδεικνύει μέτρια απόδοση με σταδιακή μείωση από 1.66E+04 σε περίπου 5.00E+03 CFU/mL στα 180 λεπτά. Η συγκέντρωση των 20 mM παρουσιάζει εξαιρετική αποτελεσματικότητα με δραματική μείωση από 1.29E+04 σε περίπου 1 CFU/mL στα 180 λεπτά, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση περίπου 4 log. Η τελική τιμή 1,00E+00 CFU/mL είναι πολύ μικρότερη από το όριο των 250 CFU/100mL του ΙΜΟ για *E. coli*. Με την λήψη δείγματος μετά το πέρας των 5 ημερών, παρατηρείται ότι εξαλείφεται ολοκληρωτικά το μικροβιακό φορτίο σε ό-λες τις συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου.

Στον Πίνακα 4.3, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών.

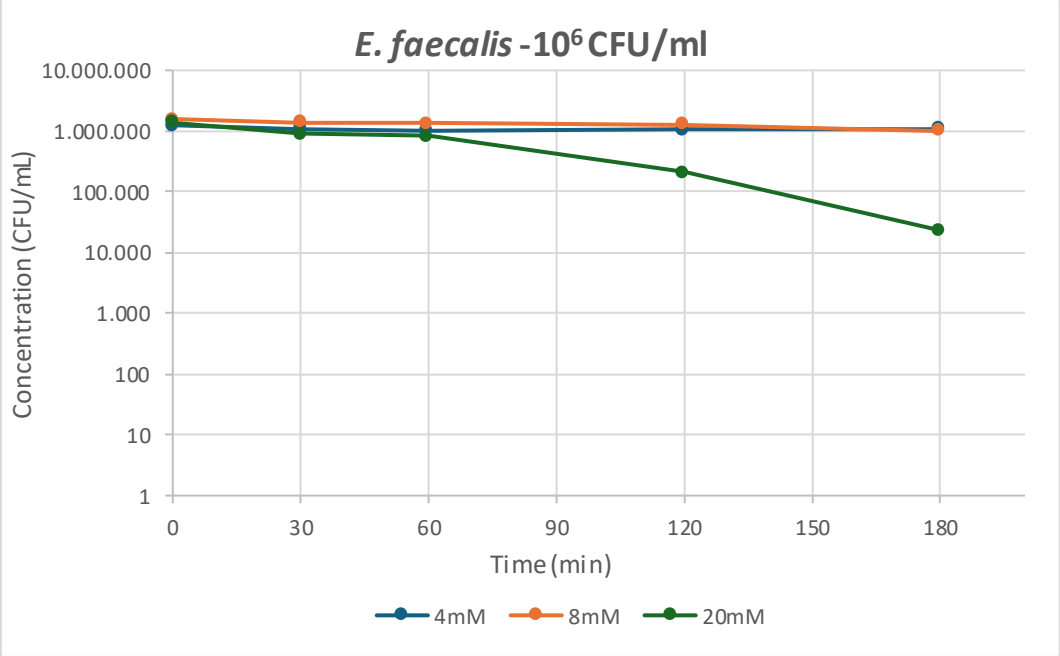
Πίνακας 4.3: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. coli* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL

PS (mM)	ORP (mV)	Θερμοκρασία (°C)
4	517.2	21
8	627.6	20.1
20	629.1	22.7

Από τον Πίνακα 4.3 παρατηρούμε ότι οι τιμές ORP είναι 517,2 mV για τη συγκέντρωση των 4 mM, 627,6 mV για τη συγκέντρωση των 8mM και 629,1 mV για τη συγκέντρωση των 20 mM.

4.2.2 Απολύμανση με προσθήκη βακτηρίου E. faecalis

Στα ακόλουθα διαγράμματα απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διεργασιών που διεξήχθησαν με τη χρήση του βακτηρίου *E. faecalis* .



Διάγραμμα 9: Εξουδετέρωση *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL

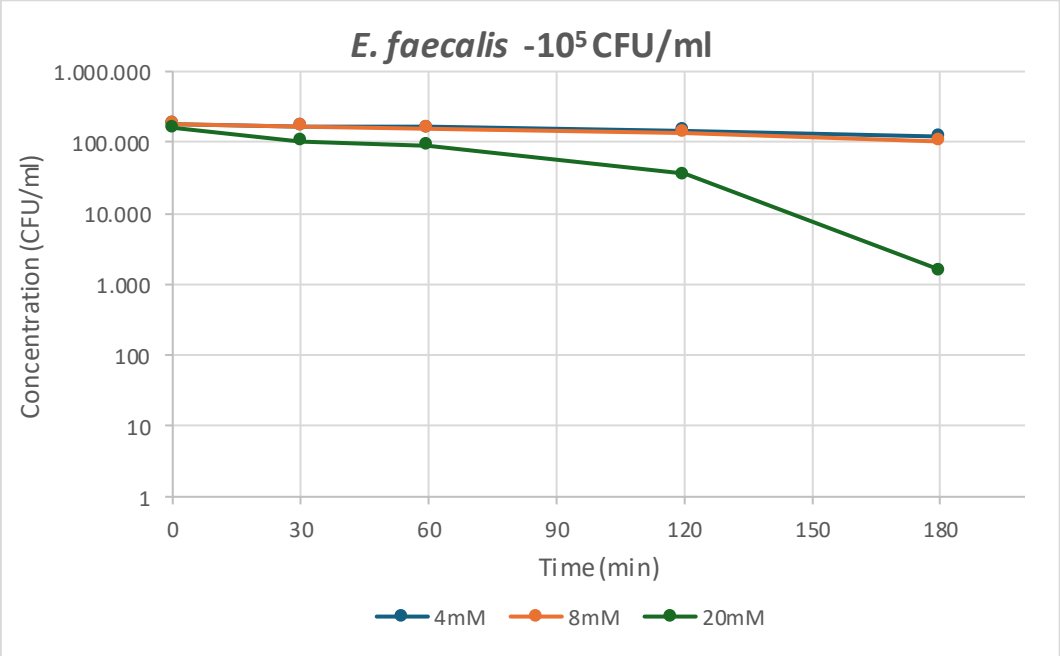
Το Διάγραμμα 9, παρουσιάζει την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του *E. faecalis* (αρχική συγκέντρωση 10^6 CFU/mL) σε διάφορες συγκεντρώσεις υπερθειικού άλατος κατά τη διάρκεια 180 λεπτών. Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των 4 mM και 8mM παρουσιάζουν πολύ περιορισμένη αποτελεσματικότητα, με τη μικροβιακή συγκέντρωση να παραμένει σχεδόν σταθερή γύρω στα 10^6 CFU/mL καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Πιο συγκεκριμένα, για συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου 4 mM και 8 mM οι αρχικές τιμές ήταν 1.25E+06 CFU/mL και 1.58E+6 CFU/mL αντιστοίχως, με το πέρας των 180 λεπτών να μειώνονται ελάχιστα σε 1.10E+06 CFU/mL και 1.00E+06 CFU/mL αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των 20 mM είναι η μόνη που επιδεικνύει σημαντική απολυμαντική δράση, με σταδιακή αλλά σταθερή μείωση της μικροβιακής συγκέντρωσης από 1.37E+06 CFU/mL σε περίπου 2.33E+04 CFU/mL στα 180 λεπτά, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση περίπου 1.8 log. Άξιο αναφοράς καθίσταται ότι, με το πέρας των 5 ημερών εξαλείφεται ολοκληρωτικά το μικροβιακό του φορτίο, σε όλες τις συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου.

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών:

Πίνακας 4.4: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL

PS (mM)	ORP (mV)	Θερμοκρασία (°C)
4	552	20,7
8	590.9	19.2
20	634.1	19.7

Από τον Πίνακα 4.4 οι τιμές ORP για το πείραμα με *E. faecalis* είναι 552 mV για τη συγκέντρωση των 4 mM, 590.9 mV για τη συγκέντρωση των 8mM και 634.1 mV για τη συγκέντρωση των 20 mM. Οι τιμές ORP για το Enterococcus είναι παρόμοιες ή ελαφρώς υψηλότερες από τις αντίστοιχες των πειραμάτων με *E. coli*.



Διάγραμμα 10: Εξουδετέρωση *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL

Το Διάγραμμα 10 παρουσιάζει την αποτελεσματικότητα εξουδετέρωσης του Enterococcus με χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση (10^5 CFU/mL) σε διάφορες συγκεντρώσεις υπερθειικού άλατος κατά τη διάρκεια 180 λεπτών. Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των 4mM και 8mM εξακολουθούν να παρουσιάζουν πολύ περιορισμένη αποτελεσματικότητα, με τη μικροβιακή συγκέντρωση να παραμένει σχεδόν σταθερή γύρω στα 10^5 CFU/mL καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Για 4mM και 8mM υπερθειικού νατρίου η αρχική συγκέντρωση *E. faecalis* ήταν και για τις δύο 1.81E+05

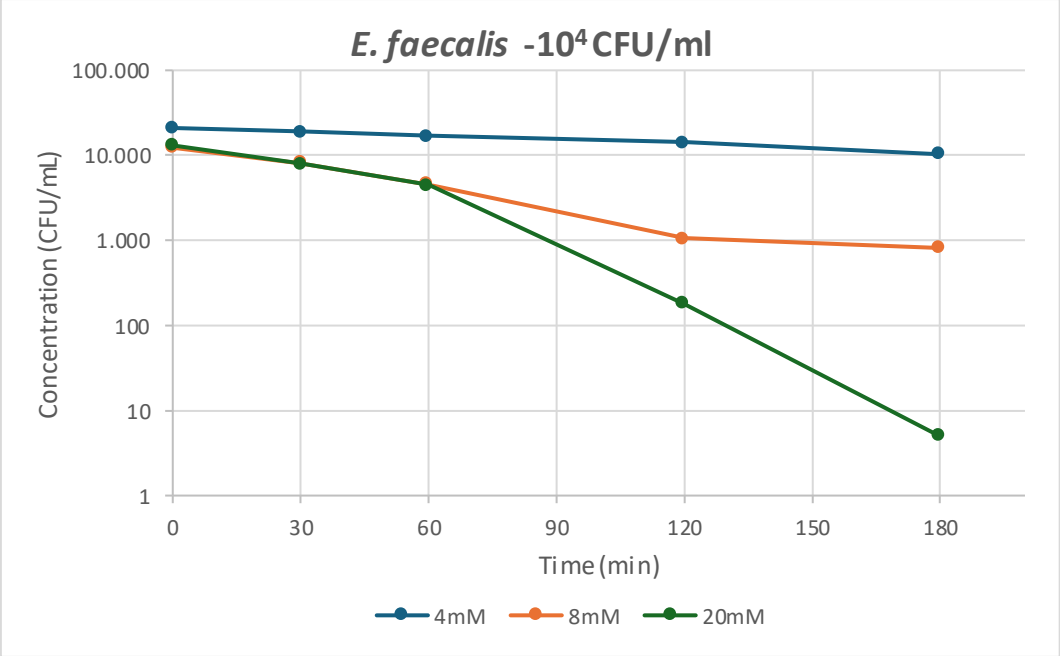
CFU/mL, οι οποίες μετά το πέρας των 180 λεπτών μειώθηκαν ελάχιστα σε 1.21E+05 CFU/mL και 1.03E+05 CFU/mL αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των 20 mM είναι η μόνη που επιδεικνύει αξιοσημείωτη απολυμαντική δράση, με σταδιακή μείωση της μικροβιακής συγκέντρωσης από περίπου 1.61E+05 CFU/mL σε 1.60E+03 CFU/mL στα 180 λεπτά, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση περίπου 2 log. Μετά το πέρας των 5 ημερών παρατηρείται ξανά, ότι εξαλείφεται ολοκληρωτικά το μικροβιακό φορτίο σε όλες τις συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου.

Στον Πίνακα 4.5, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών:

Πίνακας 4.5: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL

PS (mM)	ORP (mV)	Θερμοκρασία (°C)
4	531.2	20.4
8	554.1	20.1
20	625.7	19.5

Από τον Πίνακα 4.5 οι τιμές ORP για το πείραμα με *E. faecalis* (10^5 CFU/mL) είναι 531,2 mV για τη συγκέντρωση των 4mM, 554,1 mV για τη συγκέντρωση των 8mM και 625,7 mV για τη συγκέντρωση των 20 mM. Αυξάνεται και εδώ το οδειδοαναγωγικό δυναμικό με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπερθειικού άλατος.



Διάγραμμα 11: Εξουδετέρωση *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL

Στο Διάγραμμα 11, απεικονίζεται η αποτελεσματικότητα εξουδετέρωσης του *E. faecalis* με αρχική συγκέντρωση 10^4 CFU/mL σε διάφορες συγκεντρώσεις υπερθειικού άλατος κατά τη διάρκεια 180 λεπτών. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των 4mM εξακολουθεί να παρουσιάζει πολύ περιορισμένη αποτελεσματικότητα, με τη μικροβιακή συγκέντρωση να μειώνεται ελάχιστα από περίπου σε 2.10E+04 CFU/mL και 1.23E+04 CFU/mL. Η συγκέντρωση των 8mM επιδεικνύει μέτρια βελτίωση με σταδιακή μείωση από 1.03E+04 CFU/mL σε 8.15E+02 CFU/mL μετά το πέρας των 180 λεπτών., επιτυγχάνοντας απομάκρυνση περίπου 1.1 log. Η συγκέντρωση των 20 mM παρουσιάζει την καλύτερη αποτελεσματικότητα με σημαντική μείωση από 1.31E+04 σε περίπου 5 CFU/mL στα 180 λεπτά, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση περίπου 3.4 log. Αντίστοιχα, με το πέρας των 5 ημερών παρατηρείται ότι εξαλείφεται ολοκληρωτικά το μικροβιακό φορτίο σε όλες τις συγκεντρώσεις υπερθειικού νατρίου.

Στον Πίνακα 4.6, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών:

Πίνακας 4.6: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL

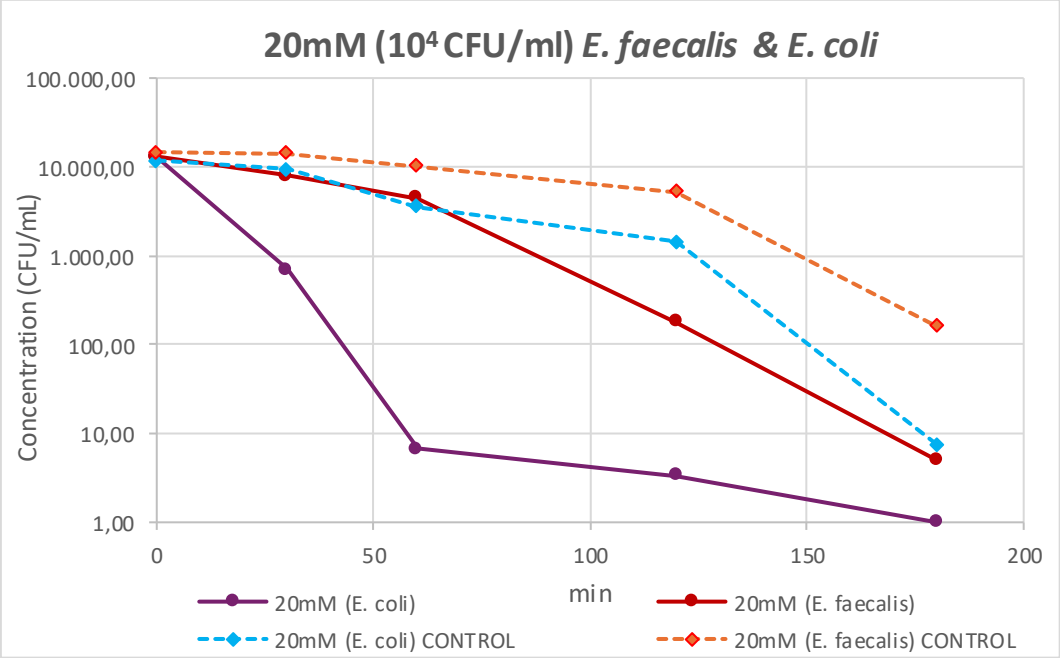
PS (mM)	ORP (mV)	Θερμοκρασία (°C)
4	525.1	23.3
8	470.4	18.8

20	633.2	21

Από τον πίνακα οι τιμές ORP για αυτό το πείραμα με *E. faecalis* είναι 525.1 mV για τη συγκέντρωση των 4mM, 470.4 mV για τη συγκέντρωση των 8mM και 633.2 mV για τη συγκέντρωση των 20 mM.

4.2.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων για *E. coli* & *E. faecalis*

Μέσω της αξιολόγησης των παραπάνω αποτελεσμάτων, παρατηρείται ότι το υπερθειικό νάτριο στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκε, σε συνδυασμό με νανοφυσαλίδες, αδυνατεί να απολυμάνει αποτελεσματικά στα πλαίσια των ορίων που απαιτεί ο ΙΜΟ, τις πολύ υψηλές μικροβιακές συγκεντρώσεις που εφαρμόστηκαν στην παρούσα πειραματική διαδικασία. Μοναδική εξαίρεση, αποτελεί η συγκέντρωση των 20 mM υπερθειικού νατρίου, σε μικροβιακό φορτίο *E. coli* συγκέντρωσης 10^6. Στην αντίστοιχη πειραματική διαδικασία με μικροβιακό φορτίο *E. faecalis* , αν και παρατηρείται εξαιρετική απολυμαντική ικανότητα με σημαντική μείωση της μικροβιακής συγκέντρωσης, τα επιτευχθέντα αποτελέσματα δεν καλύπτουν τα αυστηρά όρια που θέτει ο ΙΜΟ για την πλήρη απολύμανση των υδάτων έρματος



Διάγραμμα 12: Εξουδετέρωση μικροοργανισμών *E. faecalis* & *E. coli* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL

Στο Διάγραμμα 12, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών, με χρήση υπερθειικού νατρίου 20 mM, σε μικροβιακό φορτίο 10^4 *E. coli* και *E. faecalis*. Παράλληλα, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων χωρίς τη χρήση νανοφυσαλίδων (Controls), με σκοπό την αξιολόγηση της επίδρασής τους στην απολυμαντική ικανότητα των διεργασιών. Εξετάζοντας το Διάγραμμα 12, παρατηρείται η δυναμική μείωσης των πληθυσμών *E. coli*, σε σύγκριση με του αντίστοιχου Control πειράματος χωρίς νανοφυσαλίδες, στο οποίο απαιτείται η πάροδος των πρώτων 120 λεπτών, για να παρατηρηθεί έντονη μείωση του μικροβιακού φορτίου. Μετά το πέρας των 180 λεπτών, το μικροβιακό φορτίο του *E. coli* μειώνεται στα 1.00E+00 CFU/mL για το πείραμα με τη χρήση νανοφυσαλίδων, σε σύγκριση με τα 7.50E+00 CFU/mL που φτάνει το Control πείραμα. Σε αντίθεση, στις διεργασίες με μικροβιακό φορτίο *E. faecalis* , στο πείραμα με τη χρήση νανοφυσαλίδων η μείωση του απολυμαντικού φορτίου γίνεται πιο έντονη μετά τα πρώτα 60 λεπτά και παρουσιάζει μια πιο γραμμική μείωση έως τα 180 λεπτά, με τελική μικροβιακή συγκέντρωση 5.00E+00 CFU/mL. Στο πείραμα με μη χρήση νανοφυσαλίδων, η μείωση του μικροβιακού φορτίου είναι αρκετά πιο αργή, παρουσιάζοντας μία πιο αυξημένη μείωση μετά το πέρας των 120 λεπτών και καταλήγοντας σε 1.53E+02 CFU/mL στα 180 λεπτά. Συμπερασματικά, η χρήση νανοφυσαλίδων σε συνδυασμό με υπερθειικό νάτριο, επιταχύνει την απολύμανση, με πιο έντονο αποτέλεσμα στην απομάκρυνση του *E. coli* συγκριτικά με την απολύμανση του *E. faecalis.*

Σε σύγκριση με το *E. coli,* ο *E. faecalis* παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη αντίσταση στην απολύμανση στα πειράματα με *E. coli* οι συγκεντρώσεις 8mM και 20 mM επέτυχαν σημαντική απομάκρυνση, στην περίπτωση του Enterococcus μόνο τα 20 mM παρουσιάζουν αποτελεσματικότητα. Αυτό οφείλεται στα ενισχυμένα αμυντικά συστήματα του *E. faecalis* και στη μεγαλύτερη αντοχή του κυτταρικού τοιχώματος στις οξειδωτικές επιθέσεις.

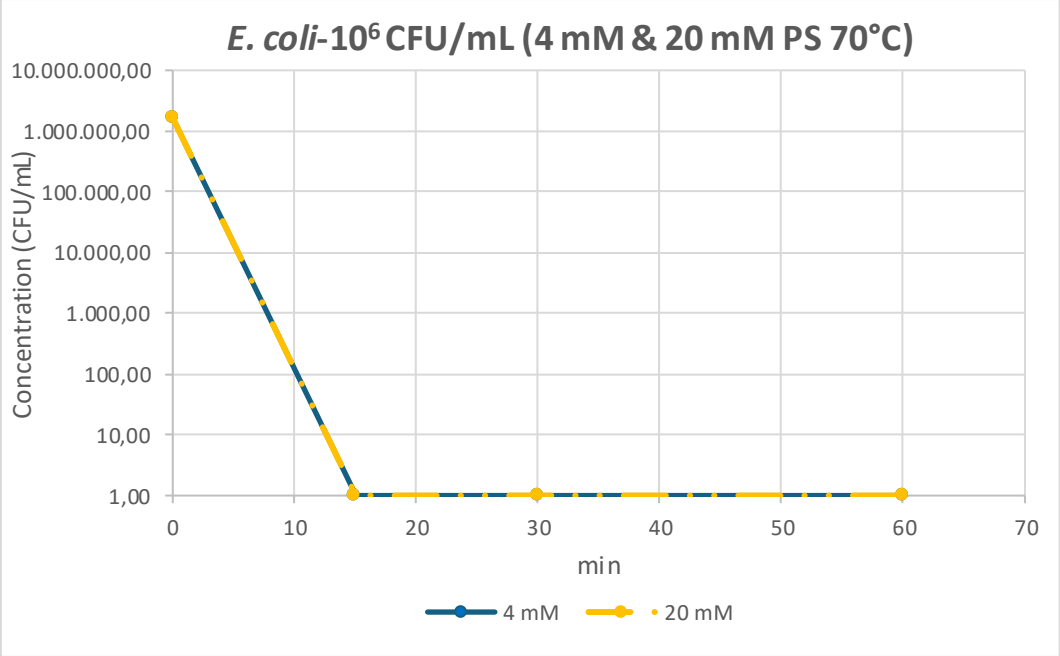
Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών:

Πίνακας 4.7: Μετρήσεις ORP για πειράματα *E. coli* και *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^4 και 20 mM υπερθειικού νατρίου

Από τον πίνακα παρατηρούμε τις τιμές ORP για τα πειράματα με 20 mM υπερθειικού νατρίου και τα αντίστοιχα control δείγματα. Για το *E. coli* με νανοφυσαλίδες το ORP είναι 629.1 mV, ενώ για το control δείγμα είναι 561.6 mV. Για το Enterococcus με νανοφυσαλίδες το ORP είναι 633.2 mV, ενώ για το control δείγμα είναι 552,8 mV. Οι νανοφυσαλίδες προκαλούν σημαντική αύξηση του ORP σε σύγκριση με τα control δείγματα, γεγονός που επιβεβαιώνει τον καταλυτικό τους ρόλο στην ενεργοποίηση του υπερθειικού άλατος και την παραγωγή οξειδωτικών ριζών.

4.3 Απολύμανση με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου

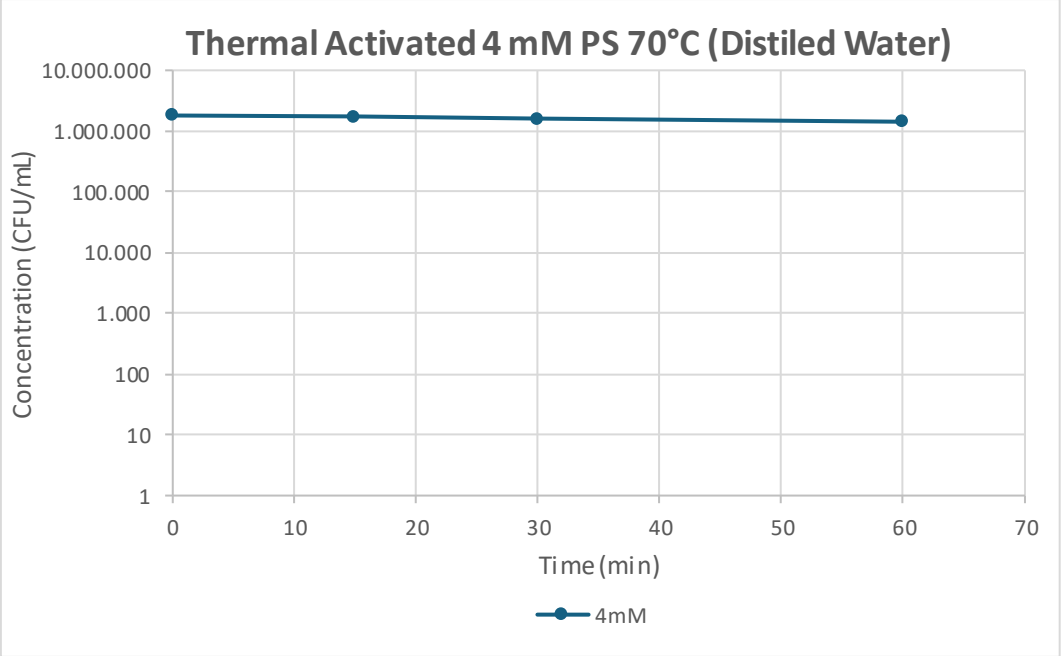
Αν και παρατηρήθηκαν κάποια αξιοσημείωτα αποτελέσματα, υπολείπονται των αναμενόμενων. Στόχος της πειραματικής διαδικασίας, ήταν η επίτευξη υψηλότερου βαθμού απολύμανσης μέσω μικρότερων συγκεντρώσεων υπερθειικού νατρίου και σε συντομότερο χρονικό διάστημα. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο, έγινε προσπάθεια βελτίωσης της ήδη υπάρχουσας πειραματικής διαδικασίας με την προθέρμανση της δόσης, του υδατικού διαλύματος στο οποίο εμπεριέχεται η συγκέντρωση του υπερθειικού νατρίου. Το σκεπτικό πίσω από αυτήν την προσέγγιση είναι ότι θεωρητικά, ποσότητα θαλασσινού νερού που χρησιμοποιείται για την ψύξη του μηχανικού εξοπλισμού του πλοίου, θα μπορούσε να αξιοποιείται και για την προθέρμανση της αρχικής συγκέντρωσης του υπερθειικού νατρίου. Στα παρακάτω διαγράμματα, έγινε μόνο η χρήση μικροβιακού φορτίου *E. coli*.



Διάγραμμα 13: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου 4 και 20 mM στους 70 °C

Στο Διάγραμμα 13, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απολύμανσης που προέκυψαν μετά από την προθέρμανση στους 70 °C, διαλύματος υπερθειικού νατρίου σε συγκεντρώσεις των 4 και 20 mM. Έγινε αρχικά επιλογή της συγκέντρωσης των 20 mM, λόγω του ότι αποτέλεσε την συγκέντρωση με την βέλτιστη απολυμαντική δράση, στα πειράματα που δεν περιείχαν προθέρμανση του υπερθειικού νατρίου. Επίσης, έγινε επιλογή και της συγκέντρωσης των 4 mM, λόγω του ότι ήταν επιθυμητό να αξιολογηθεί εκ νέου η απολυμαντική δράση της μικρότερης συγκέντρωσής υπερθειικού νατρίου συνδυαστικά με την προθέρμανσή του. Βλέποντας το διάγραμμα, παρατηρήθηκε εντυπωσιακά άμεση και πλήρης απολύμανση ήδη από τα πρώτα δεκαπέντε λεπτά, με τιμές συγκέντρωσης μικροοργανισμών 0 CFU/mL και στις δύο συγκεντρώσεις του υπερθειικού νατρίου.

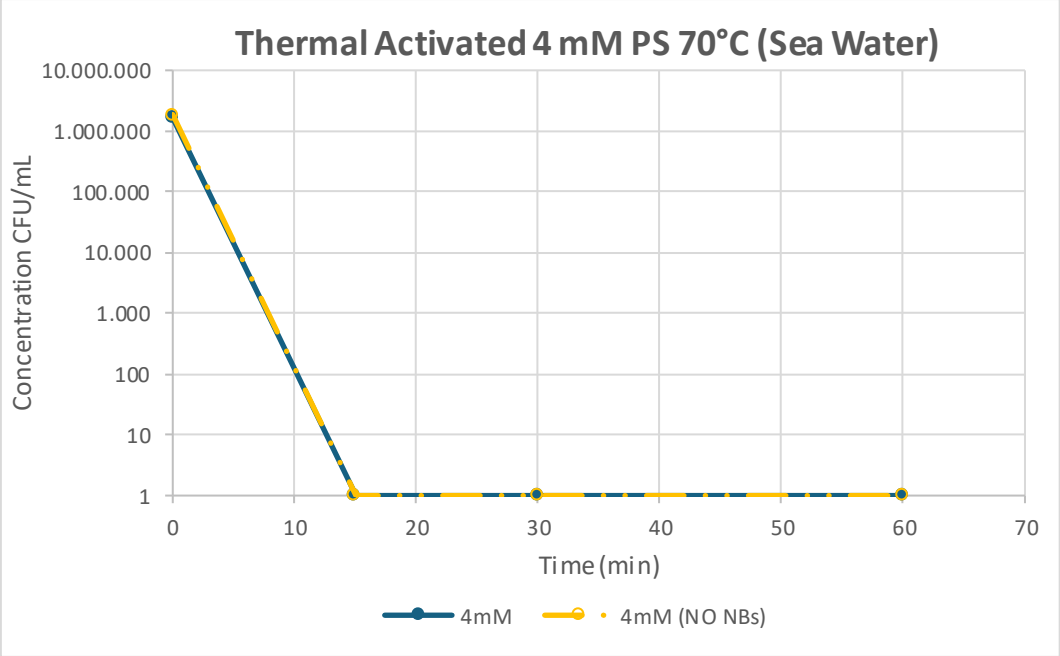
Στη συνέχεια έγινε χρήση απεσταγμένου νερού για την προθέρμανση του υπερθειικού νατρίου, με στόχο την εξέταση του κατά πόσο το θαλασσινό νερό επηρεάζει την ενεργοποίηση του υπερθειικού νατρίου. Επιλέχτηκε η συγκέντρωση υπερθειικού νατρίου των 4 mM και η θερμοκρασία προθέρμανσης των 70 °C. Η επιλογή αυτή έγινε, λόγω της αδιαμφισβήτητης απολυμαντικής δράσης του συγκεκριμένου συνδυασμού.



Διάγραμμα 14: Εξουδετέρωση μικροοργανισμών *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου συγκέντρωσης 4mM στους 70 °C σε υδατικό διάλυμα απιονισμένου νερού

Στο Διάγραμμα 14, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μικροβιακού φορτίου μετά την χρήση υπερθειικού νατρίου συγκέντρωσης 4 mM, το οποίο έχει υποστεί προθέρμανση στους 70 °C σε υδατικό διάλυμα απιονισμένου νερού. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει η παραμικρή απολύμανση, αφού η αρχική μικροβιακή συγκέντρωση είναι στα 1.46E+06 CFU/mL και καταλήγει στα 5.51E+05 CFU/mL στο διάστημα των 60 λεπτών.

Στη συνέχεια, έγινε επιλογή της μικρότερης δόσης που έχει χρησιμοποιηθεί, των 4 mM υπερθειικού νατρίου, για να αξιολογηθεί εκ νέου η απολυμαντικής της ικανότητα μετά από την προθέρμανση της στους 70 °C.



Διάγραμμα 15: Εξουδετέρωση *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου συγκέντρωσης 4mM στους 70 °C, με και χωρίς χρήση νανοφυσαλίδων

Στο Διάγραμμα 15, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών, σε μικροβιακό φορτίο 10^6 *E. Coli,* με χρήση υπερθειικού νατρίου 4 mM με προθέρμανση στους 70 °C. Στην μία εκ των δύο διεργασιών δεν έγινε χρήση νανοφυσαλίδων (Control) με στόχο την σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο διεργασιών και την αξιολόγηση της επίδρασης των νανοφυσαλίδων. Και εδώ η απολύμανση ήταν άμεση και ολοκληρωτική και στις δύο διεργασίες από τα πρώτα 15 λεπτά. Κατά αυτόν τον τρόπο δεν μπορεί να βγει σαφές συμπέρασμα για την επίδραση των νανοφυσαλίδων στην παρούσα πειραματική διαδικασία.

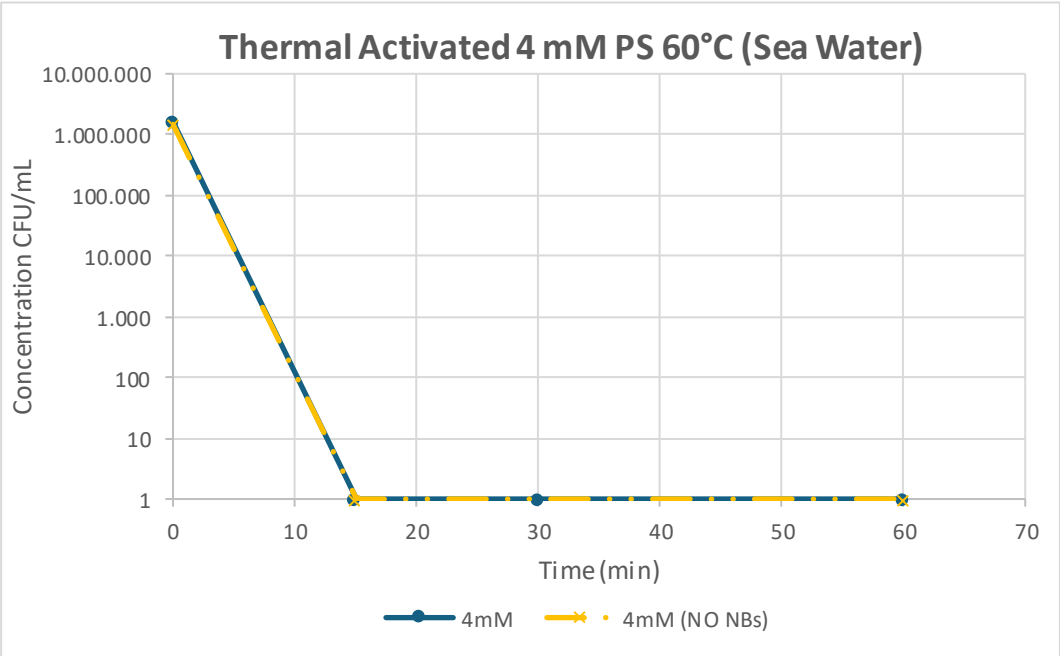
Στον Πίνακα 4.8, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών, με σημαντικά το υψηλότερο ORP από όλες τις πειραματικές διαδικασίες στα 795.1 mV, να καταγράφεται στα 20 mM συγκέντρωσής υπερθειικού νατρίου με προθέρμανσή της στους 70 °C:

Experiment	ORP (mV)	Θερμοκρασία (°C)
4 mM (*E. coli*)	629.1	22.3
4 mM (NO NBs) CONTROL	715.2	21.2
4 mM (Distilled Water)	530.2	24.1
20 mM	795.1	22.6

Πίνακας 4.8: Μετρήσεις ORP για πειράματα με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 70 °C

Από τον Πίνακα 4.8 φαίνονται οι τιμές ORP για τα παραπάνω πείραμα, με την συγκέντρωση των 20 mM να παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή που έχει μετρηθεί απ' όλες τις πειραματικές διαδικασίες, με 795.1 mV. Η συγκέντρωση των 4mM υπερθειικού νατρίου σε συνδυασμό με νανοφυσαλίδες, φτάνει τα 656 mV και η αντίστοιχη συγκέντρωση υπερθειικού νατρίου χωρίς νανοφυσαλίδες φτάνει τα 715.2 mV.

Στην επόμενη πειραματική διαδικασία, επιλέχθηκε χαμηλότερη θερμοκρασία προθέρμανσης του υπερθειικού νατρίου, με στόχο την εκτίμηση της απολυμαντικής του δράσης αλλά και την αξιολόγηση της επίδρασης των νανοφυσαλίδων.



Διάγραμμα 16: Εξουδετέρωση μικροοργανισμών *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 60 °C

Στο Διάγραμμα 16, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών, σε μικροβιακό φορτίο 10^6 *E. coli,* με χρήση υπερθειικού νατρίου 4 mM προθερμασμένο στους 60 °C. Στην μία εκ των δύο διεργασιών δεν έγινε χρήση νανοφυσαλίδων (Control) με στόχο την σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο διεργασιών και την αξιολόγηση της επίδρασης των νανοφυσαλίδων. Και εδώ η απολύμανση ήταν άμεση και ολοκληρωτική και στις δύο διεργασίες από τα πρώτα 15 λεπτά. Κατά αυτόν τον τρόπο δεν μπορεί να βγει σαφές συμπέρασμα για την επίδραση των νανοφυσαλίδων στην παρούσα πειραματική διαδικασία.

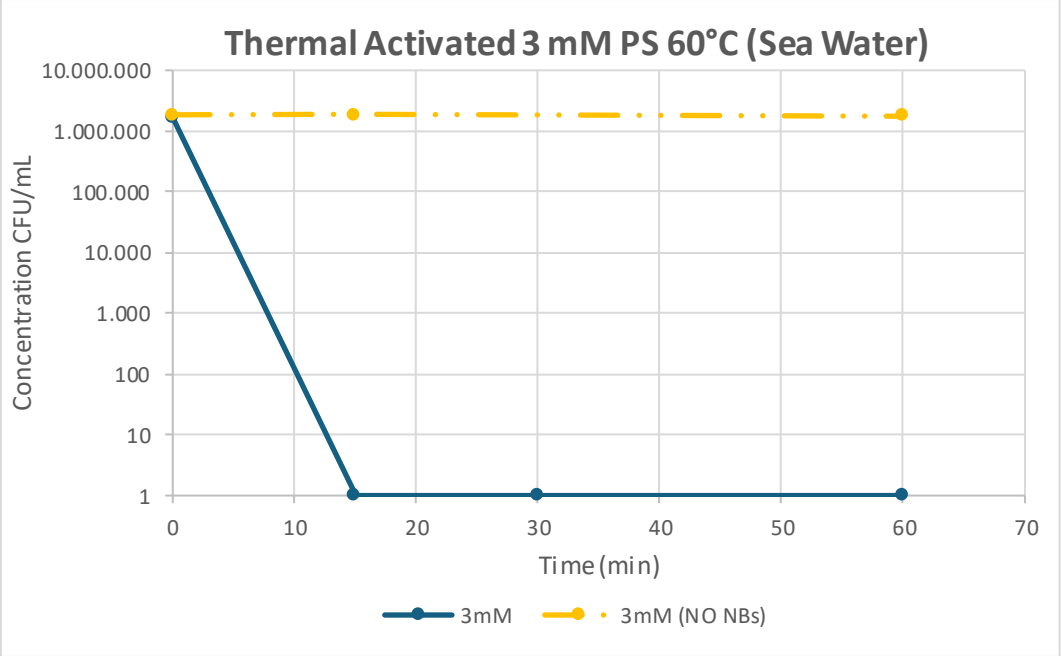
Στον Πίνακα 4.9, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών:

Πίνακας 4.9: Μετρήσεις ORP για πειράματα με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 60 °C

PS (mM)	**ORP (mV)**	**Θερμοκρασία (°C)**
3	512.7	22.4
4	549	22.8

Από τον Πίνακα 4.9, οι τιμές ORP για την συγκέντρωση των 3mM υπερθειικού νατρίου βρίσκονται σε 512.7 mV και για τη συγκέντρωση των 4mM, 549 mV.

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, στην επόμενη πειραματική διαδικασία, έγινε χρήση μικρότερης συγκέντρωσής υπερθειικού νατρίου, καθώς επιλέχθηκαν 3 mM με προθέρμανση στους 60 °C.



Διάγραμμα 17: Εξουδετέρωση μικροοργανισμών *E. coli* συγκέντρωσης 10^6 CFU/mL με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 60 °C

Στο Διάγραμμα 17, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών, σε μικροβιακό φορτίο 10^6 *E. coli,* με χρήση υπερθειικού νατρίου 3 mM με προθέρμανση στους 60 °C. Στην μία εκ των δύο διεργασιών δεν έγινε χρήση νανοφυσαλίδων (Control) με στόχο την σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο διεργασιών και την αξιολόγηση της επίδρασης των νανοφυσαλίδων. Και εδώ η απολύμανση ήταν άμεση και ολοκληρωτική από τα πρώτα 15 λεπτά για το πείραμα στο οποίο έγινε χρήση νανοφυσαλίδων. Σε αντίθεση, δεν παρουσιάστηκε κανένα ίχνος απολύμανση στο πείραμα, στο οποίο δεν έγινε χρήση νανοφυσαλίδων (Control), με αρχική συγκέντρωση μικροβιακού φορτίου να ανέρχεται σε 1.85E+06 CFU/mL και τελική σε 1.76E+06 CFU/mL. Κατά αυτόν τον τρόπο, μπορεί να βγει σαφές συμπέρασμα ότι η επίδραση των νανοφυσαλίδων υπήρξε καθοριστική στην απολυμαντική δράση του παρόντος πειράματος.

Στον Πίνακα 4.10, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις του ORP, κατά το πέρας των εκάστοτε πειραματικών διαδικασιών:

Πίνακας 4.10: Μετρήσεις ORP για πειράματα με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου στους 60 °C

PS (mM)	**ORP (mV)**	**Θερμοκρασία (°C)**
3	540,6	22.4
3 (NO NBs)	512,7	22.4

Από τον Πίνακα 4.10, οι τιμές ORP για την συγκέντρωση των 3mM υπερθειικού νατρίου με χρήση νανοφυσαλίδων βρίσκονται σε 540,6 mV και για τη συγκέντρωση χωρίς χρήση NBs, 512,7 mV.

ΚΕΦΆΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύνοψη & Αξιολόγηση Πειραματικών Δεδομένων

Με βάση την αναλυτική επεξεργασία και αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων, που αποκτήθηκαν από τις διάφορες δοκιμές, με την προσθήκη υπερθειικού νατρίου και νανοφυσαλίδων, υπό ποικίλες συνθήκες μικροβιακού φορτίου και θερμοκρασίας προθέρμανσης, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Ο συνδυασμός υπερθειικού νατρίου και νανοφυσαλίδων, σε κατάλληλες συνθήκες συγκεντρώσεων υπερθειικού νατρίου και μικροβιακού φορτίου, παρουσιάζει ταχύτερη και πιο αποδοτική απολυμαντική δράση, σε σχέση με την αποκλειστική χρήση του υπερθειικού νατρίου.
- Βάσει των δειγμάτων που ληφθήκαν μετά το πέρας των 5 ημερών, επανειλημμένος καθ' όλες τις πειραματικές διεργασίες, βγαίνει το συμπέρασμα ότι παραμένει υπολειπόμενη συγκέντρωση οξειδωτικών στοιχείων, η οποία όχι μόνο δεν επιτρέπει την ανάκαμψη αδρανοποιημένου μικροβιακού φορτίου, αλλά προσφέρει και πλήρη απολυμαντική δράση στο διάστημα των 5 ημερών.
- Δεν παρατηρήθηκε επαρκής και άμεση απολύμανση στις πειραματικές διεργασίας, κατά τις οποίες δεν πραγματοποιήθηκε προθέρμανση της συγκέντρωσης του υπερθειικού νατρίου. Στις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μικροβιακού φορτίου των 10^6 CFU/mL και 10^5 CFU/mL, παρατηρείται σχεδόν βελτιωμένη απολυμαντική δράση στην υψηλότερη συγκέντρωση των 20 mM υπερθειικού νατρίου. Θα πρέπει να σημειωθεί πως τόσο υψηλές συγκεντρώσεις μικροβιακού φορτίου δεν συναντώνται σε θαλάσσια περιβάλλοντα, παρά μόνο σε εκβολές ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων. Ακόμα και η συγκέντρωση των 10^6 CFU/mL, θεωρείται σημαντικά υψηλή και δύσκολα θα συναντηθεί σε θαλάσσιο περιβάλλον.
- Στα πειράματα τα οποία διεξήχθησαν με προθέρμανση στους 70 °C και 60 °C, παρατηρήθηκε άμεση και ολοκληρωτική απολύμανση της υψηλότερης μικροβιακής συγκέντρωσης των 10^6 CFU/mL, με χρήση ακόμα και της μικρότερης

συγκέντρωσης των 3 mM υπερθειικού νατρίου, μετά από προθέρμανση στους 60 °C. Δεν έγινε χρήση μικρότερης συγκέντρωσης υπερθειικού νατρίου, λόγω του σχετικά χαμηλού ORP που μετρήθηκε μετά το πέρας της προηγούμενης πειραματικής διεργασίας.

- Κατά την προθέρμανση συγκέντρωσης υπερθειικού νατρίου σε απεσταγμένου νερό, δεν παρατηρήθηκε καμία απολυμαντική δράση βάσει των αποτελεσμάτων. Πιθανόν η πληθώρα αλάτων και ιόντων που εμπεριέχονται στο θαλασσινό νερό, αλληλοεπιδρούν σημαντικά με το υπερθειικό νάτριο προσφέροντας μία πολύ ισχυρή οξειδωτική δράση σαν αποτέλεσμα.

Προτάσεις Βελτίωσης & Μελλοντικές Προοπτικές

Βάσει της συνολικής αξιολόγησης των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προκύπτει η ανάγκη διατύπωσης προτάσεων για τη βελτιστοποίηση των εφαρμοζόμενων διεργασιών απολύμανσης, τόσο σε επίπεδο εργαστηριακού σχεδιασμού, όσο και με προοπτική την εφαρμογή σε πιο ρεαλιστικές συνθήκες. Παράλληλα, σκιαγραφούνται ενδεικτικές μελλοντικές προοπτικές εφαρμογής της μεθοδολογίας σε πραγματικής κλίμακας μονάδες διαχείρισης θαλάσσιου έρματος.

- Θα ήταν επιθυμητό, να γίνει διοχέτευση υπερθειικού νατρίου απευθείας στο σύστημα Nanobubbler – δεξαμενής θαλασσινού νερού, στοχεύοντας στην αξιολόγηση πιθανής ενεργοποίησης του υπερθειικού νατρίου, λόγω του φαινομένου της σπηλαίωσης κατά την λειτουργία του Nanobubbler. Κατά αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται έντονα hot spots, λόγω της κατάρρευσης μακροφυσαλίδων και μικροφυσαλίδων, ενισχύοντας κατά αυτόν τον τρόπο την ενεργοποίηση του υπερθειικού νατρίου.
- Συμπεράνθηκε πως το υπερθειικό νάτριο με κατάλληλη ενεργοποίηση ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις κατέχει μια πολύ ισχυρή οξειδωτική δράση απέναντι στα βακτήρια *E. coli* και *E. faecalis.* Ίσως, να καθίσταται πιο σκόπιμη η ενεργοποίηση υπερθειικών αλάτων με νανοφυσαλίδες οξυγόνου αντί για συμβατικό αερισμό καθώς παρουσιάζει μια καινοτόμο προσέγγιση για τη βελ-

τιστοποίηση προηγμένων οξειδωτικών διεργασιών. Οι νανοφυσαλίδες οξυγόνου λόγω του χαμηλότερου ζ δυναμικού και του μικρότερου μεγέθους που έχουν βρεθεί να παρουσιάζουν σε σχέση τις νανοφυσαλίδες αέρα αναμένονται να οδηγήσουν σε υψηλότερη αποτελεσματικότητα εξουδετέρωσης των μικροοργανισμών.

- Αν και το υπερθειικό νάτριο δεν έχει συνδεθεί με την παραγωγή επιβλαβών παραπροϊόντων, απαιτείται ο προσδιορισμός ενδεχόμενων τοξικών ενώσεων μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας, προκειμένου να αξιολογηθεί ο βαθμός φιλικότητας της προς το θαλάσσιο περιβάλλον.
- Η τεχνική ενεργοποίησης του υπερθειικού νατρίου στα πλαίσια επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος, μπορεί να συνδυαστεί με ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος οι οποίες κάνουν χρήση παστερίωσης ή να γίνει αξιοποίηση του θαλασσινού νερού που χρησιμοποιείται για την ψύξη της μηχανής και άλλων μερών του μηχανοστασίου του πλοίου. Συγκεκριμένα, εταιρίες όπως η Bawat έχει δημιουργήσει μία τεχνική επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος η οποία παστεριώνει το θαλασσινό νερό στους 64 °C (Danfoss, 2019), αξιοποιώντας ως επί το πλείστον την θερμική ενέργεια του νερού ψύξης των μηχανών των πλοίων. Επομένως η χρήση του υπερθειικού νατρίου, πολύ πιθανόν να βελτιστοποιήσει τέτοιου είδους τεχνικές. Αυτό φυσικά, λόγω του ότι δεν θα απαιτείται η θέρμανση ολόκληρης της ποσότητας του θαλασσινού, που εμπεριέχεται στο θαλάσσιο έρμα, παρά μόνο η αρχική δόση της συγκέντρωσης του υπερθειικού νατρίου. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την ταχύτερη απολύμανση του θαλάσσιου έρματος, καθώς και την ύπαρξη υπολειμματικής συγκέντρωσης οξειδωτικού στοιχείου, ειδικά αν συνδυάζεται με χρήση νανοφυσαλίδων, προσφέροντας προστασία από τυχόν ανάκαμψη ατελώς αδρανοποιημένων μικροοργανισμών. Έτσι η σχετικά χαμηλή αγοραστική αξία του υπερθειικού νατρίου, σε συνδυασμό με την ανάκτηση θερμικής ενέργειας για την ενεργοποίηση του και της χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης κατά την παραγωγή των νανοφυσαλίδων, θα μπορούσαν να δημιουργήσουν μία ανταγωνιστική τεχνολογία επεξεργασία θαλάσσιου έρματος. Φυσικά προ απαιτείται ένα πλήθος πειραμάτων και σχεδιασμού πριν σχηματιστούν ισχυρά συμπεράσματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ahn, S., Peterson, T. D., Righter, J., Miles, D. M., & Tratnyek, P. G. (2013). Disinfection of ballast water with iron activated persulfate. *Environmental Science and Technology*, *47*(20), 11717–11725. https://doi.org/10.1021/es402508k

Azevedo, A., Oliveira, H., & Rubio, J. (2019). Bulk nanobubbles in the mineral and environmental areas: Updating research and applications. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 271). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.101992

Bueno-Tokunaga, A., Pérez-Garibay, R., & Martínez-Carrillo, D. (2015). Zeta potential of air bubbles conditioned with typical froth flotation reagents. *International Journal of Mineral Processing*, *140*. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.04.028

Dachev, Y., Tsvetkov, M., & Zlatev, V. (2021). Ship ballast water treatment. *WSEAS Transactions on Environment and Development*, *17*. https://doi.org/10.37394/232015.2021.17.11

Danfoss (2019) *New in-voyage ballast water treatment with Danfoss and Bawat*, *https://www.danfoss.com/en/*. Available at: https://assets.danfoss.com/documents/98908/AE281656432043en-010101.pdf

Dock, A., Linders, J., David, M., Gollasch, S., David, J., & Ziegler, G. (2020). Are workers on board vessels involved with chemicals from treated ballast water sufficiently protected? – A decadal perspective and risk assessment. *Chemosphere*, *247*. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125824

Favvas, E. P., Kyzas, G. Z., Efthimiadou, E. K., & Mitropoulos, A. C. (2021). Bulk nanobubbles, generation methods and potential applications. In *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 54). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101455

Feng, W., Wang, Q., Chen, Y., Wang, J., Guo, C., & Wu, H. (2024). Diversity variation of zooplankton and phytoplankton communities in ship ballast water during the maiden

voyage. *Regional Studies in Marine Science*, *70*. https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.103345

Fine Bubble Technologies, 2016). Fine Bubble Technologies (2016) The MK 2 Nano-BubblerTM, Fine Bubble Technologies. Available at: https://finebubbletechnologies.com/

Foudas, A. W., Kosheleva, R. I., Favvas, E. P., Kostoglou, M., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2023). Fundamentals and applications of nanobubbles: A review. In *Chemical Engineering Research and Design* (Vol. 189, pp. 64–86). Institution of Chemical Engineers. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.11.013

Fu, M., Yuan, C., Bai, J., & He, Y. (2022). Degradation of Tetracycline in Wastewater by Persulfate Activated with Micro-Nano Bubbles. *SSRN Electronic Journal*. https://doi.org/10.2139/ssrn.4055015

Gongora, K., Vankerschaver, J., Sampers, I., & van Haute, S. (2024). The influence of pH on the efficacy of oxidation-reduction potential (ORP) to predict chlorine disinfection of surrogate bacteria, Escherichia coli O157:H7 and Listeria monocytogenes in oxidant demand free conditions and fresh produce wash water. *Food Microbiology*, *121*. https://doi.org/10.1016/j.fm.2024.104516

GTFCC, 2022 GTFCC (2022) Technical Note Environmental Surveillance for Cholera Control. Available at: https://www.gtfcc.org/wp-content/uploads/2025/05/gtfcc-technical-note-environmental-surveillance-for-cholera-control-october-2022.pdf

Hach (2006) *HQ11D portable ph/ORP/MV meter for water*, *Hach*. Available at: https://www.hach.com/p-hq11d-portable-phorpmv-meter-for-water/HQ11D53000000 (Accessed: 12AD)

Health Canada (2023) *Guidelines for Canadian Recreational Water Quality/Indicators of Fecal Contamination*, *Government of Canada*. Available at: https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-07/parameter-factsheet_e.-coli.pdf

Hendrey, G. R. (2001). Acid Rain and Deposition. In *Encyclopedia of Biodiversity* (pp. 1–15). Elsevier. https://doi.org/10.1016/b0-12-226865-2/00001-8

Hess-Erga, O. K., Moreno-Andrés, J., Enger, Ø., & Vadstein, O. (2019). Microorganisms in ballast water: Disinfection, community dynamics, and implications for management. In *Science of the Total Environment* (Vol. 657). https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.004

IHS Maritime (2013) *Guide to ballast water treatment systems 2013*, *fairplay.co.uk*. Available at: http://www.anave.es/images/seguridad/ihs_fairplay-ballast_water_guide_2013.pdf

IMO (2017) *Ballast Water Management*, *International Maritime Organization*. Available at: https://www.imo.org/en/ourwork/environment/pages/ballastwatermanagement.aspx

IMO; The Globallast Partnership. (2017). *The GloBallast Story: Reflections from a Global Family Partnerships to catalyze transformational innovations in marine biosafety*. *25*. http://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/BWM/Documents/Monograph 25_The GloBallast Story_LR - rev 1.pdf

International Programme on Chemical Safety (IPCS) (2002) *Sodium Persulfate* , *ICSC 1136 - sodium persulfate*. Available at: https://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1136.htm

KPMG (2024) *The Future of Shipping: Market overview, trends & developments in the Greek market.Available* at: https://assets.kpmg.com/content/dam/kpmg/gr/pdf/2024/05/gr-future-of-shipping-sector-survey-2024.pdf

Lloyd's Register Marine, (2019). Loyd's Register (2019) Understanding Ballast Water Management, Loyd's Register. Available at: https://www.lr.org/en/services/statutory-compliance/ballast-water-management/?creative=670820317088&keyword=ballast%2Bwater%2Bmanagement&matchtype=p&network=g&device=c

Meegoda, J. N., Aluthgun Hewage, S., & Batagoda, J. H. (2018). Stability of nanobubbles. *Environmental Engineering Science*, *35*(11). https://doi.org/10.1089/ees.2018.020

Madigan M. T., Bender K. S., Buckley D. H., Sattley W. M. & Stahl D. A. (2018). *Brock Biology of Microorganisms. FIFTH EDITION*.

NOAA, (2024). US Department of Commerce, N.O. and A.A. (2024) What are plankton?, NOAA's National Ocean Service. Available at: https://oceanservice.noaa.gov/facts/plankton.htmL

Shimadzu (2015) *Shimadzu Sald-7500nano*, *Shimadzu*. Available at: https://www.shimadzu.com/an/products/particle-size-analysis/particle-size-analyzer/sald-7500nano/index.html

Suslow, T. v. (2004). Oxidation-Reduction Potential (ORP) for Water Disinfection Monitoring, Control, and Documentation. In *Oxidation-Reduction Potential (ORP) for Water Disinfection Monitoring, Control, and Documentation*. University of California, Agriculture and Natural Resources. https://doi.org/10.3733/ucanr.8149

Temesgen, T., Bui, T. T., Han, M., Kim, T. il, & Park, H. (2017). Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: A review. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 246). https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.06.011

UNCTAD (2024) *Review of Maritime Transport 2024: Navigating maritime chokepoints*, *UN Trade and Development (UNCTAD)*. Available at: https://unctad.org/publication/review-maritime-transport-2024

Wada, Y., Onoe, K., & Matsumoto, M. (2021). Organic Compound Degradation Induced by Br Oxidation with O3 Fine Bubble Injection into Seawater. *Ozone: Science and Engineering*, *43*(5). https://doi.org/10.1080/01919512.2020.1824673

Wang, B., & Wang, Y. (2022). A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater. In *Science of the Total Environment* (Vol. 831). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154906

Wang, L., Li, T., Liu, H., Lv, N., Xi, B., Wang, J., Xie, Y., & Zhang, Y. (2018). Degradation of methylene blue in micro-bubbles activated sodium persulfate system. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *397*(1). https://doi.org/10.1088/1757-899X/397/1/012094

Wang, Q., Zhang, A., Li, P., Héroux, P., Zhang, H., Yu, X., & Liu, Y. (2021). Degradation of aqueous atrazine using persulfate activated by electrochemical plasma coupling

with microbubbles: removal mechanisms and potential applications. *Journal of Hazardous Materials*, *403*. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124087

Wang, Y., & Wang, T. (2023). Preparation Method and Application of Nanobubbles: A Review. In *Coatings* (Vol. 13, Issue 9). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). https://doi.org/10.3390/coatings13091510

Wankhede , A. (2024) *A Guide to Ballast Tanks on Ships*, *Marine Insight*. Available at: https://www.marineinsight.com/naval-architecture/a-guide-to-ballast-tanks-on-ships/

Γαλάνη, (2025) Προσδιορισμός Χλωροφύλλης με Φασματοσκοπία UVVIS (2025) eclass.upatras.gr. Available at: https://eclass.upatras.gr/