



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΝΕΡΟΥ ΕΡΜΑΤΟΣ ΠΛΟΙΩΝ



ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ε. ΚΟΥΤΟΥΛΑΚΗΣ

Εξεταστική Επιτροπή

Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Επιβλέπων)

Επικ. Καθ. Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Επικ. Καθ. Δανάη Βενιέρη

Ιούνιος 2016, Χανιά

Ευχαριστίες

Θα ήθελα από καρδιάς να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας και καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά του και την άψογη συνεργασία. Ήταν μεγάλη χαρά που δούλεψα υπό την καθοδήγησή του. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος για το πνεύμα συνεργασίας που διατηρούν εντός του εργαστηρίου και ιδιαίτερα στην υπεύθυνη του εργαστηρίου, κα Ελισσάβετ Κουκουράκη, για την ουσιαστική βοήθεια κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Για την επικουρία στις μικροβιολογικές μετρήσεις θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Ιωσηφίνα Γουνάκη. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Βενιέρη Δανάη και τον Επίκουρο Καθηγητή Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο για την εποικοδομητική βοήθεια και για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

*Η αφιέρωση της διπλωματικής μου
εργασίας στους γονείς μου είναι η
ελάχιστη ένδειξη ευγνωμοσύνης
απέναντι στη συνεχή και ανιδιοτελή
στήριξή τους.*

*'No water, no life.
No blue, no green'*
Dr. Sylvia Earle
(Marine Biologist – National Women's Hall of Fame)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υδάτινο έρμα (ballast water) είναι θαλασσινό νερό μαζί με την αιωρούμενή του ύλη που αντλείται στο πλοίο για τη ρύθμιση της διαγωγής, του βυθίσματος και των καταπονήσεων του πλοίου, κυρίως όταν είναι άφορτο. Όμως, το υδάτινο έρμα περιέχει οργανισμούς, οι οποίοι όταν εισαχθούν σε ένα οικοσύστημα, ενδέχεται να προκαλέσουν απειλή σε αυτό. Οι οργανισμοί αυτοί ονομάζονται αλλόχθονα είδη. Μάλιστα, η παρουσία αλλόχθονων ειδών αποτελεί έναν από τους τέσσερις πιο σημαντικούς κινδύνους για τις παγκόσμιες θάλασσες.

Η επεξεργασία του υδάτινου έρματος αποτελεί μείζον ζήτημα για τη ναυτιλιακή βιομηχανία, καθώς η διεθνής νομοθεσία πρόκειται να επιβάλλει συγκεκριμένα όρια ποιότητας πριν την απόρριψή του στη θάλασσα. Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την αποτελεσματικότητα της ηλεκτρολυτικής απολύμανσης του θαλασσίου έρματος με ηλεκτρόδια BDD/Si (Boron Doped Diamond on Silicon Substrate) του ηλεκτρολυτικού κελιού DiaCell® 100, με τη βοήθεια τριών ειδών μικροοργανισμών δεικτών, των βακτηρίων *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* και *Vibrio parahaemolyticus*. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ουσιαστικά 2 λεπτά επεξεργασίας με πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ αρκούν για την πλήρη αδρανοποίηση των μικροοργανισμών και τη συμμόρφωση με τους διεθνείς κανονισμούς. Όσον αφορά στο μίγμα των μικροοργανισμών, η αδρανοποίησή τους απαιτούσε περίπου 3 λεπτά επεξεργασίας με την ίδια πυκνότητα ρεύματος.

ABSTRACT

Ballast water is seawater along with the suspended matter which is pumped into the vessel to provide stability and to regulate the stress of the ships, especially when it is unloaded. However, ballast water contains organisms, which when introduced into an ecosystem may cause a threat to it. These organisms are called invasive alien species (IAS). The introduction of invasive alien species into the marine environment is one of the four most significant environmental marine risks. The treatment of ballast water is a major concern for the shipping industry, as international law is to impose specific quality levels before disposal at sea. This thesis examines the effectiveness of the electrolytic disinfection of ballast water with BDD/Si electrodes (Boron Doped Diamond on Silicon Substrate) of the electrolytic cell DiaCell® 100, using three types of indicator microorganisms (*Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* and *Vibrio parahaemolyticus*). The results showed that approximately two minutes of treatment at a current density of 128.2 A/m² is sufficient for the complete inactivation of the microorganisms as well as for the compliance with the international regulations. With regard to the mixture of the microorganisms, their inactivation required about 3 minutes of treatment at the same current density.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT	iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	viii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	11
2.1 Θαλάσσια ρύπανση	11
2.2 Υδάτινο Έρμα (Ballast Water)	12
2.2.1 Εισαγωγή αλλοχθόνων ειδών	14
2.3 Αντιμετώπιση του προβλήματος.....	19
2.3.1 International Maritime Organization (IMO).....	19
2.3.2 Πορεία αποφάσεων του IMO	20
2.3.3 Κατάσταση της Σύμβασης BWB.....	22
2.3.4 Οδηγίες του IMO για τη διαχείριση θαλασσίου έρματος.....	22
2.4 Μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας θαλασσίου έρματος.....	28
2.4.1 Ανταλλαγή θαλασσίου έρματος (ballast water exchange)	29
2.4.2 Επεξεργασία έρματος σε επίγειες εγκαταστάσεις (port-based treatment)	32
2.4.3 Επεξεργασία έρματος στο πλοίο (onboard treatment).....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	39
3.1 Μέσο – Οργανισμοί	39
3.1.1 Μικροβιολογικοί οργανισμοί ως δείκτες για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου	39
3.2 Πειραματική Διάταξη	40
3.3 Πειραματική Διαδικασία	42
3.3.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος	43
3.3.2 Πειράματα χωρίς μικροοργανισμούς.....	44
3.3.2.1 Πειράματα με ανακυκλοφορία	44
3.3.2.2 Πειράματα Single Pass.....	45
3.3.3 Πειράματα με μικροοργανισμούς	46

3.3.3.1	Πειράματα με μεμονωμένο είδος μικροοργανισμών	47
3.3.3.2	Πείραμα με το μίγμα των μικροοργανισμών	47
3.4	Αναλυτικές Μέθοδοι	48
3.4.1	Προσδιορισμός υπολειμματικού χλωρίου	48
3.4.2	Προσδιορισμός αρχικής ποσότητας μικροοργανισμών.....	49
3.4.3	Προσδιορισμός ποσότητας μικροοργανισμών μετά από την ηλεκτρολυτική διαδικασία.....	50
3.4.4	Προσδιορισμός pH.....	52
3.4.5	Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ		53
4.1	Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου	53
4.1.1	Πειράματα με ανακυκλοφορία	53
4.1.2	Πειράματα σε λειτουργία Single pass	56
4.1.3	Ισοζύγιο μάζας υπολειμματικού χλωρίου	57
4.1.4	Εξέλιξη του pH κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία	60
4.2	Πειράματα με μικροβιολογικούς οργανισμούς	61
4.2.1	Μεμονωμένοι μικροοργανισμοί	61
4.2.2	Μίγμα μικροβιολογικών οργανισμών	65
4.2.3	Ενεργειακή κατανάλωση ηλεκτρολυτικού συστήματος	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		70
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....		72

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Κατηγορίες αποβλήτων πλοίου	12
Εικόνα 2 Ο κύκλος φόρτωσης/εκφόρτωσης και ερματισμού/αφερματισμού ενός πλοίου.....	13
Εικόνα 3 Zebra Mussel	16
Εικόνα 4 <i>Vibrio cholerae</i>	17
Εικόνα 5 Κόκκινη παλίρροια	17
Εικόνα 6 <i>Mnemiopsis leidyi</i>	18
Εικόνα 7 Μέθοδοι διαχείρισης θαλασσίου έρματος	29
Εικόνα 8 Sequential Ballast Exchange Method	30
Εικόνα 9 Flow-through Ballast Water Exchange Method	31
Εικόνα 10 Dilution Ballast Water Exchange Method	31
Εικόνα 11 Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής απολύμανσης	41

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Ενότητες της Σύμβασης	23
Πίνακας 2 Πρότυπο απόδοσης επεξεργασίας θαλασσίου έρματος – Κανονισμός D-2.....	25
Πίνακας 3 Οδηγίες για την υποστήριξη της ομοιόμορφης εφαρμογής της Σύμβασης	27
Πίνακας 4 Μέθοδοι επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος	34

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 Διάγραμμα ροής του συστήματος με τις δύο διαφορετικές λειτουργίες, ανακυκλοφορίας και single pass.....	40
Σχήμα 2 Διάγραμμα ροής του συστήματος σε λειτουργία ανακυκλοφορίας	45
Σχήμα 3 Διάγραμμα ροής του συστήματος σε λειτουργία single pass.....	46
Σχήμα 4 Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2) και υφάλμυρο νερό	54
Σχήμα 5 Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2) και αλμυρό νερό	55
Σχήμα 6 Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2) και δύο αλατότητες (15 g/L NaCl και 35 g/L NaCl)	56
Σχήμα 7 Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο ηλεκτρολυτικό κελί για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2).....	57
Σχήμα 8 Σύγκριση θεωρητικής και πειραματικής παραγωγής Cl_2 για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και αλατότητα 35 g/L NaCl	59
Σχήμα 9 Σύγκριση θεωρητικής και πειραματικής παραγωγής Cl_2 για πυκνότητα ρεύματος 641 A/m^2 και αλατότητα 35 g/L NaCl	59
Σχήμα 10 Εξέλιξη του pH σε συνάρτηση του χρόνου επεξεργασίας σε λειτουργία ανακυκλοφορίας για πυκνότητα ρεύματος 641 A/m^2 και αλμυρό νερό	60
Σχήμα 11 Αδρανοποίηση των <i>E. coli</i> σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και αλμυρό νερό	62
Σχήμα 12 Αδρανοποίηση των <i>E. faecalis</i> σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και αλμυρό νερό.....	63
Σχήμα 13 Αδρανοποίηση των <i>V. parahaemolyticus</i> σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και αλμυρό νερό.....	63
Σχήμα 14 Αδρανοποίηση του μίγματος των μικροοργανισμών σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και αλμυρό νερό	65
Σχήμα 15 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος (kWh/m^3) σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και ανακυκλοφορία	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ναυτιλία μεταφέρει περίπου το 90 % κατά βάρος των εμπορευμάτων παγκοσμίως και ταυτόχρονα μεταφέρει 3 με 5 δισ. τόνους έρματος διεθνώς ανά έτος. Το υδάτινο έρμα (ballast water) είναι θαλασσινό νερό μαζί με την αιωρούμενή του ύλη που αντλείται στο πλοίο για τη ρύθμιση της διαγωγής, του βυθίσματος και των καταπονήσεων του πλοίου. Όμως, το θαλάσσιο έρμα περιέχει οργανισμούς, οι οποίοι όταν εισαχθούν σε ένα οικοσύστημα, ενδέχεται να προκαλέσουν απειλή σε αυτό. Ο κύριος τρόπος μεταφοράς των αλλόχθονων ειδών στις θάλασσες ανά τον κόσμο είναι μέσω του θαλασσίου έρματος των πλοίων. Σύμφωνα με τον Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (International Maritime Organization - IMO) η παρουσία αλλόχθονων ειδών αποτελεί έναν από τους τέσσερις πιο σημαντικούς κινδύνους για τις παγκόσμιες θάλασσες.

Για την αντιμετώπιση της κατάστασης αυτής, ο IMO συγκρότησε κατευθυντήριες γραμμές και κανονισμούς με στόχο την ελαχιστοποίηση της μεταφοράς αλλόχθονων ειδών μέσω του θαλασσίου έρματος. Χρονιά ορόσημο αποτέλεσε το έτος 2004, όταν και εγκρίθηκε η Διεθνής Σύμβαση για τον έλεγχο και τη διαχείριση του έρματος και των καταλοίπων των πλοίων – International Convention for the control and management of ships' ballast water and sediments (BWM Convention), που καθορίζει τις υποχρεώσεις των πλοίων ως προς τη διαχείριση και την επεξεργασία του έρματος. Η Σύμβαση θα τεθεί σε ισχύ 12 μήνες αφού επικυρωθεί από 30 χώρες που αντιπροσωπεύουν το 35% της παγκόσμιας εμπορικής χωρητικότητας των πλοίων. Μέχρι το Μάιο του 2016, 50 κράτη που αντιπροσωπεύουν το 34,81% της παγκόσμιας εμπορικής χωρητικότητας έχουν

υπογράψει τη Σύμβαση, με αποτέλεσμα η επικύρωση της Σύμβασης να είναι προ των πυλών.

Πολλές είναι οι τεχνολογίες και τα συστήματα επεξεργασίας θαλασσίου έρματος που έχουν αναπτυχθεί, ενώ συνεχώς εμφανίζονται και νέα υποσχόμενα συστήματα. Σκοπός των συστημάτων αυτών είναι η απολύμανση του θαλασσίου έρματος και η απομάκρυνση των οργανισμών που περιέχει, ώστε η απόρριψη του έρματος να βρίσκεται σε πλήρη συμμόρφωση με τις απαιτήσεις της Σύμβασης και τους διεθνείς κανονισμούς.

Η παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθεί με την ηλεκτρολυτική επεξεργασία του θαλασσίου έρματος μέσω της *in situ* παραγωγής χλωρίου.

Στόχος της εργασίας είναι να μελετηθεί η παραγωγή χλωρίου με τα ηλεκτρόδια BDD/Si (Boron Doped Diamond on Silicon Substrate) του ηλεκτρολυτικού κελιού DiaCell® 100, καθώς επίσης να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα του ηλεκτρολυτικού συστήματος στην απολύμανση του θαλασσίου έρματος με τη βοήθεια τριών ειδών μικροοργανισμών δεικτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

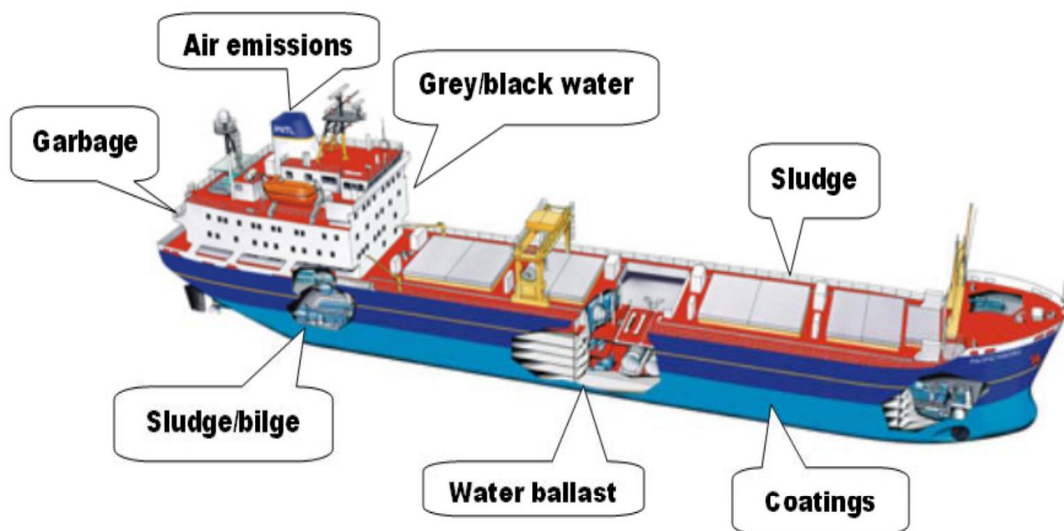
2.1 Θαλάσσια ρύπανση

Ο όρος «θαλάσσια ρύπανση» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1972 στη Διακήρυξη της Στοκχόλμης για το περιβάλλον. Είχε προηγηθεί μια σειρά από ναυτικά ατυχήματα που έστρεψε το ενδιαφέρον πολλών επιστημόνων και Οργανισμών στο ζήτημα της υποβάθμισης και ρύπανσης των θαλασσών. Εδώ και αρκετά χρόνια, η ρύπανση των θαλασσών έχει αναδειχθεί σε ένα θέμα αυξανόμενου ενδιαφέροντος και μείζονος σημασίας σε διεθνές επίπεδο. Η Ομάδα Ειδικών στο Ζήτημα της Προστασίας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Group of Experts on the Aspect of Marine Environmental Protection – GESAMP) ορίζει τη θαλάσσια ρύπανση ως *«κάθε άμεση ή έμμεση ανθρωπογενούς προέλευσης εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας στο θαλάσσιο χώρο (συμπεριλαμβανομένων των εκβολών των ποταμών), η οποία έχει μια βλαβερή επίδραση στους ζώντες οργανισμούς ή είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία ή εμποδίζει τη χρήση της θάλασσας (συμπεριλαμβανομένης της αλιείας) ή αλλοιώνει την ποιότητα του θαλασσινού νερού ή υποβαθμίζει τις δυνατότητες χρησιμοποίησής του για ψυχαγωγικούς σκοπούς»*.

Σχετικά με τη θαλάσσια ρύπανση που προκαλείται από ναυτιλιακές δραστηριότητες, υπάρχουν οι εξής κατηγορίες αποβλήτων που συναντώνται σε ένα πλοίο:

- Κατάλοιπα καθαρισμών δεξαμενών φορτίου (sludge)
- Μίγματα μηχανοστασίου (bilge water, sludge)

- Κατάλοιπα καυσίμων (sludge)
- Απόβλητα – Σκουπίδια (garbage)
- Αποχετευτικά και μη ύδατα (sewage & grey water)
- Υφαλοχρώματα (coatings)
- Καυσαέρια (air emissions)
- Θαλάσσιο έρμα (ballast water)

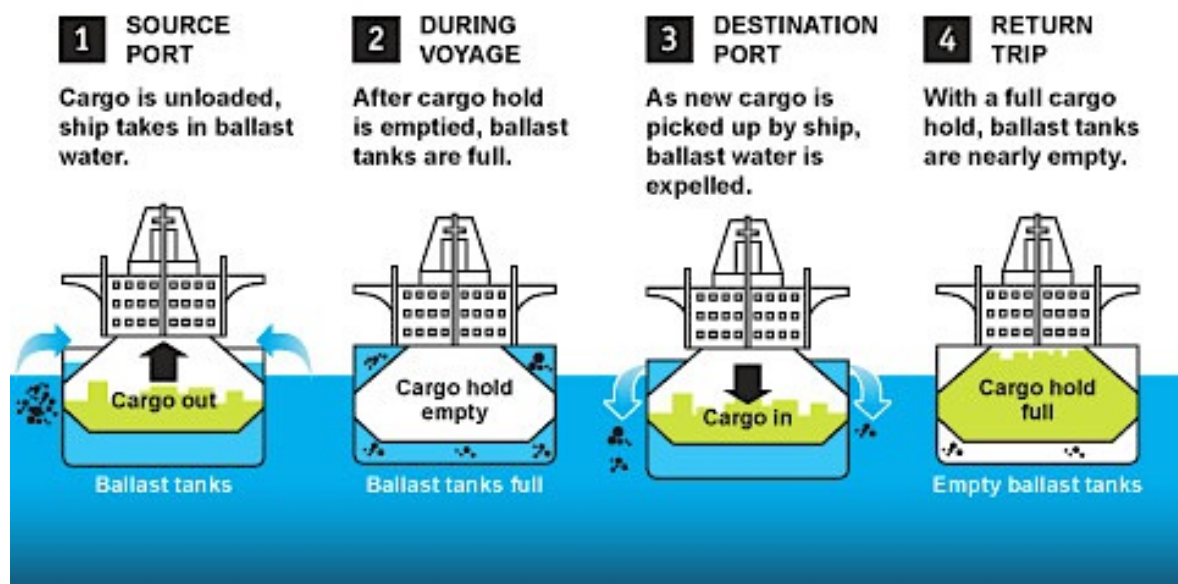


Εικόνα 1: Κατηγορίες αποβλήτων πλοίου (Πηγή: Εργαστήριο Θαλασσίων Μεταφορών, Ε.Μ.Π.)

2.2 Υδάτινο Έρμα (Ballast Water)

Η ναυτιλία μεταφέρει περίπου το 90 % κατά βάρος των εμπορευμάτων παγκοσμίως και ταυτόχρονα μεταφέρει 3 με 5 δισ. τόνους έρματος διεθνώς ανά έτος (Lloyd's Register, 2015). Το υδάτινο έρμα είναι θαλασσινό νερό μαζί με την αιωρούμενή του ύλη που αντλείται στο πλοίο σε ειδικές δεξαμενές, τις δεξαμενές έρματος, για τη ρύθμιση της διαγωγής, του βυθίσματος και των καταπονήσεων του πλοίου, κυρίως όταν είναι άφορτο (Matej, 2015). Με άλλα λόγια, το νερό έρματος

αντλείται από τη θάλασσα για τη διατήρηση ασφαλών συνθηκών πλεύσης κατά τη διάρκεια του ταξιδιού. Η πρακτική αυτή μειώνει την πίεση στο κύτος, παρέχει εγκάρσια σταθερότητα, βελτιώνει την πρόωση και την ευελιξία και ταυτόχρονα αντισταθμίζει το βάρος που χάνεται λόγω της κατανάλωσης καυσίμου και νερού εν πλω (IMO Publication, 2011). Το έρμα αποτελεί το 30 - 40 % της χωρητικότητας εκτοπίσματος ενός πλοίου (Deadweight tonnage-DWT).



Εικόνα 2: Ο κύκλος φόρτωσης/εκφόρτωσης και ερματισμού/αφερματισμού ενός πλοίου (Πηγή: www.bioinvasions.org)

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται η διαδικασία. Ο ερματισμός (ballasting) πραγματοποιείται όταν το πλοίο ξεφορτώσει το φορτίο του στο λιμάνι προορισμού και πληρώνει τις δεξαμενές έρματος με θαλάσσιο έρμα. Κατόπιν το πλοίο ταξιδεύει υπό έρμα (in ballast) έως ότου φτάσει στο λιμάνι που θα λάβει νέο φορτίο. Κατά την άφιξη στο λιμάνι που έχει προορισμό να λάβει φορτίο, πραγματοποιείται αφερματισμός (de-ballasting) αδειάζοντας τις δεξαμενές έρματος και φορτώνει το

φορτίο. Αφότου λάβει το φορτίο, ξεκινά η πλεύση για το νέο προορισμό με σχεδόν άδειες τις δεξαμενές έρματος.

2.2.1 Εισαγωγή αλλοχθόνων ειδών

Παρόλο που το θαλάσσιο έρμα είναι απαραίτητο για την ασφαλή και αποτελεσματική λειτουργία των σύγχρονων πλοίων, μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά οικολογικά, οικονομικά καθώς και προβλήματα υγείας λόγω της πληθώρας των θαλασσίων ειδών που μεταφέρει. Το θαλάσσιο έρμα περιέχει οργανισμούς, οι οποίοι όταν εισαχθούν σε ένα οικοσύστημα, ενδέχεται να προκαλέσουν απειλή σε αυτό. Οι οργανισμοί αυτοί ονομάζονται εξωτικά ή αλλόχθονα ή μη γεγενή είδη. Υπολογίζεται ότι 3500 με 7000 διαφορετικά είδη μεταφέρονται καθημερινά στις δεξαμενές έρματος των πλοίων σε ολόκληρο τον κόσμο (Globalast Publication, 2011). Μελέτες δείχνουν ότι η ναυτιλία αποτελεί τον κυριότερο φορέα μεταφοράς αλλόχθονων ειδών στις θάλασσες ανά τον κόσμο (Hewitt et al., 2009), ενώ ταυτόχρονα η παρουσία αλλόχθονων ειδών αποτελεί έναν από τους τέσσερις πιο σημαντικούς κινδύνους για τις παγκόσμιες θάλασσες σύμφωνα με τον Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (International Maritime Organization – IMO).

Το θαλάσσιο έρμα περιέχει μια ποικιλία οργανισμών που περιλαμβάνει βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς, μικρά ασπόνδυλα ή σπονδυλωτά ζώα, αυγά, κύστες και προνύμφες διαφόρων ειδών. Η συντριπτική πλειοψηφία των οργανισμών που μεταφέρονται στο θαλάσσιο έρμα δεν επιβιώνει στο ταξίδι, καθώς ο κύκλος ερματισμού και αφερματισμού, αλλά και το περιβάλλον στις δεξαμενές έρματος αποτελούν εχθρικό περιβάλλον για τη ζωή. Όσοι οργανισμοί

επιβιώνουν στο ταξίδι, δύσκολα προσαρμόζονται και επιβιώνουν στις νέες περιβαλλοντικές συνθήκες, όχι μόνο εξαιτίας των διαφορετικών συνθηκών, αλλά και λόγω της θήρευσης και του ανταγωνισμού με τους γηγενείς οργανισμούς. Αν παρά ταύτα βρεθούν οργανισμοί αρκετά ανθεκτικοί ώστε να επιβιώσουν και να καταφέρουν να εγκατασταθούν στη νέα θαλάσσια περιοχή, τότε μπορεί να αποτελέσουν απειλή για το νέο περιβάλλον και τους γηγενείς πληθυσμούς, λόγω της ανεξέλεγκτης αύξησης των πληθυσμών τους και κατά συνέπεια λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού με τους γηγενείς πληθυσμούς για τους διαθέσιμους πόρους.

Οι οικονομικές επιπτώσεις των βιοεισβολών δεν έχουν ποσοτικοποιηθεί πλήρως σε διεθνές επίπεδο, εκτιμάται όμως ότι ανέρχονται σε επίπεδα δεκάδων δισ. δολαρίων ανά έτος (Pughius, 2010). Δεδομένα από επτά βιοεισβολείς που μελετήθηκαν στο πλαίσιο του προγράμματος GloBallast του IMO το 2004 έδειξαν ότι οι ευθείες οικονομικές επιπτώσεις των επτά αυτών ειδών και μόνο, ανέρχονται στα 100 δισ. δολάρια ετησίως. Οι ευθείες οικονομικές επιπτώσεις περιλαμβάνουν το κόστος μείωσης της αλιείας και των ιχθυοκαλλιεργειών, τις φυσικές επιπτώσεις στις παράκτιες υποδομές λόγω της βιορύπανσης και τις επιπτώσεις σε δραστηριότητες αναψυχής στις ακτές.

Παραδείγματα οργανισμών που έχουν μεταφερθεί μέσω θαλασσίου έρματος και έχουν προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, την ανθρώπινη υγεία και την οικονομία είναι:

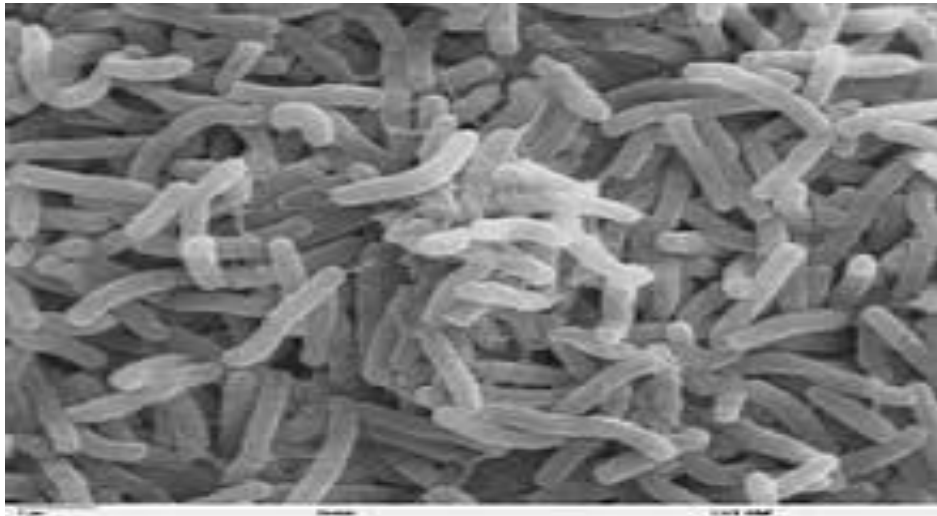
- Zebra Mussel (*Dreissena polymorpha*)



Εικόνα 3: Zebra Mussel (Πηγή: www.wikipedia.org)

Μεταφέρθηκε από τη Μαύρη Θάλασσα στη Δυτική και Βόρεια Ευρώπη, καθώς και στο ανατολικό τμήμα της Β. Αμερικής (Μεγάλες Λίμνες). Προσκολλάται σε όλες τις διαθέσιμες στερεές επιφάνειες σε τεράστιους αριθμούς. Εκτοπίζει τη γηγενή ζωή και προκαλεί σοβαρά προβλήματα ακαθαρσίας σε υποδομές (π.χ. υποθαλάσσιες κατασκευές) και σκάφη. Το οικονομικό κόστος στις ΗΠΑ ανήλθε σε 0,75 – 1 δισ. δολάρια μεταξύ των ετών 1989 και 2000 για μέτρα ελέγχου και αποκατάστασης.

- Χολέρα (*Vibrio cholerae* – διάφορα στελέχη)



Εικόνα 4: *Vibrio cholerae* (Πηγή: www.wikipedia.org)

Κάποιες επιδημίες χολέρας φαίνεται ότι συνδέονται άμεσα με το έρμα των πλοίων. Παράδειγμα αποτελεί μια επιδημία που ξεκίνησε ταυτόχρονα σε τρεις διαφορετικούς λιμένες στο Περού το 1991, σαρώνοντας όλη τη Νότια Αμερική και επηρεάζοντας πάνω από ένα εκατομμύριο ανθρώπους και σκοτώνοντας περισσότερους από δέκα χιλιάδες έως το 1994. Για αυτό το στέλεχος είχαν γίνει αναφορές στο παρελθόν μόνο στο Μπαγκλαντές.

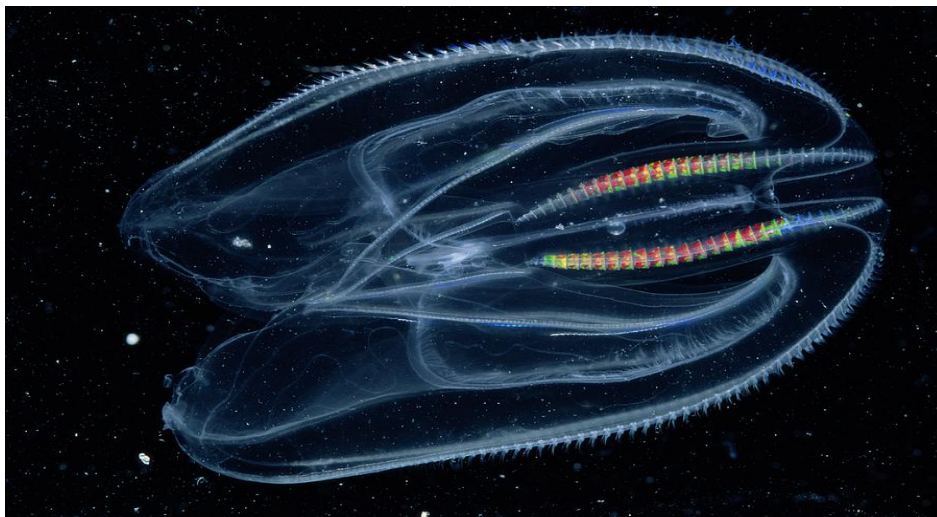
- Τοξικά δινοφύκη (κόκκινες παλίρροιες)



Εικόνα 5: Κόκκινη παλίρροια (Πηγή: www.wallstreetotc.com)

Υπό ορισμένες συνθήκες πολλαπλασιάζονται ραγδαία και σχηματίζουν τις αποκαλούμενες «κόκκινες παλίρροιες – red tides». Ανάλογα με το είδος, μπορεί να προκαλέσουν μαζικό θάνατο της θαλάσσιας ζωής λόγω εξάντλησης του οξυγόνου, απελευθέρωσης τοξινών και βλέννας. Μπορεί να ρυπάνουν ακτές και να μολύνουν στρείδια, χτένια και άλλα οστρακοειδή, των οποίων η κατανάλωση από τον άνθρωπο προκαλεί σοβαρές ασθένειες ή ακόμα και θάνατο.

- North American Comb Jelly (*Mnemiopsis leidyi*)



Εικόνα 6: *Mnemiopsis leidyi* (Πηγή: <http://www.devbio.biology.gatech.edu>)

Αυτό το είδος κτενοφόρου μεταφέρθηκε από την Ανατολική ακτή της Αμερικής στη Μαύρη Θάλασσα, στην Αζοφική και στην Κασπία θάλασσα. Αναπαράγεται γρήγορα κάτω από ευνοϊκές συνθήκες. Τρέφεται με ζωοπλαγκτόν έως και δέκα φορές τη μάζα του, εξαντλώντας τους πληθυσμούς του και μεταβάλλοντας τη τροφική αλυσίδα. Συνέβαλε σημαντικά στην κατάρρευση της αλιείας στη Μαύρη Θάλασσα τη δεκαετία του '90, με έντονες οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις. Πλέον απειλείται η Κασπία θάλασσα.

2.3 Αντιμετώπιση του προβλήματος

Για την αντιμετώπιση της κατάστασης σε διεθνές επίπεδο, ο IMO συγκρότησε κατευθυντήριες γραμμές και κανονισμούς για τον έλεγχο και τη διαχείριση του υδάτινου έρματος των πλοίων με στόχο την ελαχιστοποίηση της μεταφοράς ξενικών ειδών μέσω του θαλάσσιου έρματος, επαρκέστερα από ότι στο παρελθόν.

2.3.1 International Maritime Organization (IMO)

Ήταν ανέκαθεν γνωστό ότι ο καλύτερος τρόπος για τη βελτίωση της ασφάλειας στη θάλασσα είναι η ανάπτυξη διεθνών κανονισμών που θα εφαρμόζονται από όλα τα ναυτιλιακά κράτη. Από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα και έπειτα, μια σειρά από τέτοιες συνθήκες υιοθετήθηκαν. Αρκετές χώρες πρότειναν τη σύσταση ενός μόνιμου διεθνούς οργανισμού για την αποτελεσματικότερη προώθηση της ασφάλειας στη θάλασσα, κάτι που πραγματοποιήθηκε μετά την ίδρυση του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών. Το 1948, μια διεθνής διάσκεψη του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών στη Γενεύη, ενέκρινε μια σύμβαση για τη σύσταση του IMO. Η αρχική ονομασία του Οργανισμού ήταν

IMCO (Inter-Governmental Maritime Consultive Organization), η οποία άλλαξε το 1982. Η σύμβαση του IMO



τέθηκε σε ισχύ το 1958 και ο Οργανισμός συναντήθηκε για πρώτη φορά το επόμενο έτος. Οι σκοποί του Οργανισμού, όπως συνοψίζονται στο άρθρο 1(α) της σύμβασης, είναι «να παρέχει το μηχανισμό συνεργασίας μεταξύ κυβερνήσεων στο πεδίο των κυβερνητικών ρυθμίσεων και πρακτικών που αφορούν τεχνικά θέματα

ναυσιπλοΐας στο διεθνές εμπόριο. Να ενθαρρύνει και να διευκολύνει τη γενική υιοθέτηση των υψηλότερων δυνατών προτύπων σε θέματα που αφορούν την ασφάλεια στη θάλασσα, την αποδοτικότητα της ναυσιπλοΐας, την πρόληψη και τον έλεγχο της θαλάσσιας ρύπανσης από τα πλοία». Ο Οργανισμός είναι επίσης εξουσιοδοτημένος να ασχολείται με διοικητικά και νομικά ζητήματα που σχετίζονται με τους σκοπούς αυτούς.

2.3.2 Πορεία αποφάσεων του IMO

Ο IMO ανέλαβε ηγετικό ρόλο στην προσπάθεια αντιμετώπισης της μεταφοράς αλλόχθονων ειδών μέσω της ναυτιλίας. Το 1991 η Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Marine Environmental Protection Committee-MEPC) του IMO αποφάσισε την έκδοση οδηγιών για την πρόληψη της εισαγωγής ανεπιθύμητων και παθογόνων οργανισμών από την απόρριψη θαλάσσιου έρματος και καταλοίπων - *Guidelines for preventing the introduction of unwanted aquatic organisms and pathogens from ships' ballast water and sediment discharges* (resolution MEPC.50(31)). Η Διάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (UNCED), που πραγματοποιήθηκε το 1992 στο Ρίο ντε Τζανέιρο, αναγνώρισε το πρόβλημα ως μείζονα διεθνή ανησυχία. Τον Νοέμβριο του 1993, η Γενική Συνέλευση του IMO υιοθέτησε το ψήφισμα A.774(18) βασισμένο στις οδηγίες που υιοθετήθηκαν το 1991, ορίζοντας την Επιτροπή Ασφαλείας Ναυτιλίας (Maritime Safety Committee-MSC) και την MEPC ως αρμόδιες για την ανάπτυξη διεθνώς εφαρμόσιμων και δεσμευτικών νομικά διατάξεων. Η 20^η συνέλευση του IMO το Νοέμβριο του 1997, ψήφισμα A.868(20), αποφάσισε την έκδοση οδηγιών για τον έλεγχο και τη διαχείριση του έρματος των

πλοίων για την ελαχιστοποίηση της μεταφοράς επιβλαβών και παθογόνων υδρόβιων οργανισμών – *Guidelines for the control and management of ships' ballast water to minimize the transfer of harmful aquatic organisms and pathogens*, προσκαλώντας έτσι τα κράτη μέλη να χρησιμοποιούν τις οδηγίες αυτές για την αντιμετώπιση του ζητήματος της μεταφοράς αλλόχθονων ειδών. Μετά από περισσότερα από 14 χρόνια διαπραγματεύσεων και συζητήσεων μεταξύ των κρατών μελών του IMO, εγκρίθηκε με ομοφωνία κατά τη συνδιάσκεψη που πραγματοποιήθηκε στην έδρα του IMO στο Λονδίνο στις 13 Φεβρουαρίου 2004, η Διεθνής Σύμβαση για τον έλεγχο και τη διαχείριση του έρματος και των καταλοίπων των πλοίων – *International Convention for the control and management of ships' ballast water and sediments (BWM Convention)*. Στη συνδιάσκεψη συμμετείχαν 75 χώρες μέλη του IMO. Στην εναρκτήρια ομιλία του, ο Γενικός Γραμματέας του IMO κύριος Ευθύμιος Ε. Μητρόπουλος, δήλωσε ότι «*Το καθήκον μας στα παιδιά μας και τα παιδιά τους δεν μπορεί να υπερεκτιμάται. Είμαι βέβαιος ότι όλοι θα θέλουν να κληρονομήσουν έναν κόσμο με καθαρές, παραγωγικές και ασφαλείς θάλασσες – και το αποτέλεσμα αυτής της διάσκεψης, αποσοβώντας μια σοβαρά αυξανόμενη απειλή, θα είναι ουσιαστικής σημασίας για να διασφαλιστεί αυτό*».

Τον Απρίλιο του 2004, η MEPC ενέκρινε ένα πρόγραμμα για την ανάπτυξη κατευθυντήριων γραμμών και διαδικασιών για την καθολική εφαρμογή της Σύμβασης (BWM Convention). Οι Οδηγίες αυτές αφορούν στην έγκριση συστημάτων και τεχνικών επεξεργασίας έρματος, στην καταλληλότητα της διαχείρισης του έρματος, στην ανταλλαγή έρματος κ.λπ. και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της πολυπλοκότητας του προβλήματος και των νέων τεχνολογιών που προκύπτουν για την επεξεργασία του θαλάσσιου

έρματος, οι οδηγίες συνεχώς βελτιώνονται και επανεξετάζονται από τον IMO και την MEPC.

2.3.3 Κατάσταση της Σύμβασης BWM

Η Σύμβαση θα τεθεί σε ισχύ 12 μήνες, αφού επικυρωθεί από 30 χώρες που αντιπροσωπεύουν το 35% της παγκόσμιας εμπορικής χωρητικότητας των πλοίων. Στις 30 Μαΐου 2016, 50 κράτη που αντιπροσωπεύουν το 34,81% της παγκόσμιας εμπορικής χωρητικότητας έχουν υπογράψει τη Σύμβαση, με πιο πρόσφατη την υπογραφή του νησιωτικού κράτους της Αγίας Λουκίας την 26^η Μαΐου 2016. Σύμφωνα με την εκτίμηση του BIMCO (Baltic and International Maritime Council), είναι πολύ πιθανό η Σύμβαση να επικυρωθεί εντός του έτους 2016, περνώντας το όριο της παγκόσμιας εμπορικής χωρητικότητας, και συνεπώς να τεθεί σε ισχύ το έτος 2017.

2.3.4 Οδηγίες του IMO για τη διαχείριση θαλασσίου έρματος

Η Σύμβαση αποτελείται από 22 Άρθρα (Articles) και 1 Παράρτημα (Annex) με 5 Ενότητες (Sections), το οποίο περιέχει τεχνικές οδηγίες και απαιτήσεις όσον αφορά στους Κανονισμούς (Regulations) για τον έλεγχο και τη διαχείριση του θαλασσίου έρματος και των καταλοίπων των πλοίων. Επιπλέον, μια σειρά από τεχνικές οδηγίες (Guidelines) έχουν υιοθετηθεί από τον IMO σε διάφορα ψηφίσματα της MEPC έτσι ώστε να υποστηριχθεί η εναρμονισμένη εφαρμογή των διαφόρων απαιτήσεων της Σύμβασης.

Πίνακας 1: Ενότητες της Σύμβασης (Πηγή: globallast.imo.org)

Sections	Περιγραφή
A	General Provisions
B	Management and Control Requirements for Ships
C	Special Requirements in Certain Areas
D	Standards for Ballast Water Management
E	Survey and Certification Requirements for Ballast Water Management

Η Σύμβαση αποσκοπεί στην πρόληψη των δυνητικά καταστροφικών συνεπειών της εξάπλωσης επιβλαβών υδρόβιων οργανισμών που μεταφέρονται από το θαλάσσιο έρμα στις διάφορες περιοχές. Ο πυρήνας της Σύμβασης είναι η απαίτηση από τα πλοία να εφαρμόσουν ένα Σχέδιο Διαχείρισης Έρματος (Ballast Water Management Plan) και η υποχρέωση του καπετάνιου να διατηρεί το Βιβλίο Καταγραφής Έρματος (Ballast Water Record Book). Η διαχείριση του έρματος προϋποθέτει είτε την ανταλλαγή του (ballast exchange) ή την επεξεργασία του (ballast treatment). Η ανταλλαγή έρματος θα εφαρμόζεται κατά ένα αρχικό, μεταβατικό στάδιο, ενώ τελικά, και μετά τη θέση της Σύμβασης σε ισχύ, τα πλοία θα πρέπει να είναι εφοδιασμένα με ένα σύστημα επεξεργασίας του έρματος. Ο μακροπρόθεσμος δηλαδή στόχος είναι το κάθε πλοίο να διαθέτει σύστημα επεξεργασίας έρματος, το οποίο θα είναι σε συμφωνία με τα πρότυπα λειτουργίας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάπτυξης της Σύμβασης, έγιναν σημαντικές προσπάθειες για τη διαμόρφωση κατάλληλων προδιαγραφών για τη διαχείριση υδάτινου έρματος. Έτσι προέκυψαν ο Κανονισμός D-1 'Ballast Water Exchange Standard' και ο Κανονισμός D-2 'Ballast Water Performance Standard'. Ο Κανονισμός D-1 καθορίζει τις διαδικασίες για την ανταλλαγή του έρματος. Ανάλογα

με τη μέθοδο, απαιτείται απόδοση 95% του όγκου ανταλλαγής του υδάτινου έρματος ή άντληση του όγκου της κάθε δεξαμενής έρματος 3 φορές. Οι περιοχές στις οποίες επιτρέπεται να γίνει ανταλλαγή έρματος είναι:

- 200 ναυτικά μίλια (NM) από την πλησιέστερη ακτή και σε βάθος πάνω από 200 m.
- Αν αυτό δεν είναι δυνατό, τότε όσο το δυνατό πιο μακριά από ξηρά και οπωσδήποτε τουλάχιστον 50 NM από την πλησιέστερη ακτή και σε βάθος πάνω από 200 m.
- Εφόσον τα παραπάνω δεν είναι δυνατά, κάθε κράτος μπορεί να καθορίσει συγκεκριμένες περιοχές στις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί η ανταλλαγή, καθώς και τυχόν πρόσθετες απαιτήσεις.

Ο Κανονισμός D-2 αφορά στην επεξεργασία του έρματος και συγκεκριμένα στα όρια που θα πρέπει να ικανοποιεί το έρμα μετά την επεξεργασία του ώστε να μπορεί να απορριφθεί στη θάλασσα (Πίνακας 2). Αναφέρεται δηλαδή σε συγκεντρώσεις πλαγκτονικών οργανισμών (ανάλογα με το μέγεθός τους) και παθογόνων οργανισμών – δεικτών στο επεξεργασμένο έρμα. Ως εναλλακτική λύση, τα πλοία θα μπορούν να συγκρατούν το θαλάσσιο έρμα στο πλοίο και να το παραδίδουν σε αναγνωρισμένες εγκαταστάσεις υποδοχής στην ξηρά (ballast water reception facilities).

Πίνακας 2: Πρότυπο απόδοσης επεξεργασίας θαλασσίου έρματος – Κανονισμός D-2
(Πηγή: Lloyd's Register Marine)

Κατηγορία οργανισμού	Κανονισμός – Όριο
Plankton, > 50 μm	<10 cells/m ³
Plankton, 10 – 50 μm	<10 cells/mL
Toxicogenic <i>Vibrio cholerae</i> (O1 and O139)	<1 colony forming unit (cfu)/100 mL
<i>Escherichia coli</i>	<250 cfu/100mL
<i>Intestinal enterococci</i>	<100 cfu/100mL

Ορισμένα άλλα βασικά σημεία της Σύμβασης προβλέπουν τα εξής:

- Μόλις η Σύμβαση τεθεί σε ισχύ, όλα τα πλοία από 400 GT (Gross Tonnage – Ολική Χωρητικότητα) και πάνω θα πρέπει να διαθέτουν ένα εγκεκριμένο Σχέδιο Διαχείρισης Έρματος και ένα Βιβλίο Καταγραφής Έρματος (Ballast Water Record Book) και θα πρέπει να επιθεωρηθούν ώστε να εκδοθεί το Διεθνές Πιστοποιητικό Διαχείρισης Θαλασσίου Έρματος (International Ballast Water Management Certificate), που αποδεικνύει ότι το πλοίο τηρεί τα προβλεπόμενα στη Σύμβαση BWM.
- Όλα τα συστήματα που αναπτύσσονται για την επεξεργασία του έρματος θα πρέπει να παίρνουν έγκριση τύπου (type approval) μέσω ειδικών διαδικασιών του IMO (Οδηγίες G-8), ενώ τα συστήματα που χρησιμοποιούν κάποια δραστική ουσία υπόκεινται σε ειδικές διαδικασίες έγκρισης τύπου (Οδηγίες G-9). Οι εγκρίσεις λαμβάνονται μετά από έλεγχο στην ξηρά αλλά και επί του πλοίου. Μέσω των διαδικασιών αυτών αποδεικνύεται ότι τα συστήματα τηρούν τους κανονισμούς της Σύμβασης (Κανονισμός D-2 κ.λπ.), έχουν ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και κατάλληλα για

χρήση στα πλοία. Μέχρι και τον Απρίλιο του 2016, ο αριθμός των συστημάτων που έχουν λάβει πιστοποιητικό έγκρισης τύπου ήταν 66 (Type Approval Administration).

Οι Οδηγίες (Guidelines) που έχουν υιοθετηθεί από τον IMO καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα που αφορά στην καταλληλότητα της διαχείρισης του έρματος, στην έγκριση συστημάτων και τεχνικών επεξεργασίας έρματος, στην ανταλλαγή έρματος κ.ά.. Στην επόμενη σελίδα παρουσιάζεται ο Πίνακας με τις Οδηγίες για την ομοιόμορφη εφαρμογή της Συνθήκης.

Πίνακας 3: Οδηγίες για την υποστήριξη της ομοιόμορφης εφαρμογής της Σύμβασης
(Πηγή: globallast.imo.org)

Έγγραφο	Οδηγία	Ψήφισμα
G1	<i>Guidelines for sediments reception facilities</i> Οδηγίες για τις εγκαταστάσεις υποδοχής καταλοίπων	MEPC.152(55)
G2	<i>Guidelines for ballast water sampling</i> Οδηγίες για δειγματοσμό έρματος	MEPC.173(58)
G3	<i>Guidelines for ballast water management equivalent compliance</i> Οδηγίες για το ισοδύναμο συμμόρφωσης για τη διαχείριση έρματος	MEPC.123(53)
G4	<i>Guidelines for ballast water management and development of ballast water management plans</i> Οδηγίες για τη διαχείριση επεξεργασίας έρματος και ανάπτυξη διαχειριστικών σχεδίων επεξεργασίας	MEPC.127(53)
G5	<i>Guidelines for ballast water reception facilities</i> Οδηγίες για εγκαταστάσεις υποδοχής έρματος	MEPC.153(55)
G6	<i>Guidelines for ballast water exchange</i> Οδηγίες για ανταλλαγή έρματος	MEPC.124(53)
G7	<i>Guidelines for risk assessment under Regulation A-4</i> Οδηγίες για μελέτες επικινδυνότητας σύμφωνα με τον Κανονισμό A-4	MEPC.162(56)
G8	<i>Guidelines for approval of ballast water management systems</i> Οδηγίες για την έγκριση συστημάτων επεξεργασίας έρματος	MEPC.174(58)
G9	<i>Procedure for approval of ballast water management systems that make use of active substances</i> Διαδικασία για έγκριση συστημάτων διαχείρισης έρματος που κάνουν χρήση ενεργών ουσιών	MEPC.169(57)
G10	<i>Guidelines for approval and oversight of prototype ballast water treatment technology programmes</i> Οδηγίες για πρωτότυπες τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος	MEPC.140(54)
G11	<i>Guidelines for ballast water exchange design and construction standards</i> Οδηγίες για πρότυπα σχεδίασης και κατασκευής σχετικά με την ανταλλαγή έρματος	MEPC.149(55)
G12	<i>Guidelines for sediment control on ships</i> Οδηγίες για έλεγχο των καταλοίπων στα πλοία	MEPC.150(55)
G13	<i>Guidelines for additional measures including emergency situations</i> Οδηγίες για πρόσθετα μέτρα συμπεριλαμβανομένων καταστάσεων έκτακτης ανάγκης	MEPC.161(56)
G14	<i>Guidelines on designation of areas for ballast water exchange</i> Οδηγίες για τον καθορισμό περιοχών για ανταλλαγή έρματος	MEPC.151(55)
G15	<i>Guidelines for ballast water exchange in the Antarctic Treaty area</i> Οδηγίες για την ανταλλαγή έρματος στην περιοχή της Ανταρκτικής	MEPC.163(56)

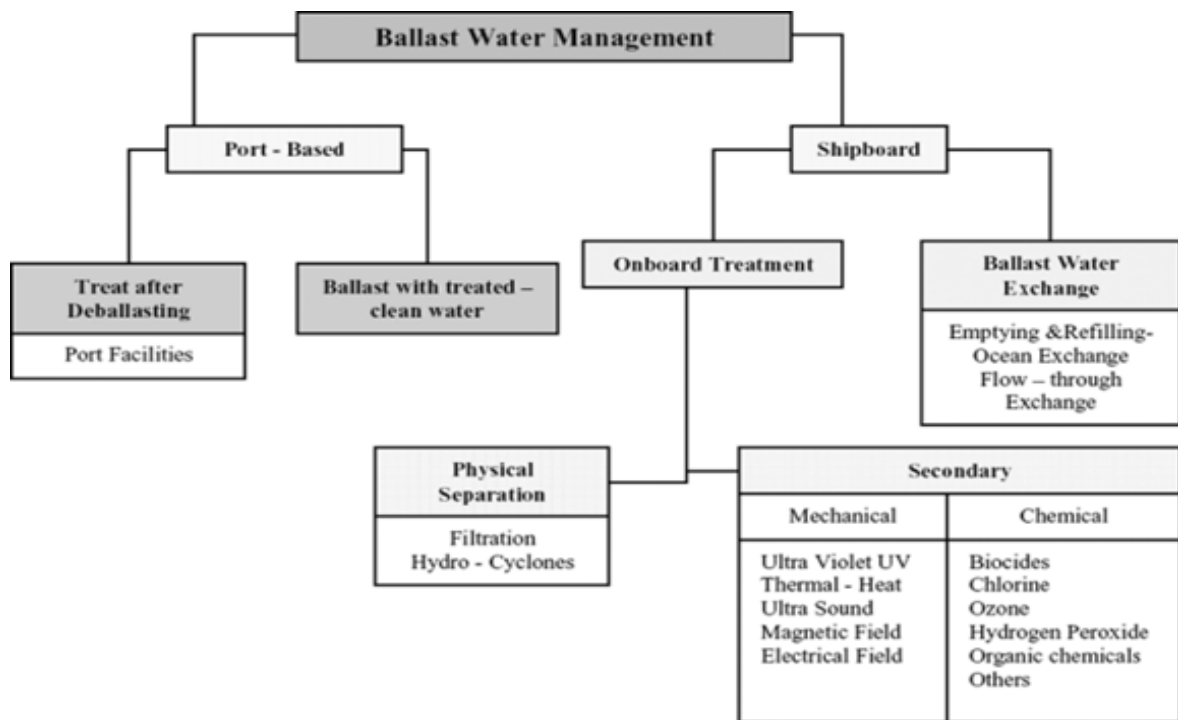
Ακόμη, ο IMO υιοθέτησε Οδηγίες για την επιθεώρηση των λιμενικών αρχών (Port State Control – PSC) τον Οκτώβριο του 2014 μέσω του ψηφίσματος MEPC.252(67) οι οποίες θεωρούνται ως βάση για τη διενέργεια της επιθεώρησης, αλλά δεν περιορίζουν τα δικαιώματα των λιμενικών αρχών πάνω στον έλεγχο της συμμόρφωσης του πλοίου με τη Σύμβαση.

Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι παρά τις προσπάθειες του IMO για την ανάπτυξη διεθνών κανονισμών και απαιτήσεων, αρκετές χώρες έχουν μονομερώς αναπτύξει κανονισμούς, γεγονός το οποίο ανησυχεί ιδιαίτερα τη ναυτιλιακή κοινότητα. Τέτοιες χώρες είναι η Αυστραλία, ο Καναδάς, η Χιλή, το Ισραήλ, η Νέα Ζηλανδία, οι ΗΠΑ ή ακόμα και ορισμένα λιμάνια όπως αυτό του Μπουένος Άιρες στην Αργεντινή, του Σκάπα Φλόου στη Σκωτία και του Βανκούβερ στον Καναδά.

2.4 Μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας θαλασσίου έρματος

Μέχρι πρότινος, η ανταλλαγή του υδάτινου έρματος (ballast water exchange) στην ανοιχτή θάλασσα ήταν η μέθοδος που χρησιμοποιούνταν για τη διαχείρισή του. Η ανταλλαγή όμως του έρματος δεν είναι πλήρως αποτελεσματική στην αντιμετώπιση του προβλήματος της μεταφοράς των αλλόχθονων ειδών και έτσι έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες και τεχνικές για την επεξεργασία του θαλασσίου έρματος, είτε εγκατεστημένες στο πλοίο (onboard treatment) είτε στην ξηρά (port-based treatment). Δυστυχώς, η επιλογή μιας μόνο μεθόδου για την επεξεργασία του έρματος δεν είναι αρκετή για την πλήρη απομάκρυνση του συνόλου των αλλόχθονων ειδών που συναντώνται στις δεξαμενές έρματος, και έτσι ο συνδυασμός διαφόρων μεθόδων αναμένεται πιο αποτελεσματικός από την

επιλογή μιας μεμονωμένης μεθόδου. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζονται οι μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας του θαλασσίου έρματος.



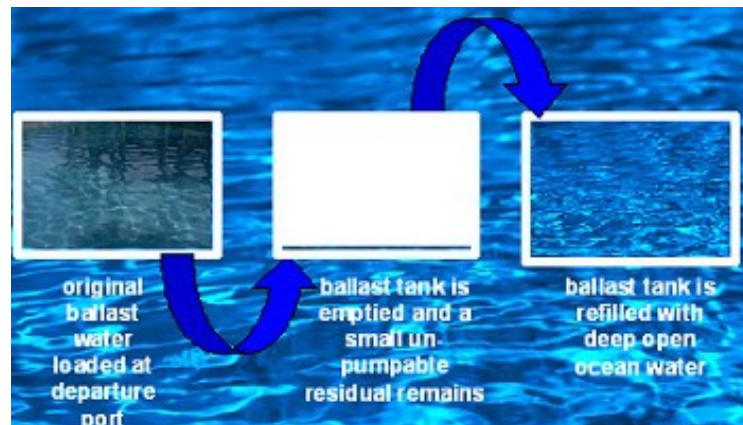
Εικόνα 7: Μέθοδοι διαχείρισης θαλασσίου έρματος (Πηγή: National Research Council, 1996)

2.4.1 Ανταλλαγή θαλασσίου έρματος (ballast water exchange)

Η ανταλλαγή θαλασσίου έρματος περιλαμβάνει την αντικατάσταση του έρματος που αντλήθηκε από το λιμάνι αφετηρίας με υδάτινο έρμα από την ανοιχτή θάλασσα κατά τη διάρκεια του πλου. Αυτό γίνεται αφενός διότι οι οργανισμοί της ανοιχτής θάλασσας είναι λιγότεροι ανά μονάδα όγκου σε σχέση με τους οργανισμούς των λιμένων και των παράκτιων περιοχών και αφετέρου επειδή είναι δυσκολότερο οι παράκτιοι οργανισμοί να επιβιώσουν στην ανοιχτή θάλασσα και το

αντίστροφο, εξαιτίας των διαφορετικών συνθηκών που επικρατούν. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι για την ανταλλαγή του έρματος (ABS,2010):

- Μέθοδος διαδοχικής πλήρωσης - εκκένωσης (sequential method): Οι δεξαμενές έρματος αδειάζουν από το ανεπιθύμητο έρμα και εν συνεχεία ξαναγεμίζουν με έρμα από την ανοιχτή θάλασσα. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από τη σχεδίαση των δεξαμενών και το σύστημα των σωληνώσεων. Μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα εξαιτίας ροπών και τάσεων που αναπτύσσονται στη γάστρα του πλοίου επηρεάζοντας την ευστάθειά του.



Εικόνα 8: Sequential Ballast Exchange Method
(Πηγή: <http://ballast-outreach-ucsgsep.ucdavis.edu>)

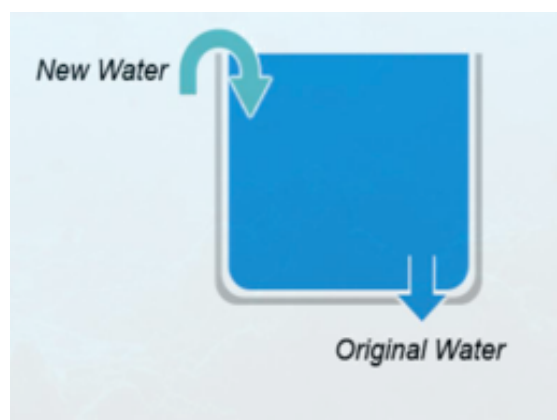
- Μέθοδος συνεχούς ροής (flow through): Το νέο θαλάσσιο έρμα προωθείται στις δεξαμενές εκτοπίζοντας το παλαιό, το οποίο ωθείται μέσω των σωληνώσεων του πλοίου στις υπερχειλίσσεις των δεξαμενών στο κατάστρωμα. Ικανοποιητικός όγκος επανακυκλοφορίας θεωρείται ο τριπλάσιος του όγκου της δεξαμενής. Με αυτή τη μέθοδο δεν υφίσταται η ελάττωση της ευστάθειας του πλοίου, αυξάνεται όμως ο χρόνος ερματισμού και αφερματισμού, γεγονός που δεν ευνοεί την εφαρμογή της μεθόδου σε

ολιγοήμερα ταξίδια ενώ αυξάνει και την καταπόνηση των υδραυλικών συστημάτων του πλοίου.



Εικόνα 9: Flow-through Ballast Water Exchange Method
(Πηγή: www.csamarenosturm.hr)

- Διάλυση (Dilution): Ταυτόχρονη εκκένωση της δεξαμενής έρματος από κάτω και πλήρωσή της από πάνω με ίση ροή και διατήρηση σταθερής στάθμης. Όπως και στη μέθοδο flow-through, το παλαιό έρμα έχει αντικατασταθεί ασφαλώς με το νέο, όταν ο όγκος του είναι τριπλάσιος του όγκου της δεξαμενής έρματος. Η μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα της μεθόδου flow-through με πρόσθετο το γεγονός ότι τα κατάλοιπα των δεξαμενών έρματος απομακρύνονται ευκολότερα.



Εικόνα 10: Dilution Ballast Water Exchange Method
(Πηγή: www.theballastwaterchannel.com)

Η μέθοδος της ανταλλαγής του θαλασσίου έρματος είναι μια προσωρινή λύση λόγω του ότι είναι μερικώς αποτελεσματική και μπορεί να επιδράσει αρνητικά στην ασφάλεια του πλοίου. Συνεπώς, η ανάγκη για περαιτέρω ανάπτυξη και χρήση τεχνολογιών επεξεργασίας του έρματος είναι αδήριτη.

2.4.2 Επεξεργασία έρματος σε επίγειες εγκαταστάσεις (port-based treatment)

Η επεξεργασία του θαλασσίου έρματος σε επίγειες εγκαταστάσεις πραγματοποιείται με την παροχή καθαρού νερού για τον ερματισμό ή με τη χρήση ανακυκλωμένου έρματος.

Χρήση καθαρού νερού για τον ερματισμό των πλοίων

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την άντληση καθαρού νερού από δεξαμενές αποθήκευσης στην ξηρά και την αποθήκευσή του στο πλοίο που βρίσκεται στο λιμάνι. Κατά συνέπεια, απαιτείται η ύπαρξη ενός συστήματος επεξεργασίας θαλασσινού νερού εγκατεστημένο στο λιμάνι, που θα κάνει χρήση φυσικών, χημικών ή και μηχανικών μεθόδων για την επεξεργασία του νερού. Η διαφορετικότητα όμως των θαλασσιών οικοσυστημάτων ανά τον κόσμο προϋποθέτει το σχεδιασμό και την κατασκευή ενός αυτόνομου και μοναδικού συστήματος επεξεργασίας, με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να χρησιμοποιείται ελάχιστα.

Χρήση ανακυκλωμένου έρματος για τον ερματισμό των πλοίων

Είναι μια μέθοδος διαχείρισης κατά την οποία το θαλάσσιο έρμα μεταφέρεται από τις δεξαμενές έρματος σε επίγειες δεξαμενές χωρίς να απελευθερώνεται στα νερά του λιμανιού. Απαιτείται η δημιουργία επίγειων εγκαταστάσεων επεξεργασίας, ώστε να συντελείται και επεξεργασία του έρματος που μεταφέρεται από τα πλοία. Συνεπώς, στις επίγειες εγκαταστάσεις υπάρχει η δυνατότητα αποθήκευσης του επεξεργασμένου έρματος και επαναχρησιμοποίησής του μέσω ανταλλαγής με το μη επεξεργασμένο έρμα άλλου πλοίου.

2.4.3 Επεξεργασία έρματος στο πλοίο (onboard treatment)

Ο Κανονισμός D-2, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2, είναι ιδιαίτερα απαιτητικός με αποτέλεσμα να έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα και τεχνολογίες για την επεξεργασία του θαλασσίου έρματος επάνω στο πλοίο. Με την θέσπιση των απαιτήσεων για την εγκατάσταση συστημάτων διαχείρισης έρματος στα πλοία, η παγκόσμια ναυτιλία αντιμετωπίζει μια σημαντική πρόκληση. Αυτό διότι αφενός τα συστήματα αυτά θα έχουν κρίσιμο ρόλο στη λειτουργία των πλοίων και αφετέρου διότι υπάρχει περιορισμένη εμπειρία για την απόδοσή τους, ενώ είναι διαθέσιμες πολλές τεχνολογίες, καθεμία από τις οποίες έχει τους δικούς της περιορισμούς και πλεονεκτήματα. Όλα τα παραπάνω καθιστούν τη στρατηγική επεξεργασίας του έρματος ως μια από τις πιο σημαντικές επιλογές για μια ναυτιλιακή εταιρία για τα επόμενα χρόνια. Κάποια από τα κριτήρια για την επιλογή της μεθόδου επεξεργασίας είναι η αποτελεσματικότητα του συστήματος, το είδος του πλοίου και η χωρητικότητά του σε έρμα, η ασφάλεια του πληρώματος, η απαίτηση του

συστήματος σε χώρο καθώς και τα κόστη εγκατάστασης-λειτουργίας (Lloyds' Register Marine, 2015).

Πολλές υπάρχουσες τεχνικές επεξεργασίας του έρματος αποτελούνται από τις δύο κύριες κατηγορίες που υπάρχουν σήμερα, τις πρωτεύουσες και τις δευτερεύουσες μεθόδους επεξεργασίας. Ως πρωτεύουσα μέθοδος ορίζεται η επεξεργασία που γίνεται για την αφαίρεση μεγάλων οργανισμών ή και καταλοίπων από το έρμα με σκοπό την προετοιμασία του για να οδηγηθεί στη δευτερεύουσα μέθοδο. Ως δευτερεύουσα μέθοδο ορίζουμε την επεξεργασία που έχει ως σκοπό την αδρανοποίηση των εναπομείναντων οργανισμών και την απολύμανση του έρματος ώστε να καταστεί κατάλληλο για αφερματισμό. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας. Να σημειωθεί ότι η κατάταξη των τεχνικών σε φυσικές ή μηχανικές μεθόδους επαφίεται κάθε φορά στο συγγραφέα και στο πώς ορίζει τις κατηγορίες αυτές.

Πίνακας 4: Μέθοδοι επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος (Πηγή: Στηριζόμενη στην αναφορά “Understanding ballast water management”, Lloyd’s Register Marine, 2015)

Διεργασία	Περιγραφή	Οφέλη	Σχόλια
Πρωτεύων διαχωρισμός			
Διηθητική μέθοδος	Αυτοκαθαριζόμενα με αναρροή φίλτρα 40-50 μm που χρησιμοποιούνται κατά τον ερματισμό.	Το ρεύμα καθαρισμού απορρίπτεται στο λιμάνι ερματισμού. Δεν παράγονται παραπροϊόντα.	Απομακρύνονται τα μεγαλύτερου μεγέθους αιωρούμενα σωμάτια και οργανισμοί (π.χ. ζωοπλαγκτόν).
Κυκλωνικός διαχωρισμός	Φυγοκεντρική περιστροφή υψηλής ταχύτητας του νερού με σκοπό το διαχωρισμό και την απομάκρυνση των σωματιδίων σε υδροκυκλώνες.	Εναλλακτική της διήθησης και υπό συνθήκες αποτελεσματικότερη μέθοδος.	Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από την πυκνότητα των σωματιδίων σε σχέση με την πυκνότητα του νερού, το μέγεθος των σωματιδίων, την ταχύτητα περιστροφής και το χρόνο.
Δευτερέων διαχωρισμός			
Χημικές Μέθοδοι			
Χλωρίωση	Με μοριακό χλώριο (Cl ₂), υποχλωριώδες οξύ (HOCl) και υποχλωριώδες ανιόν (OCl ⁻). Καταστροφή των κυτταρικών τοιχωμάτων των μικροοργανισμών.	Καθιερωμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην απολύμανση του πόσιμου νερού και σε βιομηχανικές εφαρμογές.	Ουσιαστικά αναποτελεσματική σε κύστες, εκτός αν χρησιμοποιηθεί συγκέντρωση τουλάχιστον 2 mg/L. Αντιδρά με την οργανική ύλη των νερών και δημιουργεί παραπροϊόντα χλωρίωσης, όπως τα τριαλομεθάνια. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία του νερού και το είδος

			του οργανισμού. Είναι υποχρεωτική η αποχλωρίωση για την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου πριν το νερό απορριφθεί κατά τον αφερματισμό.
Ηλεκτροχλωρίωση (ηλεκτρόλυση)	Με ηλεκτρόλυση μετατρέπεται το Cl^- του ίδιου του θαλασσινού νερού αρχικά σε Cl_2 και έπειτα σε HOCl και OCl^- .	Δρα όπως η χλωρίωση. Ελαχιστοποιούνται όμως η αγορά, αποθήκευση και οι χειρισμοί επιβλαβών ουσιών.	Η άλμη που απαιτείται για την παραγωγή χλωρίου μπορεί να αποθηκευτεί πάνω στο πλοίο ως πρώτη ύλη. Είναι υποχρεωτική η αποχλωρίωση για την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου.
Οζόνωση	Το όζον είναι μια έντονα οξειδωτική και πολύ δραστική ένωση εναντίον των μικροοργανισμών.	Εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος για μικροοργανισμούς.	Το θαλασσινό νερό περιέχει βρώμιο (περίπου 65 mg/L). Τα βρωμιούχα ιόντα αντιδρούν με το όζον και δίνουν βρωμικά ιόντα, τα οποία είναι ύποπτα καρκινογένης. Μπορεί να απαιτούνται γεννήτριες όζοντος για τις μεγάλες ποσότητες έρματος, πράγμα ακριβό και απαιτητικό σε χώρο.
Διοξειδίο του χλωρίου (ClO_2)	Δρα όπως η χλωρίωση.	Αποτελεσματικό σε όλους τους μικροοργανισμούς. Επίσης είναι αποτελεσματικό σε υψηλής θολερότητας νερά, διότι δεν αντιδρά με την οργανική ύλη.	Το διοξείδιο του χλωρίου έχει χρόνο ημιζωής 6-12 ώρες. Στις συγκεντρώσεις που εφαρμόζεται στο έρμα θεωρείται ότι μπορεί να απορριφθεί με ασφάλεια στη θάλασσα μετά από 24 ώρες.
Υπεροξικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου	Δρα όπως η χλωρίωση.	Ευδιάλυτο στο νερό. Παράγει λίγα επιβλαβή παραπροϊόντα.	Τυπικά απαιτείται σε υψηλές δόσεις. Χρειάζονται κατάλληλες εγκαταστάσεις αποθήκευσης. Είναι σχετικά ακριβή μέθοδος.
Μεναδιόνη/Βιταμίνη Κ	Είναι τοξική στα ασπόνδυλα.	Ασφαλής στη χρήση.	Το επεξεργασμένο νερό με μεναδιόνη χρειάζεται αδρανοποίηση πριν την απόρριψη.
Μηχανικές Μέθοδοι			
Υπεριώδης ακτινοβολία UV	Προκαλεί φωτοχημικές αντιδράσεις με τα βιολογικά συστατικά, όπως το DNA, το RNA και τις πρωτεΐνες. Αποτελεσματική για ευρύ φάσμα μικροοργανισμών.	Η κατάλληλη δόση μπορεί να οδηγήσει σε αποτελεσματική απολύμανση χωρίς την παραγωγή επικινδύνων παραπροϊόντων.	Απαιτεί καλή διάδοση της ακτινοβολίας στο νερό ώστε να είναι αποτελεσματική. Αν υπάρχουν πλήθος αιωρούμενων σωματιδίων στο έρμα θα πρέπει να προηγείται επεξεργασία διήθησης ή κυκλωνικού διαχωρισμού.
Αποξυγόνωση	Μείωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στο χώρο της δεξαμενής με έκχυση αδρανούς αερίου, με σκοπό το θάνατο των οργανισμών από ασφυξία. Τυπικά απαιτείται χρόνος 1-4 ημερών.	Μπορεί να μειωθεί η τάση για διάβρωση των δεξαμενών λόγω μείωσης του οξυγόνου. Είναι αποτελεσματική στους περισσότερους μικροοργανισμούς.	Το αποξυγονωμένο έρμα τοποθετείται σε ειδικά σφραγισμένες δεξαμενές.
Σπηλαιώση	Η μείωση της πίεσης του νερού είτε μέσω υπερήχων είτε μέσω έκχυσης αερίου οδηγεί σε δημιουργία φυσαλίδων, οι οποίες καταπονούν τα κυτταρικά τοιχώματα των μικροοργανισμών.	Δεν δημιουργεί επικίνδυνα παραπροϊόντα. Χρήσιμο ως προκατεργασία.	Πρέπει να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με κάποια άλλη μέθοδο κατεργασίας νερού για να αδρανοποιηθούν όλοι οι μικροοργανισμοί.

Ηλεκτροχλωρίωση

Η ηλεκτροχλωρίωση είναι η μέθοδος επεξεργασίας που εφαρμόστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Η τεχνική αφορά στη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική, παρέχοντας την ενέργεια που απαιτείται για να επιτευχθεί μια μη αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση. Πραγματοποιείται παρουσία ηλεκτρολύτη, ο οποίος παρέχει ελεύθερα κινούμενα ιόντα μεταξύ των ηλεκτροδίων. Δίνοντας έναν ορισμό, ηλεκτρόλυση είναι το σύνολο των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα σε ένα τήγμα ή διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη, όταν εφαρμοστεί κατάλληλη διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής ονομάζεται άνοδος, ενώ το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής ονομάζεται κάθοδος. Η άνοδος έλκει τα ανιόντα, ενώ η κάθοδος τα κατιόντα. Έχει διαπιστωθεί ότι η χρησιμοποίηση συνεχούς ρεύματος (D.C.) για την ομαλή κίνηση των ηλεκτρονίων είναι εξαιρετικά αποτελεσματικότερη από τη χρησιμοποίηση εναλλασσόμενου ρεύματος (A.C.) (Patermarakis and Fountoukidis, 1990), οπότε απαιτείται η παρουσία μιας μονάδας τροφοδοσίας για τη μετατροπή του εναλλασσόμενου ρεύματος του δικτύου σε συνεχές. Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι, ενώ δρα ουσιαστικά όπως η χλωρίωση, αποφεύγεται η αγορά, αποθήκευση και ο χειρισμός επικίνδυνων υλικών, όπως το χλώριο, χάρη στην *in situ* παραγωγή του ελεύθερου χλωρίου (υποχλωριώδες οξύ, υποχλωριώδες ιόν) χωρίς να απαιτείται προσθήκη περαιτέρω ουσιών. Βέβαια, ένα σύστημα αποχλωρίωσης είναι αναγκαίο για την επεξεργασία του θαλασσίου έρματος πριν τον αφερματισμό ώστε να μειωθούν οι αρνητικές

συνέπειες που ενδέχεται να δημιουργηθούν από τα ανεπιθύμητα προϊόντα της ηλεκτροχλωρίωσης.

Έχει κοινώς αναγνωριστεί ότι τα διάφορα είδη του χλωρίου (Cl_2 , HOCl , OCl^-) παίζουν σημαντικό ρόλο στην αδρανοποίηση των μικροοργανισμών (Jeong et al., 2007). Επιπρόσθετα, αρκετοί ερευνητές έχουν επισημάνει το ρόλο των δραστικών μορφών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) στην αποδοτικότητα της απολύμανσης (Feng et al., 2004; Liang et al., 2005). Τέτοια είδη είναι το όζον (O_3), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και η ρίζα υδροξυλίου (OH^\bullet), τα οποία μπορεί να παραχθούν κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας. Οι δραστικές μορφές οξυγόνου βλάπτουν συστατικά του κυττάρου συμπεριλαμβανομένων των πρωτεϊνών, των λιπιδίων και του DNA.

Ο κύριος ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι το χλωριούχο νάτριο (NaCl) καθώς υπάρχει σε μεγάλη συγκέντρωση στο θαλασσινό νερό. Κατά μέσο όρο, το θαλασσινό νερό στους ωκεανούς έχει συγκέντρωση άλατος ίση με 35 g/L NaCl .

Ο πιο διαδεδομένος τύπος ηλεκτροδίου είναι κυλινδρικός με κυλινδρική άνοδο τιτανίου (Ti) ενώ πάνω στην επιφάνεια της ανόδου επικολλούνται στρώματα μεταλλικών οξειδίων του ρουθηνίου (Ru), ιριδίου (Ir), λευκόχρυσου (Pt) κ.ά.. Τα τελευταία χρόνια κατασκευάζονται ηλεκτρόδια με επικάλυψη συνθετικού διαμαντιού με προσθήκη Βορίου (Boron Doped Diamond, BDD), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν δείξει αρκετά πλεονεκτήματα στα πειράματα απολύμανσης λόγω του μεγάλου παραθύρου τάσης (wide potential window), της μεγάλης σταθερότητας διάβρωσης (corrosion stability), της αδρανούς επιφάνειας (inert surface) και της ισχυρής οξειδωτικής δυναμικότητας (strong oxidation capacity) (Li et al., 2010).

Μελετώντας την επίδραση του υλικού του ηλεκτροδίου στην ηλεκτροχημική διαδικασία της απολύμανσης, διαπιστώθηκε ότι όσον αφορά στην παραγωγή των δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS), η κατάταξη αποδοτικότητας ήταν $BDD \gg Ti/RuO_2 \approx Pt$, ενώ όσον αφορά στην παραγωγή ειδών χλωρίου η κατάταξη ήταν $Ti/IrO_2 > Ti/RuO_2 > BDD > Pt$ (Jeong et al., 2008).

Οι Nanayakkara et al. (2011) ανέφεραν ότι η πλήρης αδρανοποίηση βακτηρίων *E. coli*, συγκέντρωσης $10^4 - 10^6$ CFU/mL, σε τεχνητό θαλασσινό νερό μπορεί να επιτευχθεί σε 1 – 2,5 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας με πυκνότητα ρεύματος $12,5 A/m^2$ χρησιμοποιώντας άνοδο τιτανίου. Οι Lacasa et al. (2013) χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδιο BDD και ανέφεραν την πλήρη αδρανοποίηση βακτηρίων *E. coli* συγκέντρωσης $10^6 - 10^7$ CFU/mL σε περίπου 2 λεπτά. Η συγκέντρωση του τεχνητού θαλασσινού νερού ήταν 30 g/L NaCl και η πυκνότητα ρεύματος ίση με $127 A/m^2$. Το 2016 οι Chen et al. χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδιο PbO_2 σε γραφικό ύφασμα για την απενεργοποίηση των βακτηρίων *E. coli* και *E. faecalis* συγκέντρωσης 10^4 CFU/mL σε τεχνητό θαλασσινό νερό. Η πυκνότητα ρεύματος ήταν ίση με $253 A/m^2$. Χρόνος παραμονής 2 λεπτών ήταν ικανός για την απενεργοποίηση του 99,3 % των κυττάρων *E. coli*, ενώ απαιτούνταν 20 λεπτά για την αδρανοποίηση του 92,3 % των κυττάρων *E. faecalis*.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Μέσο – Οργανισμοί

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε συνθετικό θαλασσινό νερό. Το συνθετικό θαλασσινό νερό παράγονταν με απιονισμένο νερό και την προσθήκη μαγειρικού αλατιού εμπορίου, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει συγκέντρωση είτε 35 g/L NaCl ή 15 g/L NaCl.

3.1.1 Μικροβιολογικοί οργανισμοί ως δείκτες για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου

Κατά τη διαδικασία απολύμανσης του θαλασσινού νερού στην ηλεκτρολυτική μονάδα, ως μικροβιολογικοί δείκτες χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω :

- *Escherichia coli*
- *Enterococcus faecalis*
- *Vibrio parahaemolyticus*

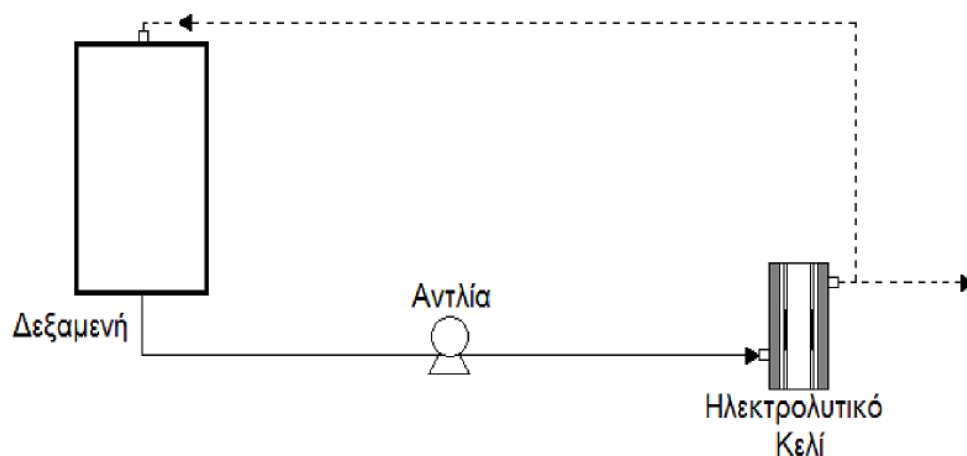
E.coli : Είναι ένα αρνητικό κατά Γκραμ, ραβδοειδούς σχήματος βακτήριο του γένους *Escherichia*. Ανήκει στην οικογένεια των *Εντεροβακτηριοειδών* (*Enterobacteriaceae*) και συνήθως βρίσκεται στο έντερο ομοιόθερμων οργανισμών, δηλαδή οργανισμών των οποίων η θερμοκρασία του σώματος δεν ακολουθεί εκείνη του περιβάλλοντός τους.

E. faecalis : Είναι ένα θετικό κατά Γκραμ βακτήριο του γένους *Enterococcus* που κατοικεί στο γαστρεντερικό σύστημα του ανθρώπου και άλλων θηλαστικών. Ανήκουν στην οικογένεια Enterococcaceae και έχουν την ικανότητα να επιβιώνουν σε ακραία περιβάλλοντα.

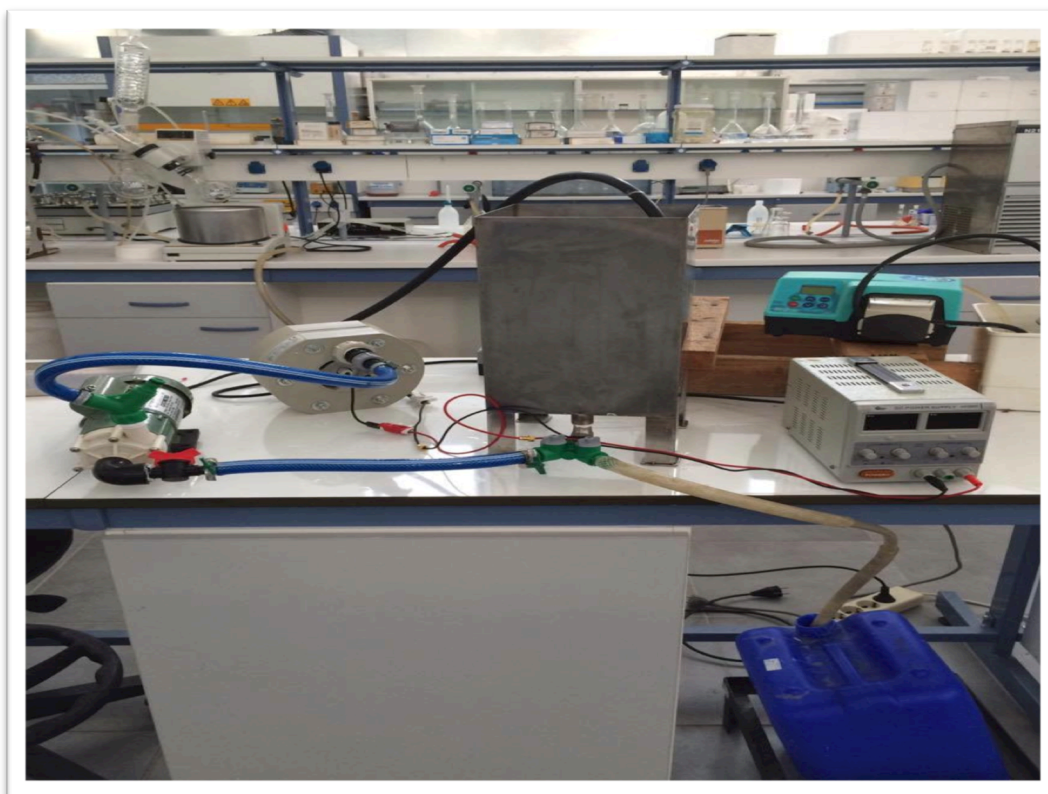
V. parahaemolyticus : Είναι ένα αρνητικό κατά Γκραμ βακτήριο του γένους *Vibrio*, το οποίο συναντάται τόσο σε αλμυρά όσο και σε υφάλμυρα νερά. Ανήκει στην οικογένεια *Vibrionaceae*.

3.2 Πειραματική Διάταξη

Η μονάδα επεξεργασίας (Εικόνα 11) αποτελούνταν από: τη δεξαμενή με το θαλασσινό νερό, το ηλεκτρολυτικό κελί, την τροφοδοτική μονάδα, την αντλία τροφοδοσίας, καθώς και το σύστημα σωληνώσεων και αποστράγγισης. Στο Σχήμα 1 φαίνεται το διάγραμμα ροής με τις δύο διαφορετικές λειτουργίες.



Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής του συστήματος με τις δύο διαφορετικές λειτουργίες, ανακυκλοφορίας και single pass.



Εικόνα 11: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής απολύμανσης

Δεξαμενή: Η δεξαμενή που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν ορθογωνικής διατομής από ανοξείδωτη λαμαρίνα, συνολικού όγκου 10 L.

Ηλεκτρολυτικό κελί: Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρολυτικό κελί DiaCell 100 της εταιρείας Adamant Technologies (Switzerland). Το υλικό της ανόδου και της καθόδου ήταν BDD (Boron Doped Diamond) πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (BDD/Si). Η επιφάνεια των ηλεκτροδίων ήταν 78 cm^2 , ενώ το κενό που υπήρχε ανάμεσά τους είχε μήκος 1 cm. Συνεπώς, ο διαθέσιμος όγκος για απολύμανση προκύπτει ίσος με 78 cm^3 ή αλλιώς 0,078 L. Αφού το κελί συνδεθεί υδραυλικά, μπορεί στη συνέχεια να συνδεθεί και ηλεκτρικά. Ο θετικός και ο αρνητικός πόλος

της ηλεκτρικής παροχής μπορούν να συνδεθούν και με τους δύο συνδετήρες του κελιού χωρίς ιδιαίτερη σειρά. Οι αντιστροφές της πολικότητας μπορούν να γίνουν ανά πάσα στιγμή χωρίς να απαιτείται να διακοπεί η υδραυλική ροή.

Τροφοδοτική μονάδα: Η μονάδα τροφοδοσίας επέτρεπε τη μετατροπή του εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) του δικτύου σε συνεχές ρεύμα (DC). Χρησιμοποιήθηκε το τροφοδοτικό DC Power Supply HY3005 της εταιρείας Amarad Hellas Electronic. Ακόμη, η μονάδα ήταν εξοπλισμένη με χειροκίνητο σύστημα αντιστροφής της πολικότητας.

Αντλία: Η αντλία που χρησιμοποιήθηκε ήταν φυγόκεντρη μέγιστης παροχής 68 L/min, το μοντέλο NS-70 της εταιρείας C-AO PUMP INDUSTRIAL CO., LTD.

3.3 Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία αποτελούνταν από δύο κατηγορίες πειραμάτων. Στη μια κατηγορία ανήκουν τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίς την προσθήκη μικροοργανισμών στο σύστημα, ενώ στην άλλη κατηγορία ανήκουν τα πειράματα που έγιναν με την προσθήκη των μικροοργανισμών. Πειράματα χωρίς την προσθήκη μικροοργανισμών έγιναν τόσο με ανακυκλοφορία, όσο και σε λειτουργία single pass. Όσον αφορά στα πειράματα με τους μικροοργανισμούς, αυτά πραγματοποιήθηκαν σε λειτουργία ανακυκλοφορίας. Εξετάστηκε κάθε είδος μικροοργανισμού μεμονωμένα καθώς και το μίγμα δύο ειδών εξ αυτών.

Σκοπός των πειραμάτων ήταν η μελέτη της χημικής συμπεριφοράς του ηλεκτρολυτικού συστήματος καθώς και της απολυμαντικής του απόδοσης, με βάση τους μικροοργανισμούς που επιλέχθηκαν.

3.3.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος

α) Παροχή του συστήματος (L/h): Στα πειράματα με ανακυκλοφορία η παροχή του συστήματος ήταν σταθερή και ίση με 540 L/h. Στα single pass πειράματα, επιλέχθηκε να δοκιμαστούν οι εξής τρεις παροχές: 132 L/h, 264 L/h και 540 L/h. Η μεταβολή στην παροχή επιτυγχάνονταν μέσω επέμβασης στο σύστημα σωληνώσεων και των βανών.

β) Ένταση ρεύματος (A): Η ένταση του ρεύματος πήρε τις τιμές του 1 A και των 5 A.

γ) Τάση ρεύματος (V): Η τάση του ρεύματος κυμαινόταν από 5,6 V έως 5,7 V για ένταση ρεύματος ίση με 1 A, ενώ όταν η ένταση του ρεύματος ήταν 5 A, η τάση κυμαινόταν από 10,5 V έως 14 V.

δ) Πυκνότητα ρεύματος (A/m^2): Η πυκνότητα του ρεύματος υπολογίζεται αν διαιρέσουμε την ένταση του ρεύματος (A) με την επιφάνεια ανόδου του ηλεκτροδίου. Κατά συνέπεια, η πυκνότητα του ρεύματος έπαιρνε τις τιμές 128,2 A/m^2 και 641 A/m^2 .

ε) Μέσο: Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με συνθετικό θαλασσινό νερό όπως έχει προαναφερθεί.

στ) Όγκος υγρού στη δεξαμενή (L): Στα πειράματα με ανακυκλοφορία ο όγκος του υγρού ήταν 4 L, ενώ στα πειράματα με single pass χρησιμοποιήθηκαν 18 L υγρού.

ζ) Αλατότητα (g/L): Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αλμυρού νερού με συγκέντρωση 35 g/L NaCl καθώς και πειράματα υφάλμυρου νερού με συγκέντρωση 15 g/L NaCl.

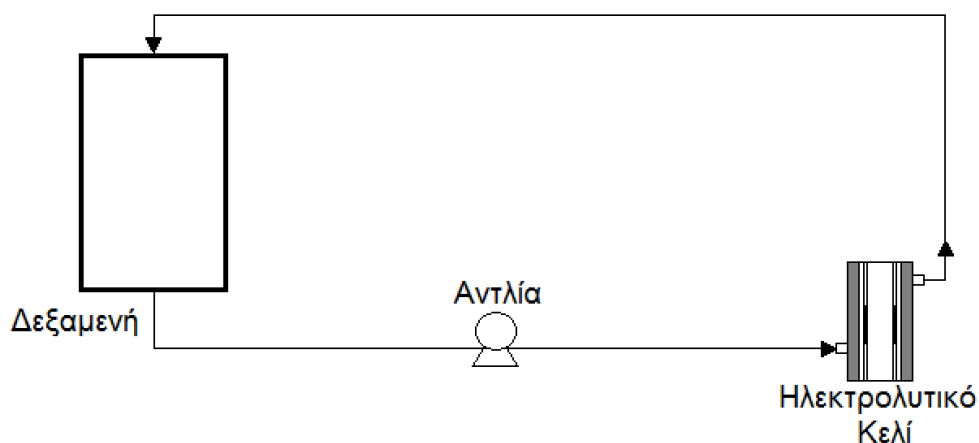
3.3.2 Πειράματα χωρίς μικροοργανισμούς

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν δύο είδη πειραμάτων. Τα πειράματα με ανακυκλοφορία καθώς και τα πειράματα single pass, δηλαδή χωρίς το υγρό μέσο να ανακυκλοφορεί στη δεξαμενή.

3.3.2.1 Πειράματα με ανακυκλοφορία

Στα πειράματα αυτά, παρασκευάζονταν 4 L συνθετικού θαλασσινού νερού και τοποθετούνταν στη δεξαμενή. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου η συγκέντρωση άλατος στο υγρό ήταν ίση με 35 g/L NaCl, δηλαδή αντιστοιχούσε σε αλμυρό νερό, καθώς και πειράματα όπου η συγκέντρωση αυτή ήταν ίση με 15 g/L NaCl, δηλαδή αντιστοιχούσε σε υφάλμυρο νερό. Πριν την έναρξη του πειράματος, εξετάζονταν η αγωγιμότητα του υγρού μέσου που παρασκευάστηκε, ώστε να διασφαλιστεί η πανομοιότυπη σύστασή του σε όλα τα πειράματα. Η ανακυκλοφορία του υγρού μέσου διαρκούσε 30 min, οπότε και σταματούσε η λειτουργία της αντλίας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για εντάσεις ρεύματος 1 A και 5 A, που ισοδυναμούν με πυκνότητες ρεύματος 128,2 A/m² και 641 A/m² αντίστοιχα. Τα δείγματα προς ανάλυση λαμβάνονταν από το εσωτερικό της δεξαμενής στους εξής χρόνους δειγματοληψίας: 0,5 min, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min. Τα δείγματα αυτά εξετάζονταν ως προς τη

συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου ακολουθώντας τη μεθοδολογία που αναλύεται στην παράγραφο 3.4.1 . Τέλος, πραγματοποιήθηκε ένα ακόμα πείραμα, για συγκέντρωση άλατος ίση με 35 g/L NaCl, με σκοπό να μελετηθεί η εξέλιξη του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας.

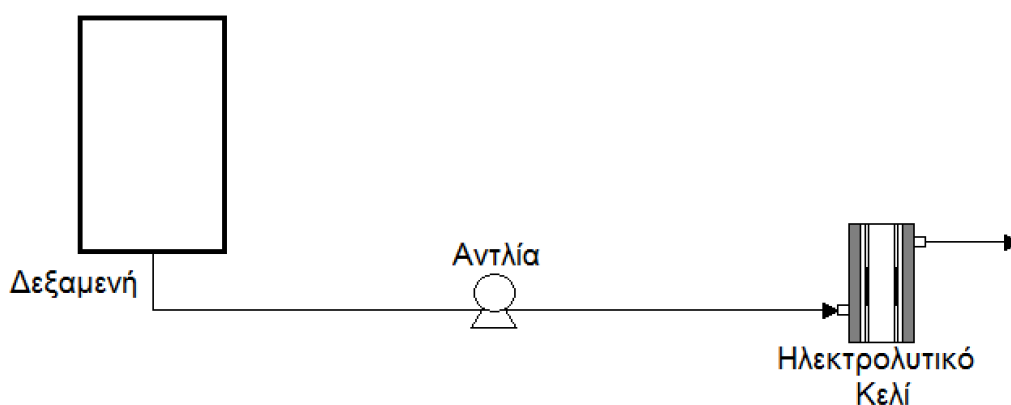


Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής του συστήματος σε λειτουργία ανακυκλοφορίας

3.3.2.2 Πειράματα Single Pass

Στα πειράματα αυτά, χρησιμοποιούνταν 18 L συνθετικού θαλασσινού νερού, συνεπώς η δεξαμενή αναπληρώνονταν με υγρό κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η συγκέντρωση του άλατος στο υγρό μέσο ήταν 35 g/L NaCl. Για τα πειράματα αυτά μεταβάλλονταν η παροχή του συστήματος, ήτοι ο χρόνος παραμονής του υγρού στο ηλεκτρολυτικό κελί, καθώς και η ένταση του ρεύματος. Ο χρόνος παραμονής ορίζεται ως το πηλίκο του διαθέσιμου για απολύμανση όγκου του ηλεκτρολυτικού κελιού προς την παροχή του συστήματος. Οι παροχές που επιλέχθηκαν ήταν ίσες με 132 L/h, 264 L/h και 540 L/h. Δεδομένου ότι ο όγκος του κελιού είναι ίσος με 0,078 L, οι χρόνοι παραμονής ισούνται με 2,13 s, 1,06 s και

0,52 s αντίστοιχα. Η ένταση του ρεύματος ρυθμίζονταν στο 1 A και στα 5 A που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2 αντίστοιχα. Τα δείγματα λαμβάνονταν από την εκροή του ηλεκτρολυτικού κελιού και στη συνέχεια εξετάζονταν ως προς τη συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου.



Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής του συστήματος σε λειτουργία single pass

3.3.3 Πειράματα με μικροοργανισμούς

Πραγματοποιήθηκαν δύο είδη πειραμάτων. Πειράματα που εξετάστηκε κάθε είδος μικροοργανισμού μεμονωμένα, καθώς και πείραμα που εξετάστηκε το μίγμα των μικροοργανισμών. Και στις δύο περιπτώσεις, τα πειράματα πραγματοποιούνταν σε λειτουργία ανακυκλοφορίας, όπου η συγκέντρωση άλατος στο υγρό μέσο ήταν 35 g/L NaCl και η ένταση του ρεύματος επιλέχθηκε ίση με 1 A που αντιστοιχεί σε $128,2 \text{ A/m}^2$. Σκοπός των πειραμάτων ήταν η μελέτη της απολυμαντικής απόδοσης του ηλεκτρολυτικού συστήματος για τα είδη των μικροοργανισμών που έχουν επιλεγεί.

3.3.3.1 Πειράματα με μεμονωμένο είδος μικροοργανισμών

Στα πειράματα αυτά τοποθετούνταν 3,6 L συνθετικού θαλασσινού νερού και 0,4 L αποστειρωμένου νερού με συγκέντρωση μικροοργανισμών ίση με 10^7 CFU/mL, ώστε ο συνολικός όγκος του υγρού μέσου στη δεξαμενή να είναι 4 L, με τελική συγκέντρωση μικροοργανισμών ίση με 10^6 CFU/mL. Το υγρό μέσο αναδεύονταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η δειγματοληψία γινόταν στους εξής χρόνους: 0 min, 0,5 min, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min και 15 min. Τα δείγματα (όγκου περίπου 70 mL) συλλέγονταν από το εσωτερικό της δεξαμενής με τη χρήση μιας σύριγγας των 100 mL και τοποθετούνταν σε αποστειρωμένα μπουκάλια των 250 mL, τα οποία περιείχαν 3 mL θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – STS) κανονικότητας 0,5 N, για την άμεση καταστροφή του ελεύθερου χλωρίου. Στη συνέχεια, τα μπουκάλια με τα δείγματα μεταφέρονταν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας για την περαιτέρω μικροβιολογική ανάλυσή τους, ως προς τη θνησιμότητα των μικροοργανισμών.

3.3.3.2 Πείραμα με το μίγμα των μικροοργανισμών

Το πείραμα αυτό έγινε σε δύο σκέλη, ώστε να μη μειωθεί ο όγκος του υγρού στη δεξαμενή λόγω των δειγματοληψιών μεγαλύτερου όγκου, σε σχέση με τους όγκους των δειγμάτων που συλλέγονταν όταν εξετάζονταν κάθε είδος μικροοργανισμού μεμονωμένα. Ο συνολικός όγκος του υγρού μέσα στη δεξαμενή ήταν 4 L, και αναδεύονταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Συγκεκριμένα, αποτελούνταν από 3,2 L συνθετικού θαλασσινού νερού, 0,4 L αποστειρωμένου νερού με συγκέντρωση 10^7 CFU/mL *E. coli* και 0,4 L αποστειρωμένου νερού με

συγκέντρωση 10^7 CFU/mL *E. faecalis*, ώστε η τελική συγκέντρωση του κάθε είδους να ισούται με 10^6 CFU/mL. Στο μίγμα των μικροοργανισμών δεν εξετάστηκε το βακτήριο *V. parahaemolyticus* λόγω πειραματικών δυσκολιών. Η δειγματοληψία γινόταν στους εξής χρόνους: 0 min, 0,5 min, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min και 15 min. Τα δείγματα (όγκου περίπου 120 mL) συλλέγονταν από το εσωτερικό της δεξαμενής με τη χρήση μιας σύριγγας των 100 mL και τοποθετούνταν σε αποστειρωμένα μπουκάλια των 250 mL, τα οποία περιείχαν 3 mL θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – STS) κανονικότητας 0,5 N, για την άμεση καταστροφή του ελεύθερου χλωρίου. Στη συνέχεια, τα μπουκάλια με τα δείγματα μεταφέρονταν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας για την περαιτέρω μικροβιολογική ανάλυσή τους, ως προς τη θνησιμότητα των μικροοργανισμών.

3.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

3.4.1 Προσδιορισμός υπολειμματικού χλωρίου

Η μέτρηση του υπολειμματικού χλωρίου βασιζόταν στη μέθοδο τιτλομέτρησης 4500-CL B Iodometric method των Standard methods, που περιλαμβάνει την εξής διαδικασία: Σε 10 mL δείγματος προστίθεται 1 gr KI (ιωδιούχο κάλιο) και το δείγμα αναδεύεται ελαφρά, το χρώμα του δείγματος γίνεται ελαφρώς κίτρινο και έπειτα προστίθενται 5 mL CH_3COOH (οξικό οξύ). Στη συνέχεια το δείγμα τιτλοδοτείται με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (θειοθειικό νάτριο) γνωστής συγκέντρωσης, μέχρι τον

αποχρωματισμό του δείγματος. Η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$\frac{mL_{\text{καταναλώθηκαν}} * N * 35,45}{mL_{\text{δείγματος}}}$$

Όπου:

- $mL_{\text{καταναλώθηκαν}}$: $V_{\text{αρχ.}} - V_{\text{τελ.}}$
- N : η κανονικότητα του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- $mL_{\text{δείγματος}}$: ο όγκος του δείγματος που απαιτείται για τη μέτρηση

3.4.2 Προσδιορισμός αρχικής ποσότητας μικροοργανισμών

Για να προσδιοριστεί η αρχική ποσότητα των βακτηρίων και να τοποθετηθούν στη δεξαμενή ακολουθούνταν η παρακάτω διαδικασία. Με τη χρήση ενός αποστειρωμένου κρίκου εμβολιασμού, λαμβάνονταν μια ποσότητα βακτηρίων από το τρυβλίο το οποίο περιείχε τους μικροοργανισμούς. Η ποσότητα αυτή τοποθετούνταν σε μια αποστειρωμένη κωνική φιάλη που περιείχε αποστειρωμένο νερό. Στη συνέχεια, γινόταν χρήση του φασματοφωτόμετρου UV mini 1240 της εταιρείας SHIMADZU, σε μήκος κύματος ίσο με 600 nm. Μετά από καλή ανάδευση του διαλύματος, και αφού είχε προηγηθεί μέτρηση της απορρόφησης του τυφλού διαλύματος (αποστειρωμένο νερό) στο φασματοφωτόμετρο, λαμβάνονταν μετρήσεις της απορρόφησης από το διάλυμα με τους μικροοργανισμούς, μέχρις ότου η ένδειξη της απορρόφησης να ισούται με 0,1. Η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στο διάλυμα, όταν η τιμή της απορρόφησης του φωτός είναι 0,1, είναι ίση με 10^8 CFU/mL (κλίμακα McFarland). Ακολούθως, λαμβάνονταν 40 mL από το διάλυμα με τη γνωστή πλέον συγκέντρωση μικροοργανισμών, και

τοποθετούνταν σε μια αποστειρωμένη κωνική φιάλη που περιείχε 360 mL αποστειρωμένου νερού. Έτσι, παρασκευάζονταν 400 mL διαλύματος με συγκέντρωση μικροοργανισμών ίση με 10^7 CFU/mL, τα οποία στη συνέχεια θα τοποθετούνταν στη δεξαμενή με το συνθετικό θαλασσινό νερό για την έναρξη της ηλεκτρολυτικής απολύμανσης. Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για όλα τα είδη των μικροοργανισμών.

3.4.3 Προσδιορισμός ποσότητας μικροοργανισμών μετά από την ηλεκτρολυτική διαδικασία

Τα υλικά και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαδικασία ήταν τα εξής: αποστειρωμένα τρυβλία 50 mm, φίλτρα διήθησης 47 mm-0,45 μ m (Membrane filtration ME 25/21 ST, Whatman), μεταλλική λαβίδα, επωαστικός θάλαμος, ογκομετρικοί κύλινδροι διήθησης των 250 mL (Whatman), καμινέτο, σύστημα διήθησης υπό κενό (Pall Gelman Laboratory), Hi Crome E. coli Agar της εταιρείας HIMEDIA, Slanetz and Bartley Medium της εταιρείας HIMEDIA και Nutrient Agar (ISO) της εταιρείας LAB M.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μικροοργανισμών ήταν η μέθοδος διήθησης μεμβρανών (Membrane filtration method). Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι οι πόροι του φίλτρου είναι μικρότεροι από το μέγεθος των κυττάρων που πρόκειται να διηθηθούν, με αποτέλεσμα αυτά να παραμένουν στην επιφάνεια της μεμβράνης του φίλτρου. Τα κύτταρα αυτά δύνανται να σχηματίσουν αποικίες όταν ο ηθμός εμποτιστεί με κατάλληλο θρεπτικό υλικό. Επιπλέον, είναι δυνατόν να αναπτυχθούν συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών με τη χρήση επιλεκτικού θρεπτικού υλικού.

Στην αρχή της διαδικασίας έπρεπε να εξασφαλιστεί η σωστή απολύμανση του χώρου εργασίας και γι' αυτό το λόγο αποστειρώνονταν η συσκευή διήθησης, η λαβίδα καθώς και οι ογκομετρικοί κύλινδροι διήθησης με τη χρήση του καμινέτου. Στη συνέχεια, διηθούνταν 50 mL από τα δείγματα, τα φίλτρα τοποθετούνταν προσεκτικά, με τη διηθημένη πλευρά στο επάνω μέρος, στα τρυβλία με το θρεπτικό υλικό, και αυτά με τη σειρά τους στον επωαστικό θάλαμο. Για τα δείγματα μέχρι και το τρίτο λεπτό, πραγματοποιούνταν κατάλληλες αραιώσεις ώστε να είναι εφικτή η καταμέτρηση των αποικιών. Κατά συνέπεια, διηθούνταν πρώτα τα αραιωμένα δείγματα και κλιμακωτά τα υπόλοιπα με την αυξανόμενη συγκέντρωση.

Καταμέτρηση *E. coli*

Το άγαρ που χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση των *E. coli* ήταν το Hi Crome *E. coli* Agar της εταιρείας HIMEDIA. Μετά τη διήθηση, τα φίλτρα τοποθετούνταν σε τρυβλία που περιείχαν το επιλεκτικό θρεπτικό υλικό. Τα τρυβλία στη συνέχεια τοποθετούνταν στον επωαστικό θάλαμο στους 37 ± 1 °C για περίπου 24 ώρες. Η καταμέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών πραγματοποιούνταν οπτικά.

Καταμέτρηση *E. faecalis*

Το άγαρ που χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση των *E. faecalis* ήταν το Slanetz and Bartley Medium της εταιρείας HIMEDIA. Μετά τη διήθηση, τα φίλτρα τοποθετούνταν σε τρυβλία που περιείχαν το επιλεκτικό θρεπτικό υλικό. Έπειτα, τα τρυβλία τοποθετούνταν στον επωαστικό θάλαμο στους 37 ± 1 °C για περίπου 48 ώρες. Η καταμέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών πραγματοποιούνταν οπτικά.

Καταμέτρηση *V. paraheamolyticus*

Το άγαρ που χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση των *V. paraheamolyticus* ήταν το Nutrient Agar (ISO) της εταιρείας LAB M. Μετά τη διήθηση, τα φίλτρα τοποθετούνταν σε τρυβλία που περιείχαν το θρεπτικό αυτό υλικό. Έπειτα, τα τρυβλία τοποθετούνταν στον επωαστικό θάλαμο στους 37 ± 1 °C για περίπου 24 ώρες. Η καταμέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών πραγματοποιούνταν οπτικά.

3.4.4 Προσδιορισμός pH

Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο με ηλεκτρόδια υάλου της εταιρείας Crison, και συγκεκριμένα το μοντέλο Micro pH 2002. Πριν την πραγματοποίηση των μετρήσεων, έγινε βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση δύο ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH=4 και pH=7.

3.4.5 Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε με το μοντέλο Micro CM 2202 της εταιρείας Crison.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

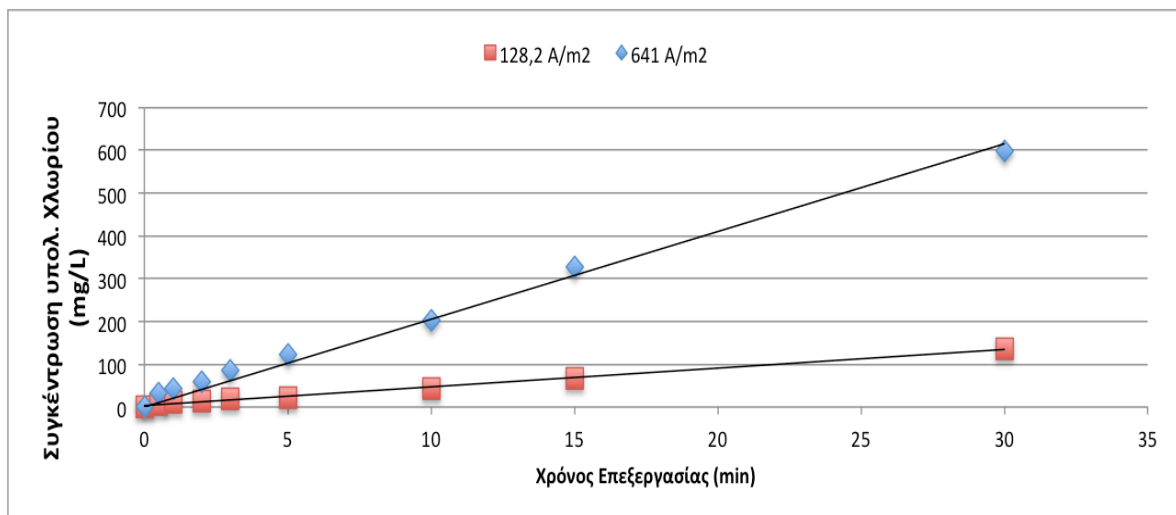
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών. Στο πρώτο μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την παραγωγή του υπολειμματικού χλωρίου χωρίς τους μικροοργανισμούς. Στο δεύτερο μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα της ηλεκτρολυτικής απολύμανσης με τους μικροβιολογικούς οργανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

4.1 Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για να εξεταστεί η παραγωγή του υπολειμματικού χλωρίου χωρίς τους μικροοργανισμούς ήταν σε λειτουργία ανακυκλοφορίας καθώς και σε λειτουργία single pass. Ακόμη, μελετήθηκε το ισοζύγιο μάζας του υπολειμματικού χλωρίου στη δεξαμενή και στο ηλεκτρολυτικό κελί. Τέλος, εξετάστηκε η εξέλιξη του pH κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία.

4.1.1 Πειράματα με ανακυκλοφορία

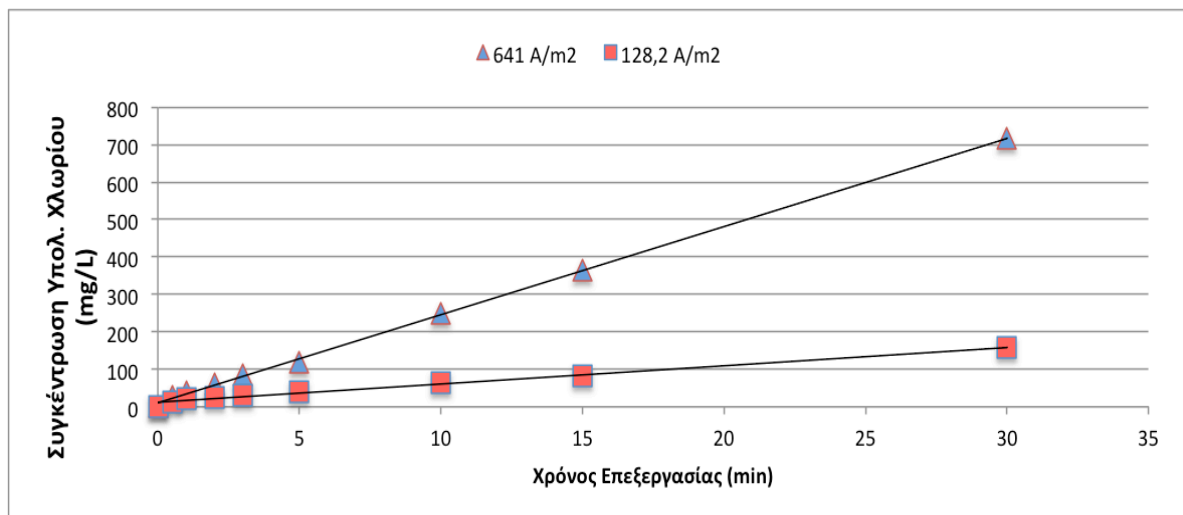
Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η παραγωγή του υπολειμματικού χλωρίου για τις εντάσεις ρεύματος 1 A και 5 A που ισοδυναμούν με πυκνότητα ρεύματος ίση με $128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2 αντίστοιχα. Η συγκέντρωση άλατος είναι ίση με 15 g/L NaCl και άρα προσομοιάζει το υφάλμυρο νερό.



Σχήμα 4: Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2) και υφάλμυρο νερό.

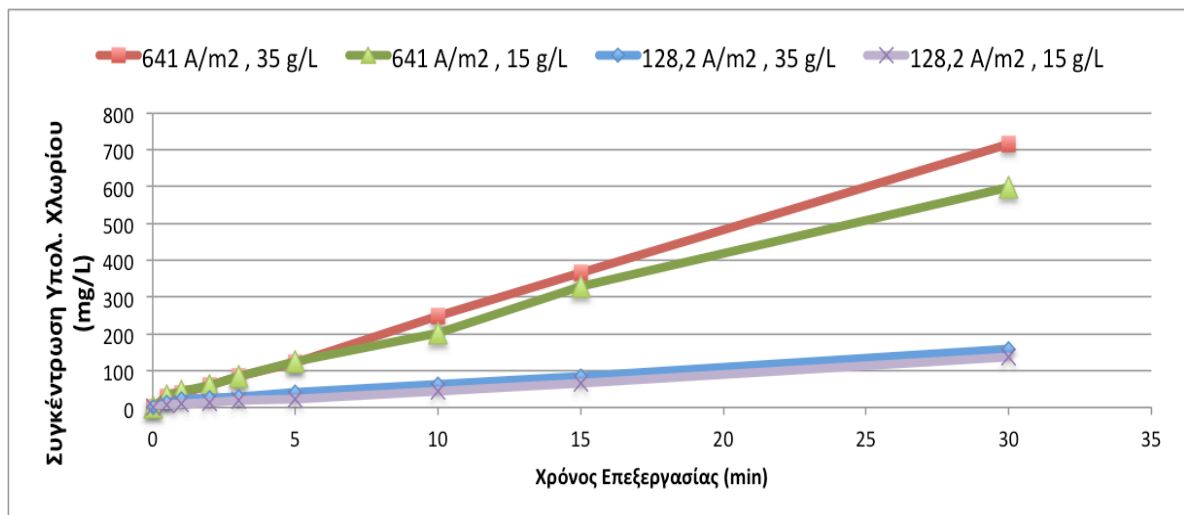
Για πυκνότητα ρεύματος ίση με $128,2 \text{ A/m}^2$ οι συγκεντρώσεις του υπολειμματικού χλωρίου κυμαίνονται από 7 mg/L έως 137 mg/L , ενώ όταν αυξήθηκε η πυκνότητα του ρεύματος, παρατηρήθηκε και αύξηση των συγκεντρώσεων. Έτσι, για πυκνότητα ρεύματος ίση με 641 A/m^2 , οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 32 mg/L έως 598 mg/L .

Στο σχήμα 5 παρουσιάζεται η παραγωγή του υπολειμματικού χλωρίου για τις ίδιες πυκνότητες ρεύματος, αλλά για συγκέντρωση άλατος στο νερό ίση με 35 g/L NaCl , δηλαδή το υγρό μέσο προσομοιάζει το αλμυρό νερό. Αυτή η συγκέντρωση άλατος αντιπροσωπεύει ιδανικότερα την αλατότητα του υδάτινου έρματος που εντοπίζεται στις δεξαμενές των πλοίων.



Σχήμα 5: Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2) και αλμυρό νερό.

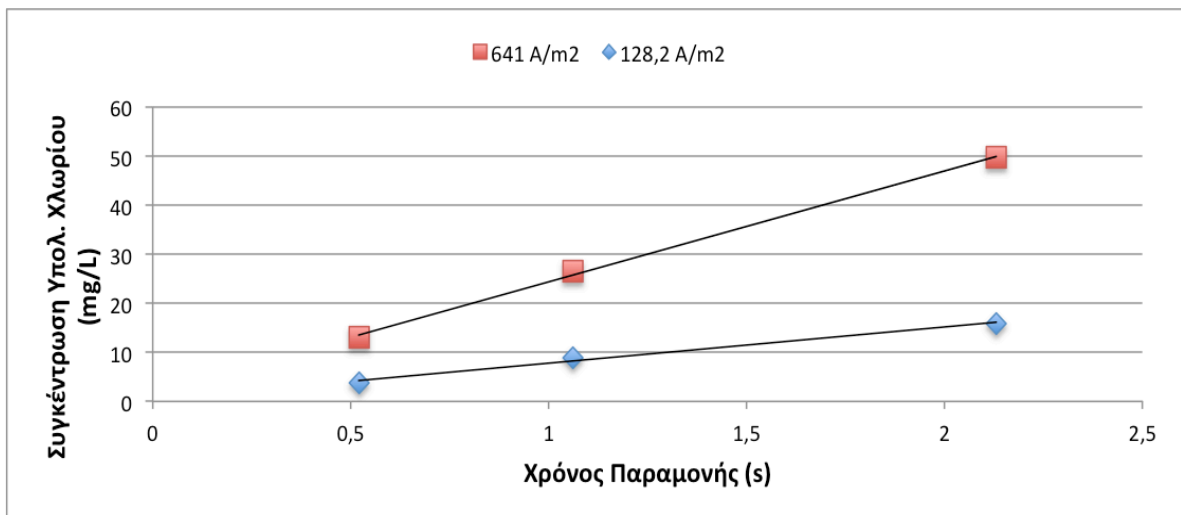
Για πυκνότητα ρεύματος ίση με $128,2 \text{ A/m}^2$ οι συγκεντρώσεις του υπολειμματικού χλωρίου κυμαίνονται από 14 mg/L έως 158 mg/L . Με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στα 641 A/m^2 , παρατηρείται και πάλι αύξηση των συγκεντρώσεων, όπου πλέον κυμαίνονται από 28 mg/L έως 716 mg/L . Συγκρίνοντας τα δύο αυτά σχήματα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση άλατος στο υγρό μέσο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων του υπολειμματικού χλωρίου. Η αύξηση των συγκεντρώσεων με την αύξηση της αλατότητας για ίδιες πυκνότητες ρεύματος φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 6, όπου παρουσιάζεται ο συνδυασμός των δύο παραπάνω σχημάτων.



Σχήμα 6: Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2) και δύο αλατότητες (15 g/L NaCl και 35 g/L NaCl).

4.1.2 Πειράματα σε λειτουργία Single pass

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2) όπως και στη λειτουργία ανακυκλοφορίας. Δοκιμάστηκαν τρεις διαφορετικές παροχές του συστήματος, 540 L/h , 264 L/h και 132 L/h που ισοδυναμούν με χρόνους παραμονής στο ηλεκτρολυτικό κελί ίσους με $0,52 \text{ s}$, $1,06 \text{ s}$ και $2,13 \text{ s}$ αντίστοιχα. Η συγκέντρωση άλατος στο υγρό μέσο ήταν ίση με 35 g/L NaCl .



Σχήμα 7: Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο ηλεκτρολυτικό κελί για δύο πυκνότητες ρεύματος ($128,2 \text{ A/m}^2$ και 641 A/m^2).

Για χρόνο παραμονής $0,52 \text{ s}$, οι συγκεντρώσεις είχαν τις τιμές $3,8 \text{ mg/L}$ για τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος και $12,9 \text{ mg/L}$ για τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7, η μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος αντιστοιχεί και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπολειμματικού χλωρίου. Επίσης, με την αύξηση του χρόνου παραμονής, οι συγκεντρώσεις παρουσίαζαν υψηλότερες τιμές. Έτσι, για χρόνο παραμονής στο ηλεκτρολυτικό κελί ίσο με $2,13 \text{ s}$, οι συγκεντρώσεις ήταν $15,9 \text{ mg/L}$ και $49,6 \text{ mg/L}$ για τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος αντίστοιχα.

4.1.3 Ισοζύγιο μάζας υπολειμματικού χλωρίου

Το ισοζύγιο μάζας για το υπολειμματικό χλώριο στη δεξαμενή, υποθέτοντας συνθήκες πλήρους ανάμιξης, είναι:

$$Q \cdot C_e - Q \cdot C_t = \frac{dC_t}{dt} \cdot V_t \quad [1]$$

όπου Q είναι η παροχή, C_e είναι η συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου στην εκροή του κελιού, C_t είναι η συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου στη δεξαμενή και V_t είναι ο όγκος της δεξαμενής.

Το ισοζύγιο μάζας για το υπολειμματικό χλώριο στο ηλεκτρόδιο είναι:

$$Q \cdot C_e - Q \cdot C_t = r_e \cdot V_e \quad [2]$$

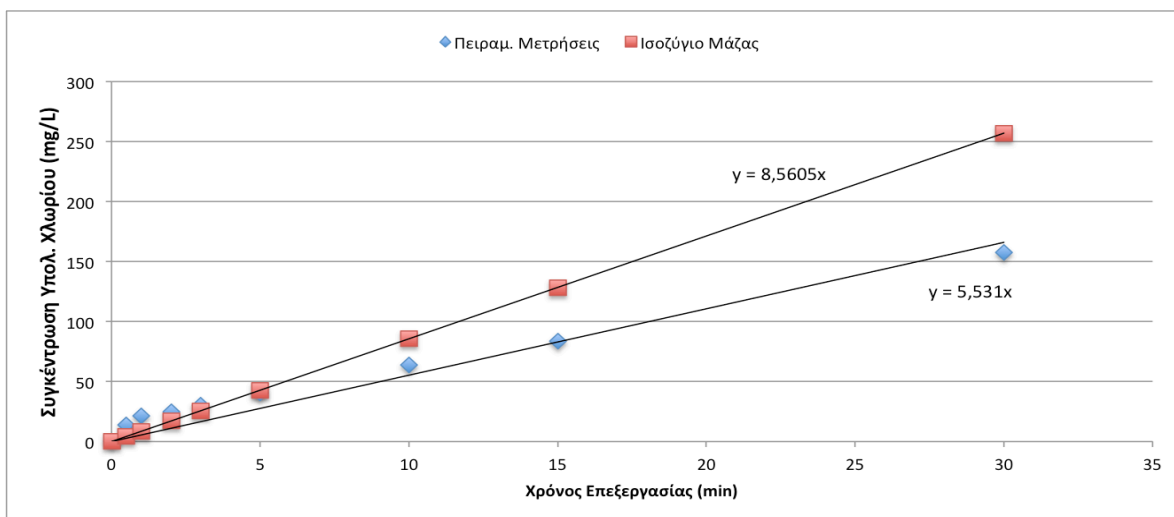
όπου V_e είναι ο όγκος του ηλεκτρολυτικού κελιού και r_e είναι ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου στο ηλεκτρολυτικό κελί, και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$r_e = \frac{\text{Συγκέντρωση χλωρίου στην εκροή } (\frac{mg}{L})}{\text{χρόνος παραμονής στο κελί (min)}}$$

Ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος και την αλατότητα - αγωγιμότητα (Lacasa et al., 2013). Συνδυάζοντας τις εξισώσεις [1], [2] και ολοκληρώνοντας προκύπτει ότι:

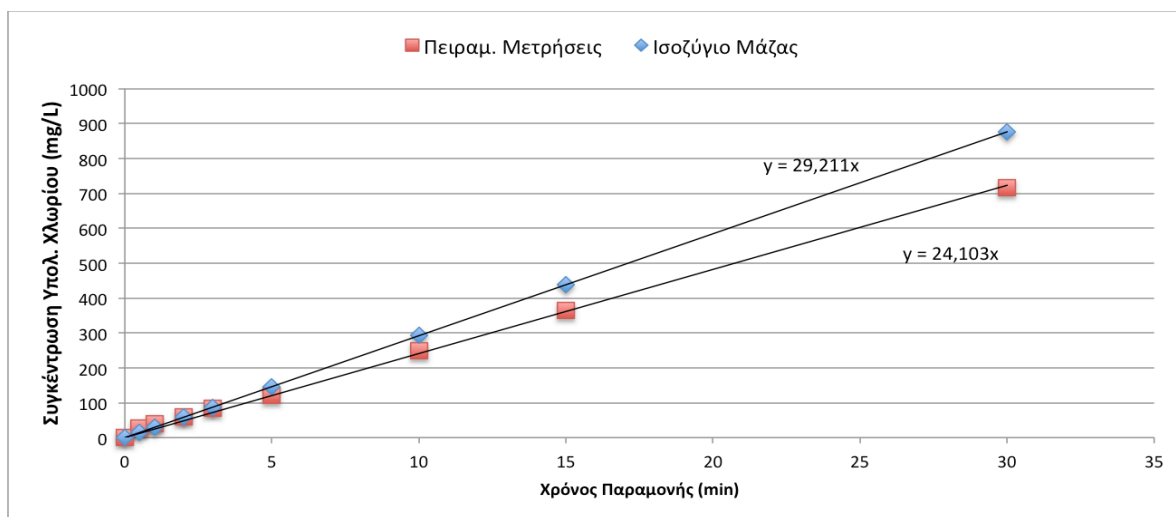
$$C_t = \left(\frac{V_e}{V_t} * r_e \right) * t = S * t \quad [3]$$

Συνεπώς, η κλίση των ευθειών στα διαγράμματα συγκέντρωσης – χρόνου δίνουν τον όρο S. Σκοπός του ισοζυγίου είναι να συγκριθούν οι πειραματικές τιμές του S από τα πειράματα με ανακυκλοφορία, με τις θεωρητικές τιμές του S που προκύπτουν από το ισοζύγιο μάζας, έχοντας δεδομένους τους όγκους V_e, V_t και το ρυθμό παραγωγής χλωρίου που εκτιμάται από τα πειράματα single pass.



Σχήμα 8: Σύγκριση θεωρητικής και πειραματικής παραγωγής Cl_2 για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και αλατότητα 35 g/L NaCl .

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 8, η πραγματική τιμή του όρου S βασισμένη στα πειράματα με ανακυκλοφορία είναι $5,531 \text{ mg/(L} \cdot \text{min)}$, ενώ η θεωρητική τιμή από το ισοζύγιο μάζας είναι ίση με $8,5605 \text{ mg/(L} \cdot \text{min)}$.



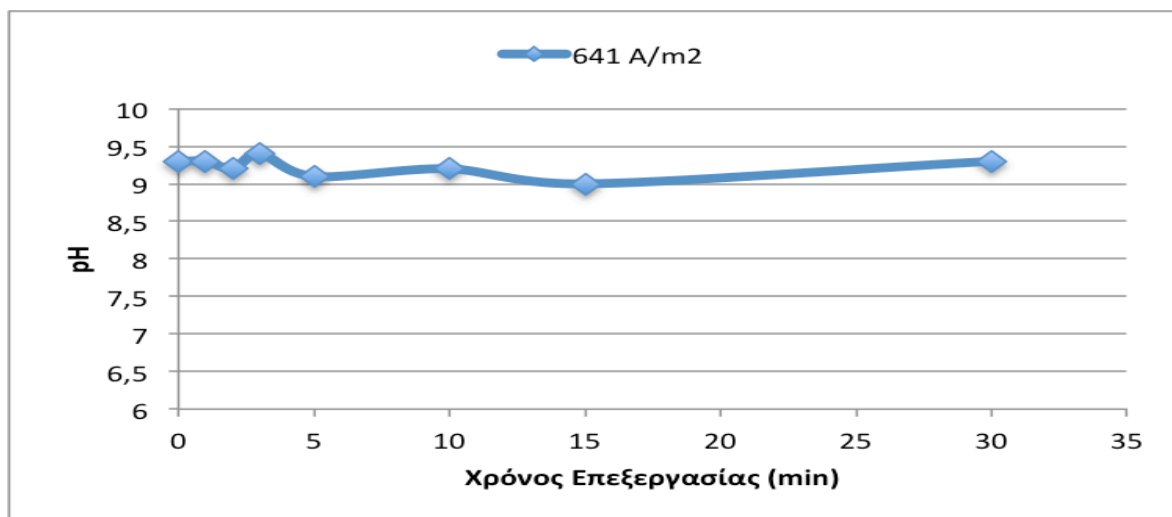
Σχήμα 9: Σύγκριση θεωρητικής και πειραματικής παραγωγής Cl_2 για πυκνότητα ρεύματος 641 A/m^2 και αλατότητα 35 g/L NaCl .

Στο Σχήμα 9 παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο. Η πραγματική τιμή του όρου S είναι $24,103 \text{ mg/(L} \cdot \text{min)}$, ενώ η θεωρητική τιμή που βασίζεται στο ρυθμό παραγωγής

χλωρίου από τα πειράματα single pass είναι 29,211 mg/(L*min). Συμπερασματικά, οι θεωρητικές τιμές των όρων S είναι μεγαλύτερες από τις πειραματικές και στις δύο περιπτώσεις. Το γεγονός αυτό πιθανά οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτον, σε λειτουργία ανακυκλοφορίας, ένα μέρος του υπολειμματικού χλωρίου στη μορφή των υποχλωριωδών ιόντων ανάγεται σε ιόντα χλωρίου στην κάθοδο και δεύτερον, η συγκέντρωση άλατος (NaCl) συνεχώς μειώνεται εν αντιθέσει με τα πειράματα σε λειτουργία single pass (Lacasa et al.,2013).

4.1.4 Εξέλιξη του pH κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία

Για να παρατηρηθεί η εξέλιξη του pH πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με ανακυκλοφορία για χρόνο ίσο με 30 min, όπου η συγκέντρωση του άλατος στο υγρό μέσο ήταν 35 g/L NaCl. Η πυκνότητα του ρεύματος ήταν ίση με 641 A/m².



Σχήμα 10: Εξέλιξη του pH σε συνάρτηση του χρόνου επεξεργασίας σε λειτουργία ανακυκλοφορίας για πυκνότητα ρεύματος 641 A/m² και αλμυρό νερό.

Από το Σχήμα 10, παρατηρείται ότι το pH παραμένει σχετικά σταθερό κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας. Συνεπώς, ο ρυθμός με τον οποίο οι

διάφορες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα παράγουν κατιόντα υδρογόνου είναι ίσος με το ρυθμό παραγωγής ανιόντων υδροξυλίου. Οι Gusmao et al. (2010) παρατήρησαν ότι καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων ηλεκτρολυτικής απολύμανσης νερού μολυσμένο με βακτήρια *E. coli*, το pH κυμαίνονταν συνεχώς γύρω από μια τιμή και πρακτικά δεν μεταβάλλονταν. Άρα το αποτέλεσμα συμφωνεί με τη συγκεκριμένη βιβλιογραφία.

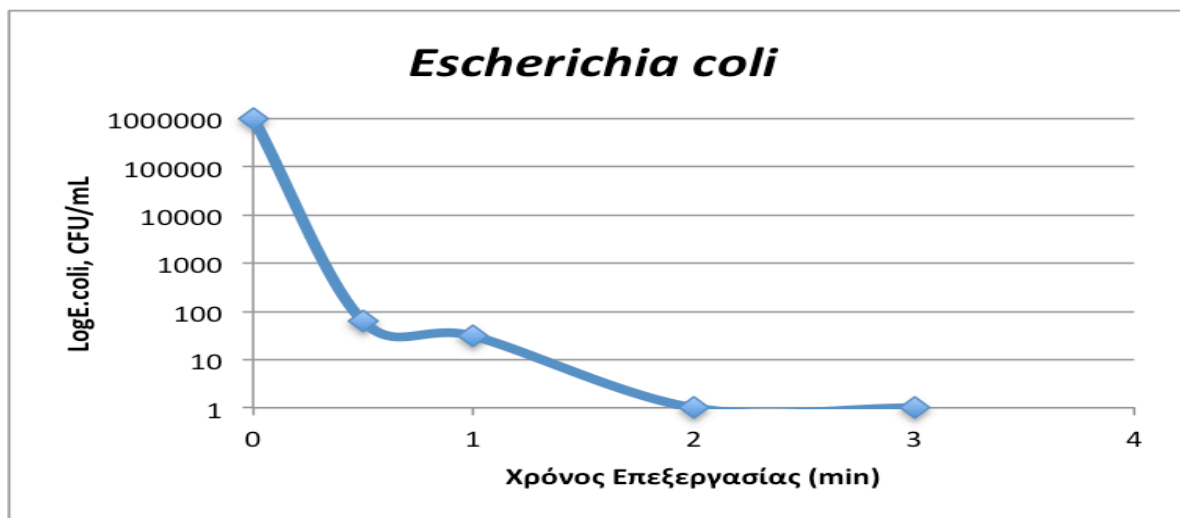
4.2 Πειράματα με μικροβιολογικούς οργανισμούς

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με την προσθήκη μικροοργανισμών ήταν σε λειτουργία ανακυκλοφορίας. Η πυκνότητα ρεύματος ήταν ίση με $128,2 \text{ A/m}^2$, ενώ η συγκέντρωση άλατος στο υγρό μέσο ήταν 35 g/L NaCl . Χρησιμοποιήθηκαν θετικά και αρνητικά κατά Γκραμ βακτήρια, ώστε να εξεταστεί η απόδοση της μεθόδου και στις δύο αυτές κατηγορίες βακτηρίων.

4.2.1 Μεμονωμένοι μικροοργανισμοί

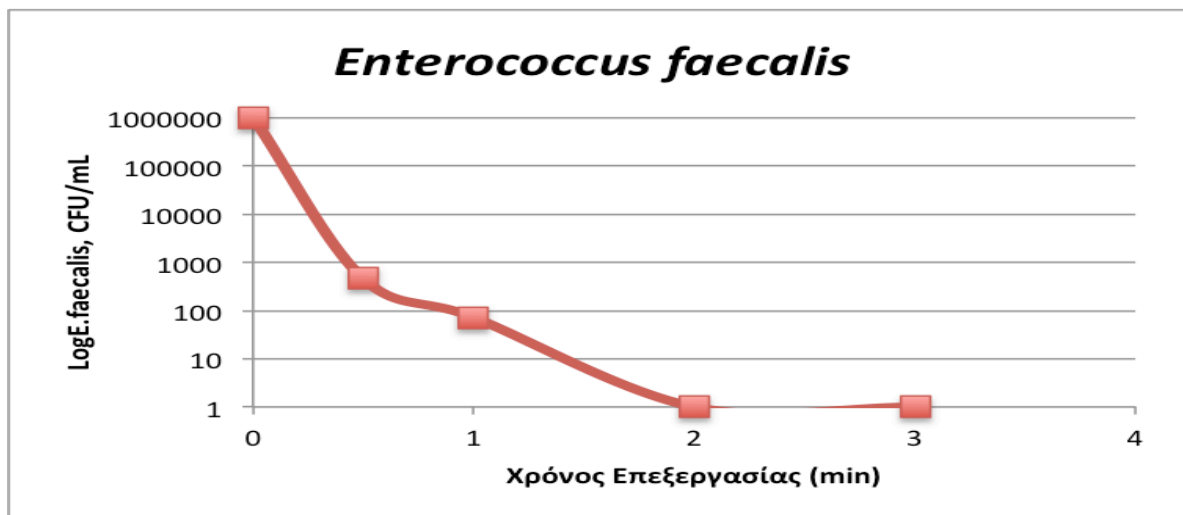
Αρχικά μελετήθηκε η αδρανοποίηση των βακτηρίων *E. coli*. Από το σχήμα 11 φαίνεται ότι μόλις σε $0,5 \text{ min}$, η συγκέντρωση των μικροοργανισμών έχει μειωθεί κατά $99,99 \%$. Στο δεύτερο κίονας λεπτό ο πληθυσμός των μικροοργανισμών έχει εξοντωθεί ολοκληρωτικά, γεγονός που καταδεικνύει την εξαιρετική αποδοτικότητα του ηλεκτρολυτικού συστήματος. Ο κανονισμός του IMO (International Maritime Organization) για την απόρριψη του υδάτινου έρματος επιβάλλει η συγκέντρωση των βακτηρίων *E. coli* να είναι μικρότερη από $250 \text{ CFU ανά } 100 \text{ mL}$.

(Regulation D-2). Συνεπώς, περίπου 2 λεπτά επεξεργασίας αρκούν ώστε να ικανοποιηθεί η παραπάνω απαίτηση.



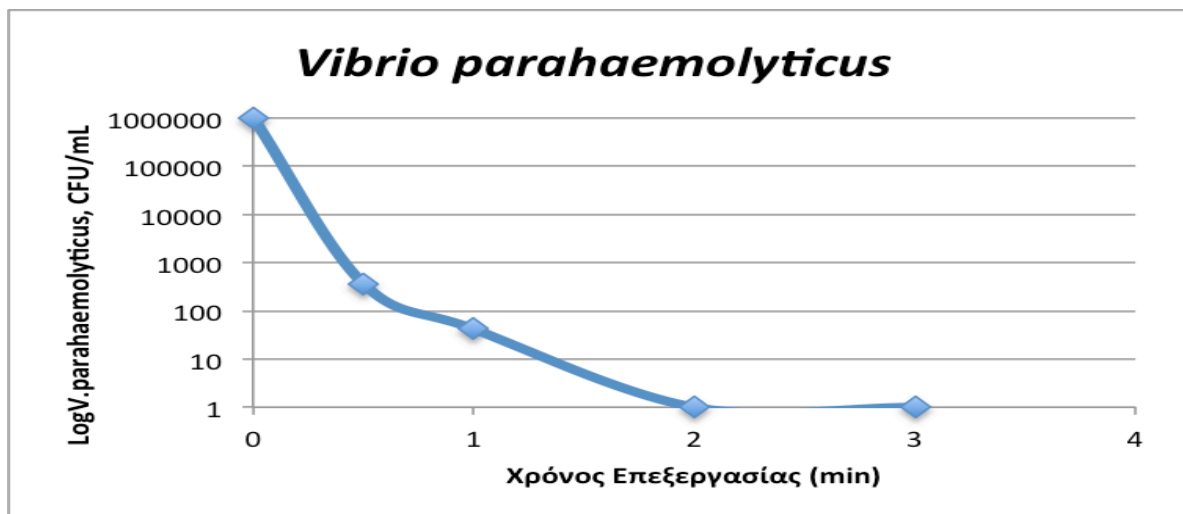
Σχήμα 11: Αδρανοποίηση των *E. coli* σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για πυκνότητα ρεύματος 128,2 A/m² και αλμυρό νερό.

Στο σχήμα 12 παρουσιάζεται το διάγραμμα για τα βακτήρια *E. faecalis*. Σε χρόνο ίσο με 0,5 min, επιτυγχάνεται 99,95 % αδρανοποίηση των μικροοργανισμών ενώ, όπως και προηγουμένως, στα δύο πρώτα λεπτά η συγκέντρωση των βακτηρίων στο υγρό μέσο έχει μηδενιστεί. Για αυτό το είδος βακτηρίου, ο κανονισμός του IMO για την απόρριψη του υδάτινου έρματος απαιτεί συγκέντρωση μικρότερη από 100 CFU ανά 100 mL. Η τιμή αυτή ικανοποιείται σε 2 μόλις λεπτά επεξεργασίας, όπως φαίνεται και στο σχήμα 12.



Σχήμα 12: Αδρανοποίηση των *E. faecalis* σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και αλμυρό νερό.

Τέλος, κατά την εξέταση των βακτηρίων *V. parahaemolyticus*, προέκυψε το διάγραμμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 12.



Σχήμα 13: Αδρανοποίηση των *V. parahaemolyticus* σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και αλμυρό νερό.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου για αυτό το είδος βακτηρίου είναι παρόμοια με τα δύο άλλα είδη. Σε χρόνο ίσο με 0,5 min, το ποσοστό της αδρανοποίησης των μικροοργανισμών ισούται με 99,96 %. Σε αντιστοιχία με τα υπόλοιπα πειράματα, η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στο υγρό μέσο μηδενίζεται στο χρόνο των 2

min. Για τα βακτήρια που ανήκουν σε αυτό το γένος, ο κανονισμός του IMO για την απόρριψη του υδάτινου έρματος απαιτεί συγκέντρωση μικρότερη από 1 CFU ανά 100 mL.

Συνεπώς, όσον αφορά στο συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό σύστημα, η ανθεκτικότητα των τριών ειδών βακτηρίων που εξετάστηκαν έναντι της αδρανοποίησής τους είναι παρόμοια.

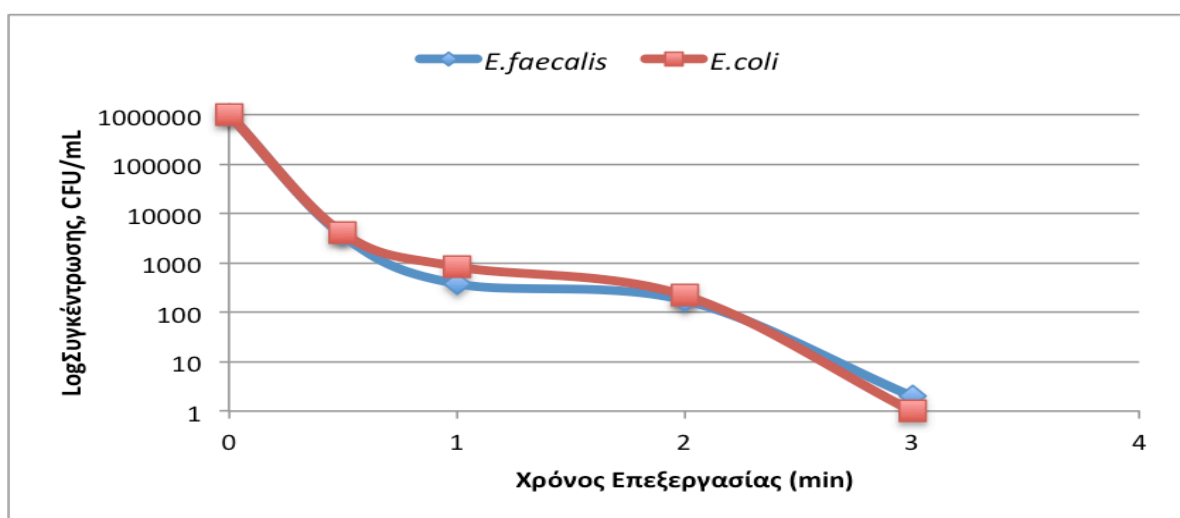
Η κινητική της απολύμανσης και οι συντελεστές των ρυθμών απενεργοποίησης των μικροοργανισμών δεν είχαν ρεαλιστικές τιμές. Η απολύμανση με το σύστημα αυτό ήταν τόσο ταχεία και ραγδαία μέχρι το χρόνο του μισού λεπτού, όπου παρατηρούνταν μείωση των συγκεντρώσεων κατά 4 log, που οι τιμές των συντελεστών των ρυθμών απενεργοποίησης δεν είναι αντιπροσωπευτικές. Για να υπάρξουν πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα για τους συντελεστές των ρυθμών απενεργοποίησης απαιτείται μια πιο σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεων των μικροοργανισμών ή να υπήρχαν περισσότερα δεδομένα μέχρι το χρόνο του μισού λεπτού, κάτι το οποίο όμως ήταν αδύνατο από τεχνικής και πειραματικής άποψης.

Ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής απολύμανσης είναι αρκετά πολύπλοκος και το τελικό αποτέλεσμα αποτελεί συνέπεια αρκετών δραστικών διαδικασιών (Patermarakis and Fountoukidis, 1990). Τέτοιες διαδικασίες είναι οι χημικές αντιδράσεις με είδη χλωρίου, καθώς και με δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), όπως οι ρίζες υδροξυλίου, το όζον και το υπεροξειδίο του υδρογόνου (Chen et al., 2016). Επίσης, η ηλεκτρορόφηση των αρνητικά φορτισμένων κυττάρων στην επιφάνεια της ανόδου ακολουθούμενη από άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να αδρανοποιήσει μικροοργανισμούς (Deborde και von Gunten, 2008). Ακόμη, έχει προταθεί ότι το ηλεκτρικό ρεύμα από τα ηλεκτρόδια θανατώνει τους μικροοργανισμούς με κυτταρική λύση λόγω της

ηλεκτροδιάτρησης της κυτταρικής μεμβράνης (Tolentino-Bisneto and Bidoia, 2003).

4.2.2 Μίγμα μικροβιολογικών οργανισμών

Εξετάστηκε ο συνδυασμός των βακτηρίων *E. coli* και *E. faecalis*. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 14, σε χρόνο ίσο με 0,5 min έχει επιτευχθεί 99,64 % αδρανοποίηση των βακτηρίων *E. faecalis* και 99,6 % αδρανοποίηση των βακτηρίων *E. coli*. Επίσης, σε χρόνο ίσο με 3 min, η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στο υγρό μέσο έχει ουσιαστικά μηδενιστεί και για τα δύο είδη βακτηρίων. Παρόλο που η ποσότητα των μικροοργανισμών έχει διπλασιαστεί σε σχέση με τα πειράματα με τα μεμονωμένα είδη, παρατηρείται ότι το σύστημα παραμένει εξαιρετικά αποδοτικό, καθώς σε 3 min αυτή τη φορά, αδρανοποιεί το σύνολο των βακτηρίων. Ο κανονισμός του IMO (Regulation D-2) για την απόρριψη του υδάτινου έρματος ικανοποιείται σε χρόνο ίσο με 3 min, τόσο για το είδος του *E. coli*, όσο και για το είδος του *E. faecalis*.



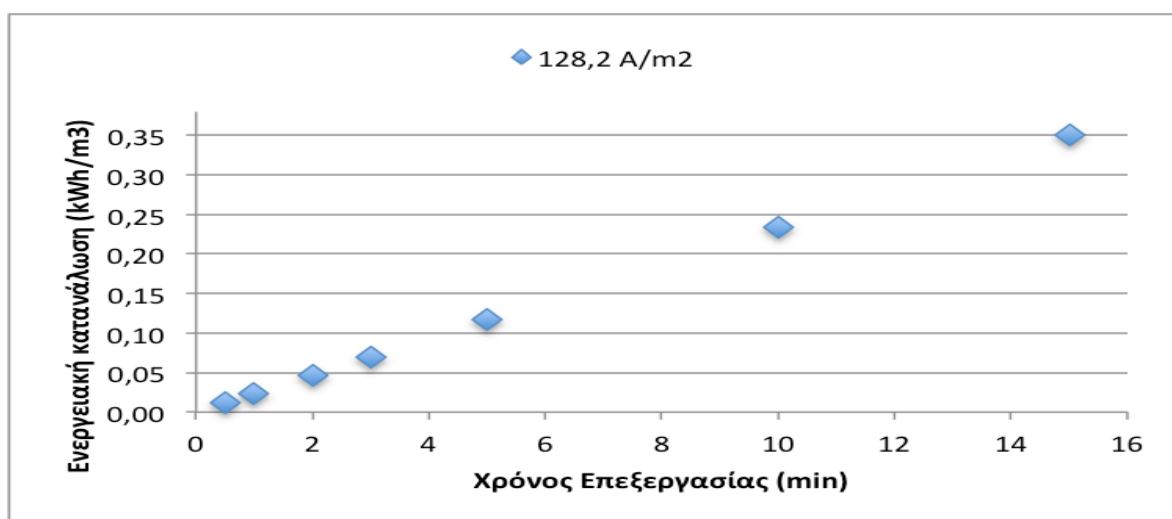
Σχήμα 14: Αδρανοποίηση του μίγματος των μικροοργανισμών σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για πυκνότητα ρεύματος 128,2 A/m² και αλμυρό νερό.

4.2.3 Ενεργειακή κατανάλωση ηλεκτρολυτικού συστήματος

Υπολογίστηκε η ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος για τα πειράματα με τους μικροοργανισμούς. Χρησιμοποιήθηκε η εξής σχέση:

$$E = \frac{P \cdot t}{V}$$

όπου P είναι η ισχύς, δηλαδή το γινόμενο της έντασης του ρεύματος (A) επί την τάση του ρεύματος (V), t είναι ο χρόνος λειτουργίας του συστήματος (h) και V είναι ο όγκος του υγρού που επεξεργάστηκε (m^3).



Σχήμα 15: Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος (kWh/m^3) σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας για πυκνότητα ρεύματος $128,2 A/m^2$ και ανακυκλοφορία.

Η πλήρης αδρανοποίηση των μικροοργανισμών στα πειράματα με ένα είδος βακτηρίων, όπως σημειώθηκε στην παράγραφο 4.2.1, επιτυγχάνεται σε χρόνο ίσο με 2 min. Για το μίγμα των μικροοργανισμών ο χρόνος αυτός ισούται με 3 min. Συνεπώς, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 15, η ηλεκτρολυτική απολύμανση των βακτηρίων απαιτεί $0,047 kWh/m^3$ και $0,070 kWh/m^3$ αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές της ενεργειακής κατανάλωσης είναι μικρότερες κατά μια τάξη μεγέθους από τις τιμές

που υπολογίστηκαν κατά την αδρανοποίηση βακτηρίων *E. coli* σε ηλεκτρολύτη Na_2SO_4 με χρήση ανόδου BDD (Li et al.,2010), γεγονός που πιθανά οφείλεται στην αποτελεσματικότερη ή καλύτερα ταχύτερη απολύμανση λόγω του παραγόμενου χλωρίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη διεξαγωγή των πειραμάτων προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα που αφορούν στη λειτουργία του ηλεκτρολυτικού συστήματος και στην απόδοση της απολύμανσης του τεχνητού θαλασσίου έρματος:

- Η παραγωγή του χλωρίου εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτροδίου, τον χρόνο επεξεργασίας και τη συγκέντρωση του άλατος (NaCl) στο υγρό μέσο. Αυξάνοντας τις τιμές της πυκνότητας του ρεύματος, του χρόνου επεξεργασίας και της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου αυξάνονται και οι τιμές των συγκεντρώσεων του υπολειμματικού χλωρίου.
- Από τα πειράματα σε λειτουργία single pass, προκύπτει το συμπέρασμα ότι με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος και τη μείωση της παροχής του συστήματος, αυξάνονται και οι τιμές των συγκεντρώσεων του υπολειμματικού χλωρίου.
- Το pH παραμένει ουσιαστικά σταθερό καθ'όλη τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας που ήταν ίση με 30 min. Συνεπώς, ο ρυθμός με τον οποίο οι διάφορες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα παράγουν κατίοντα υδρογόνου είναι ίσος με το ρυθμό παραγωγής ανιόντων υδροξυλίου.
- Η πλήρης απενεργοποίηση των μικροοργανισμών που εξετάστηκαν μεμονωμένα επιτυγχάνεται σε 2 min ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας τόσο για τα θετικά όσο και για τα αρνητικά κατά Γκραμ βακτήρια. Η απόδοση του συγκεκριμένου ηλεκτρολυτικού συστήματος ήταν ουσιαστικά η ίδια και για τις δυο αυτές κατηγορίες βακτηρίων.

- Ο Κανονισμός του IMO για την απόρριψη του θαλασσίου έρματος (Regulation D-2) ικανοποιείται σε χρόνο επεξεργασίας 2 min και για τα τρία είδη βακτηρίων.
- Το σύστημα παρέμεινε εξαιρετικά αποδοτικό και στα πειράματα που διπλασιάστηκε η ποσότητα των μικροοργανισμών, καθώς υπήρξε 100 % αδρανοποίηση του συνόλου των βακτηρίων (*E. coli* & *E. faecalis*) σε χρόνο επεξεργασίας 3 min.
- Η κατανάλωση ενέργειας κυμαίνονταν από 0,047 – 0,070 kWh/m³ για την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ABS (2014), Guide for Ballast Water Treatment. https://www.eagle.org/eagleExternalPortalWEB/ShowProperty/BEARepository/Rules&Guides/Current/187_BWT/Guide (accessed 4/2016).

Anon., n.d. Wikipedia, “Zebra mussel”, https://en.wikipedia.org/wiki/Zebra_mussel, [accessed 5/2016].

Anon., n.d. Wikipedia, “Vibrio cholerae”, https://en.wikipedia.org/wiki/Vibrio_cholerae, [accessed 5/2016].

Anon., n.d. Wikipedia, “Red tide”, https://en.wikipedia.org/wiki/Red_tide, [accessed 5/2016].

Chen, S., Hu, W., Hong, J. & Sandoe, S. (2016), “Electrochemical disinfection of simulated ballast water on PbO₂/graphite felt electrode”, *Marine Pollution Bulletin*, 105(1), 319-323.

Deborde, M. and von Gunten, U. (2008), “Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: a critical review”, *Water Research*, 42(1), 13-51.

Feng, C., Suzuki, K., Zhao, S., Sugiura, N., Shimada, S. & Maekawa, T. (2005), “Water disinfection by electrochemical treatment”, *Bioresource Technology*, 94, 21-25.

Gusmao, I. C. C. P., Moraes, P. B. & Bidoia, E. D. (2010), “Studies on the Electrochemical Disinfection of Water Containing Escherichia coli using a Dimensionally Stable Anode”, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 53(5), 1235-1244.

Hewitt, C., Gollasch, S. & Minchin, D., (2009). The Vessel as a Vector – Biofouling, Ballast Water and Sediments. In: Rilov, G. & Crooks, J., *Biological Invasions in Marine Ecosystems*, Germany: Springer Berlin Heidelberg, pp. 117-131.

IMO (2005), *Ballast Water Convention 2004*, London: International Maritime Organization.

Jeong, J., Kim, J. Y., Cho, M., Choi, W. & Yoon, J. (2007), “Inactivation of Escherichia coli in the electrochemical disinfection process using a Pt anode”, *Chemosphere*, 67, 652-659.

Jeong, J., Kim, C. & Yoon, J. (2009), "The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes", *Water Research*, 43, 895-901.

Lacasa, E., Tsolaki, E., Sbokou, Z., Rodrigo, M. A., Mantzavinos, D. & Diamadopoulos, E. (2013), "Electrochemical disinfection of simulated ballast water on conductive diamond electrodes", *Chemical Engineering Journal*, 223, 516-523.

Li, H., Zhu, X. & Ni, J. (2010), "Inactivation of *Escherichia coli* in Na₂SO₄ electrolyte using boron-doped diamond anode", *Electrochimica Acta*, 56, 448-453.

Lloyd's Register (2015), Understanding ballast water management Guidance for ship owners and operators, http://www.lr.org/en/_images/213-35824_Understanding_Ballast_Water_Management_0314_tcm155-248816.pdf (accessed 5/2016).

Matej, D. & Gollasch, S., (2015). Vessels and Ballast Water. In: Matej, D. & Gollasch, S. *Global Maritime Transport and Ballast Water Management*. Netherlands: Springer Netherlands. pp. 13-34.

Nanayakkara, K. G. N., Zheng, Y. M., Alam, A. K. M. K., Zou, S. & Chen, J. P. (2011), "Electrochemical disinfection for ballast water management: Technology development and risk assessment", *Marine Pollution Bulletin*, 63, 119-123.

Patermarakis, G. & Fountoukidis, E. (1990), "Disinfection of water by electrochemical treatment", *Water Research*, 24(12), 1491-1496.

Pughiuc, D. (2010), Invasive species: Ballast Water Battles, *Seaways*, 5-7.

Tolentino-Bisneto, R. & Bidoia, E. D. (2003), "Effects of the electrolytic treatment on *Bacillus subtilis*", *Brazilian Journal of Microbiology*, 43(1), 48-50.

Tsolaki, E. & Diamadopoulos, E. (2010), "Technologies for ballast water treatment: a review", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 19-32.

www.globallast.imo.org

www.imo.org

Σμπώκου, Ζ. (2014), *Παραγωγή χλωρίου με ηλεκτρόδιο BDD και εφαρμογή στη θνησιμότητα της Artemia στο θαλασσινό νερό*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τσελέντης, Β. (2008), *Διαχείριση θαλασσίου περιβάλλοντος και ναυτιλία*, Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλης.

Τσολάκη, Ε. (2009), *Απολύμανση θαλασσίου έρματος μέσω in-situ ηλεκτρολυτικής παραγωγής απολυμαντικού*, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1: Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος $128,2 \text{ A/m}^2$ και 35 g/L NaCl .

Ένταση Ρεύματος (A)	Πυκνότητα Ρεύματος (A/m^2)	Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Συγκέντρωση υπολ. χλωρίου (mg/L)
1	128,2	0	0
1	128,2	0,5	14,18
1	128,2	1	21,27
1	128,2	2	24,82
1	128,2	3	30,13
1	128,2	5	40,76
1	128,2	10	63,81
1	128,2	15	83,30
1	128,2	30	157,75

Πίνακας 2: Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 641 A/m^2 και 35 g/L NaCl .

Ένταση Ρεύματος (A)	Πυκνότητα Ρεύματος (A/m^2)	Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Συγκέντρωση υπολ. χλωρίου (mg/L)
5	641	0	0
5	641	0,5	28,36
5	641	1	38,99
5	641	2	60,26
5	641	3	85,08
5	641	5	120,53
5	641	10	248,15
5	641	15	365,14
5	641	30	716,09

Πίνακας 3: Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 128,2 A/m² και 15 g/L NaCl.

Ένταση Ρεύματος (A)	Πυκνότητα Ρεύματος (A/m ²)	Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Συγκέντρωση υπολ. χλωρίου (mg/L)
1	128,2	0	0
1	128,2	0,5	7,09
1	128,2	1	10,63
1	128,2	2	14,18
1	128,2	3	19,49
1	128,2	5	23,04
1	128,2	10	44,31
1	128,2	15	67,35
1	128,2	30	136,48

Πίνακας 4: Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 641 A/m² και 15 g/L NaCl.

Ένταση Ρεύματος (A)	Πυκνότητα Ρεύματος (A/m ²)	Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Συγκέντρωση υπολ. χλωρίου (mg/L)
5	641	0	0
5	641	0,5	31,91
5	641	1	44,31
5	641	2	60,26
5	641	3	85,10
5	641	5	124,01
5	641	10	202,01
5	641	15	327,91
5	641	30	597,33

Πίνακας 5: Πειράματα single pass για πυκνότητες ρεύματος 641 A/m² και 128,2 A/m² και 35 g/L NaCl.

Ένταση Ρεύματος (A)	Πυκνότητα Ρεύματος (A/m ²)	Παροχή Συστήματος (L/min)	Χρόνος Παραμονής (s)	Συγκέντρωση υπολ. χλωρίου (mg/L)
1	128,2	9	0,52	3,8
1	128,2	4,4	1,06	8,9
1	128,2	2,2	2,13	15,9
5	641	9	0,52	12,97
5	641	4,4	1,06	26,5
5	641	2,2	2,13	49,6

Πίνακας 6: Εξέλιξη pH για πυκνότητα ρεύματος 641 A/m² και 35 g/L NaCl.

Ένταση Ρεύματος (A)	Πυκνότητα Ρεύματος (A/m ²)	Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Τιμές pH
5	641	0	9,3
5	641	1	9,3
5	641	2	9,2
5	641	3	9,4
5	641	5	9,1
5	641	10	9,2
5	641	15	9
5	641	30	9,3

Πίνακας 7: Τιμές ενεργειακής κατανάλωσης για πυκνότητα ρεύματος 128,2 A/m²

Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Ενεργειακή κατανάλωση (kWh/m ³)
0,5	0,012
1	0,023
2	0,047
3	0,07
5	0,117
10	0,233
15	0,350

Πίνακας 8: Πείραμα με *E. coli* για πυκνότητα ρεύματος 128,2 A/m² και 35 g/L NaCl.

Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Συγκέντρωση βακτηρίων (CFU/mL)
0	10 ⁶
0,5	62
1	31
2	<1
3	<1
5	<1
10	<1
15	<1

Πίνακας 9: Πείραμα με *E. faecalis* για πυκνότητα ρεύματος 128,2 A/m² και 35 g/L NaCl.

Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Συγκέντρωση βακτηρίων (CFU/mL)
0	10 ⁶
0,5	460
1	72
2	<1
3	<1
5	<1
10	<1
15	<1

Πίνακας 10: Πείραμα με *V. parahaemolyticus* για πυκνότητα ρεύματος 128,2 A/m² και 35 g/L NaCl.

Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Συγκέντρωση βακτηρίων (CFU/mL)
0	10 ⁶
0,5	366
1	42
2	<1
3	<1
5	<1
10	<1
15	<1

Πίνακας 11: Πείραμα με *E. coli* και *E. faecalis* (μίγμα μ/ο) για πυκνότητα ρεύματος 128,2 A/m² και 35 g/L NaCl.

Χρόνος Επεξεργασίας (min)	Συγκέντρωση βακτηρίων <i>E. coli</i> (CFU/mL)	Συγκέντρωση βακτηρίων <i>E. faecalis</i> (CFU/mL)
0	10 ⁶	10 ⁶
0,5	4000	3600
1	840	380
2	220	176
3	<1	<1
5	<1	<1
10	<1	<1
15	<1	<1