



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ
ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Έλεγχος αδρανοποίησης μικροοργανισμών σε
υγρά απόβλητα κατά την επεξεργασία τους και
σε πιλοτική μονάδα φωτοκατάλυσης**

Κουμάκη Κασσάνδρα

Χανιά, 2017



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ
ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Έλεγχος αδρανοποίησης μικροοργανισμών σε
υγρά απόβλητα κατά την επεξεργασία τους και
σε πιλοτική μονάδα φωτοκατάλυσης**

ΕΚΠΟΝΗΣΗ: Κουμάκη Κασσάνδρα

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Επικ. Καθηγήτρια Βενιέρη Δανάη

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Καθηγητής Διαμαντόπουλος Ε.

Καθηγητής Καλογεράκης Ν.

Χανιά, 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πριν την παρουσίαση της εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με βοήθησαν, με καθοδήγησαν και με στήριξαν στη διάρκεια του τελευταίου έτους.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρα Δανάη Βενιέρη, επίκουρη καθηγήτρια και επιβλέπουσα καθηγήτρια της μεταπτυχιακής μου διατριβής, για την ανάθεση του θέματος, την υποστήριξη της και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Ευχαριστώ την Κα Ιωσηφίνα Γουνάκη, ΕΤΕΠ, για την καθοδήγηση και την εκπαίδευση που μου προσέφερε καθόλη την διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο. Ευχαριστώ πάρα πολύ τον Κο Ανδρέα Καλιακάτσο, υποψήφιο διδάκτορα, για όλη την βοήθεια και την υποστήριξη, την ιδανική συνεργασία, την καθοδήγηση και την υπομονή του.

Ευχαριστώ πολύ τον Δρα Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, επίκουρο καθηγητή, και την Δρα Κωνσταντίνα Τυροβολά, ΕΔΙΠ, που μου επέτρεψαν την χρήση του εργαστηριακού τους εξοπλισμού και τον Δρα Θεόδωρο Γλυτσό, ΕΔΙΠ, για την παροχή των μετεωρολογικών δεδομένων. Ευχαριστώ τους συνεργάτες μας από το ΙΤΕ, το Πανεπιστήμιο Κρήτης και το Πανεπιστήμιο Πατρών για την προμήθεια των καταλυτών. Ευχαριστώ πολύ όλους τους εργαζόμενους της ΔΕΥΑΧ για την συνεργασία τους. Επίσης, ευχαριστώ τους καθηγητές Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και Νικόλαο Καλογεράκη για τον χρόνο που διέθεσαν ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής. Ευχαριστώ και όλους όσους γνώρισα και συνεργάστηκα μαζί τους κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου.

Επίσης, θέλω εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Μιοάρα και Νώτη, για την αδιάκοπη ηθική και οικονομική στήριξη και την απέραντη αγάπη τους. Ευχαριστώ την αδερφή μου Ηρώ, που βρίσκει πάντα τον τρόπο να είναι κοντά μου παρά τα χιλιόμετρα που μας χωρίζουν.

Ευχαριστώ την φίλη μου και συγκάτοικο Βιργινία, για την κατανόηση, την στήριξη και όλα τα ευχάριστα διαλείμματα απ'το διάβασμα που θα μου μείνουν αξέχαστα.

Ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου τη Γιάννα, τον Γιώργο, την Τόνια και τον Τρύφωνα για τη βοήθεια, τις συμβουλές και την αγάπη τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας απολύμανσης δευτεροβάθμιου αστικού υγρού αποβλήτου με ηλιακή ετερογενή φωτοκατάλυση και τεχνητό υδροβιότοπο.

Η φωτοκατάλυση πραγματοποιήθηκε με την χρήση διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με τους συνδυασμούς μετάλλων Al/Fe , In/Fe , Al/Mn και Mn/Co και με BiVO_4 ενισχυμένο με CuO_x , με διάφορες συγκεντρώσεις των μετάλλων ενισχυτών. Οι βακτηριακοί δείκτες που ελέγχθηκαν ήταν το κατά Gram αρνητικό *Escherichia coli* και το κατά Gram θετικό *Enterococcus* sp. Τα πειράματα έγιναν σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση προσομοιωτή ηλιακού φωτός αλλά και σε πιλοτική κλίμακα, σε αντιδραστήρα CPC με συνολικό όγκο λύματος 10 L, υπό την ηλιακή ακτινοβολία. Στις εργαστηριακές δοκιμές, υπήρχε αδρανοποίηση >99,99% και για τους δύο δείκτες, μετά από 60 min, με όλους τους καταλύτες. Το ποσοστό επανενεργοποίησης μετά από επώαση 24 h στο σκοτάδι μειώνεται σημαντικά από την παρουσία CuO_x στον καταλύτη. Στα πιλοτικά πειράματα, η αδρανοποίηση ήταν 93-99,98% μετά από 150min έκθεσης. Η απόδοση εξαρτάται σημαντικά από την ένταση της ακτινοβολίας και την εποχικότητα. Ελέγχθηκε η επίδραση της ροής του λύματος στην απόδοση της μικροβιακής αδρανοποίησης χωρίς ξεκάθαρα αποτελέσματα.

Στον πιλοτικό τεχνητό υδροβιότοπο, η απολυμαντική ικανότητα εκτιμήθηκε με την λήψη δειγμάτων από την εισροή και την εκροή κατά την διάρκεια ενός έτους και την μέτρηση της συγκέντρωσης *E. coli*, *Enterococcus* sp. και MS2 κολιφάγων. Η μείωση ήταν >99% για τους βακτηριακούς δείκτες και 100% για τους κολιφάγους, χωρίς σημαντική εποχιακή διακύμανση.

Η συγκέντρωση των *E. coli*, *Enterococcus* sp. και MS2 κολιφάγων ερευνήθηκε και σε διάφορα στάδια του συμβατικού βιολογικού καθαρισμού της πόλης Χανίων. Στην εκροή της εσχάρωσης η μέση συγκέντρωση των βακτηριακών δεικτών είναι 10^5 - 10^6 CFU/100mL και των ιικών 10^5 PFU/100mL. Όταν το λύμα εκρέει από την δεξαμενή δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης, οι μικροβιακοί δείκτες έχουν υποστεί μείωση 2-3 Log στην συγκέντρωσή τους. Στην δεξαμενή χλωρίωσης, δεν ανιχνεύθηκαν MS2 κολιφάγοι και η συγκέντρωση των *E. coli* και *Enterococcus* sp. ήταν περίπου 50 CFU/100mL.

Το γενικό συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι οι τεχνητοί υδροβιότοποι είναι μία αποτελεσματική τεχνική απολύμανσης των αστικών υγρών αποβλήτων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια καθόλη τη διάρκεια του χρόνου. Η ηλιακή φωτοκατάλυση είναι κατάλληλη μέθοδος όταν η παραγωγή λύματος περιορίζεται στους καλοκαιρινούς μήνες.

ABSTRACT

The objective of this thesis was to investigate the disinfection potential of solar photocatalysis and constructed wetlands on secondary municipal effluent.

For the solar photocatalysis experiments, binary doped TiO_2 with Al/Fe, In/Fe, Al/Mn and Mn/Co as well as CuO_x doped BiVO_4 were used. Both types of catalysts are known to be photo-activated by visible light. Different dopant concentrations were tested. Gram negative *E. coli* and Gram positive *Enterococcus* sp. were chosen as indicators of the bacterial inactivation. Experiments were conducted in a lab scale solar light simulator and in pilot scale, using a compound parabolic collector (CPC) reactor under natural light irradiation. An >99.99% inactivation was achieved for both indicators after 60min of lab treatment with all the catalysts used. Reactivation after 24 h dark incubation, was inhibited by the presence of CuO_x . Pilot scale experiments exhibited a 93-99,98% inactivation after 150 min of treatment, strongly depending on the seasonal irradiance level. Different flow rates were tested but did not provide comprehensive results.

Constructed wetland disinfection was tested by sampling the influent and effluent of a mesocosm, throughout an annual period of time and estimating *E. coli*, *Enterococcus* sp. and MS2 coliphage concentration. A reduction of >99% for the bacterial indicators and 100% for the viral ones was observed during all seasons.

Concentration of *E. coli*, *Enterococcus* sp. and MS2 coliphage was also monitored at several stages of the conventional municipal wastewater treatment plant of the city of Chania. Right after screening process, *E. coli* and *Enterococcus* sp. found to be about 10^5 - 10^6 CFU/100mL, while MS2 coliphages were approximately 10^5 PFU/100mL. A 2-3 Log reduction was observed for all microbial indicators tested in the effluent of the secondary sedimentation tank. In the chlorination tank, bacterial concentration reached the level of 50 CFU/100mL for both species, while coliphages were not detected.

The conclusion reached, is that constructed wetlands can efficiently disinfect municipal effluents throughout the year and replace chlorosis. Solar photocatalysis can be applied as a house wastewater treatment plant and satisfy seasonal demands for disinfection.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	11
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	11
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	13
ΚΑΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
1.1. ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	16
1.2. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	16
1.3. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	17
1.4. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ.....	18
• Βακτηριακοί δείκτες.....	19
• <i>Escherichia coli</i>	19
• <i>Enterococcus</i> sp.	19
• Ολικά κολοβακτηριοειδή- Total Coliforms (TC)	20
• MS2 κολιφάγοι.....	20
1.5. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ/ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ.....	21
1.5.1. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΠΟΛΕΩΣ ΧΑΝΙΩΝ	21
• Πρωτοβάθμια επεξεργασία.....	21
• Δευτεροβάθμια επεξεργασία	22
• Τριτοβάθμια επεξεργασία/Απολύμανση	24
1.5.2. ΧΛΩΡΙΩΣΗ.....	24
1.6. ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ.....	27
1.6.1. ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ.....	27
1.6.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΩΝ	28
1.6.3. ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ ΥΠΟΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΡΟΗΣ	28
• Ο ρόλος των φυτών στους SSF	29
• Υπόστρωμα	30
• Κίνηση αερίων/φυτών	31
1.6.4. ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ ΚΑΙ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ.....	31
1.6.5. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΩΝ	32
1.7. ΦΩΤΟΛΥΣΗ-ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	35
1.7.1. ΦΩΤΟΛΥΣΗ	35
• Αδρανοποίηση μικροοργανισμών με ηλιακή ακτινοβολία	35

• Επανενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών.....	37
1.7.2. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ	37
1.7.3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	38
1.7.4. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	38
• «Υπολειμματική δράση» ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	40
1.7.5. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ	41
• Τύπος καταλύτη	41
• Επιφάνεια καταλύτη	41
• Ένταση ακτινοβολίας.....	41
• Συγκέντρωση καταλύτη.....	42
• Διαλυμένες ουσίες και φυσικοχημικές ιδιότητες της υδατικής μήτρας	42
• Ανόργανα ιόντα.....	43
• Οργανικές ενώσεις	43
1.7.6. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΛΥΜΑ	44
• Θολερότητα.....	44
• Φυσικός πληθυσμός μικροοργανισμών	44
1.7.8. TiO_2	45
Ενίσχυση φωτοκαταλύτη/doping.....	46
1.7.9. $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$	47
• Χαλκός (Cu).....	48
1.7.10. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΗΛΙΑΚΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ	49
1.7.11. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΣΚΟΠΟΣ	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	54
3.1. ΥΛΙΚΑ	54
• ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	54
• ΧΗΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	54
• ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΑ ΣΤΕΛΕΧΗ.....	54
• ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	54
• ΛΥΜΑ	54
• ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	55
• ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ TiO_2	55
• $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$	59

3.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	61
• ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ	61
• ΠΗΓΗ ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΦΩΤΙΣΜΟΥ	61
• ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ CPC.....	61
• ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΣ.....	62
3.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	63
• ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΣ.....	63
• ΕΣΧΑΡΩΣΗ ΚΑΙ ΧΛΩΡΙΩΣΗ.....	64
• ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ	64
• ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ.....	64
• ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	65
• ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	65
• ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	66
• ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ	67
• ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	68
4.1. ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	68
• Εκροή Εσχάρωσης	68
• Εκροή δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης	68
• Δεξαμενή χλωρίωσης	69
4.2. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΟΝ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟ.....	70
4.3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΟΥ ΛΥΜΑΤΟΣ ΣΤΟΝ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟ	72
4.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	73
4.4.1. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ.....	73
• $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$	73
• ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ TiO_2	76
4.4.2. ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ (CPC)	81
• $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$	81
• ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ TiO_2	84
4.4.3. Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας.....	88
4.4.5. Επίδραση της ροής στην αδρανοποίηση	91
4.4.6. Άλλοι Παράγοντες	93
• Σύγκριση εργαστηριακής- πιλοτικής κλίμακας	94

4.4.7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	97
• Μικροβιακή αδρανοποίηση στα συμβατικά στάδια επεξεργασίας	97
• Μικροβιακή αδρανοποίηση στον υδροβιότοπο, με τροφοδοσία από την εκροή της δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης:.....	97
• Μικροβιακή αδρανοποίηση στον υδροβιότοπο, με τροφοδοσία από την εκροή της εσχάρωσης:	97
• Μικροβιακή αδρανοποίηση με φωτοκατάλυση	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΕΠΙΛΟΓΟΣ	99
Εκτίμηση των μεθόδων ως προς τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	102
ΙΣΤΙΟΣΕΛΙΔΕΣ	106
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΕΙΚΟΝΩΝ	106

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. 1: Εσχάρωση (Πηγή: ΔΕΥΑΧ).....	21
Εικόνα 1. 2: Δεξαμενή εξάμμωσης (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)	22
Εικόνα 1. 3: Δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)	22
Εικόνα 1. 4: Δεξαμενή επιλογής (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)	23
Εικόνα 1. 5: Δεξαμενή αερισμού (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)	23
Εικόνα 1. 6: Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (Πηγή ΔΕΥΑΧ)	23
Εικόνα 1. 7: Δεξαμενή χλωρίωσης (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)	24
Εικόνα 1. 8: Διαφορετικοί τύποι λιμνών/υδροβιοτόπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων: Α: Οριζόντιας επιφανειακής ροής με επιπλέουσα βλάστηση Β: Οριζόντιας επιφανειακής ροής με αναδύομενη βλάστηση Γ: Οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής Δ: Κάθετης ροής (Πηγή: Stottmeister et al., 2003)	28
Εικόνα 1. 9: Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Πηγή: Ζουμπούλης και συν. 2015)	39
Εικόνα 3. 1: Ο αντιδραστήρας CPC. Φαίνονται οι 2 εισόδοι και εξόδοι και οι 2 ξεχωριστές διατάξεις.....	62
Εικόνα 3. 2: α) Ο υδροβιότοπος β) η έξοδος του υδροβιοτόπου (Πηγή: Τριανταφύλλου Κωνσταντίνου).....	63
Εικόνα 3. 3: αντιδραστήρας CPC: διάταξη του πειράματος.....	65

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3. 1: XRD για το TiO ₂ -In/Fe για συγκέντρωση In/Fe: 0,5:0,5/ 0,1:0,1/ 0,05:0,05/ 0,02:0,02 wt% και το TiO ₂ (P25)	56
--	----

Διάγραμμα 3. 2: XRD για το TiO ₂ -Al/Fe για συγκέντρωση Al/Fe: 0,1:0,1/ 0,02:0,02 wt% και το TiO ₂ (P25).....	56
Διάγραμμα 3. 3: XRD για το TiO ₂ -Al/Mn 0,1:0,1 wt% και το TiO ₂ (P25)	57
Διάγραμμα 3. 4: XRD για το TiO ₂ -Mn/Co για συγκέντρωση Mn/Co: 0,1:0,1/0,04:0,04 wt%..	57
Διάγραμμα 3. 5: UV-vis απορρόφηση του P25 και του Al:Fe/TiO ₂ (0,1:0,1 και 0,02:0,02 wt%)	58
Διάγραμμα 3. 6: UV-vis απορρόφηση του P25 και του Al:Mn/TiO ₂ (0,1:0,1 wt%)	58
Διάγραμμα 3. 7: UV-vis απορρόφηση του P25 και του Mn:Co/TiO ₂ (0,1:0,1 και 0,04:0,04wt%)	59
Διάγραμμα 3. 8: XRD για το P25 και το CuO _x /BiVO ₄ με συγκέντρωση Cu: 0,75/1,5 και 3 wt%	60
Διάγραμμα 3. 9: Tauc plots και UV-vis απορρόφηση του το CuO _x /BiVO ₄ με συγκέντρωση Cu: 0,75/1,5 και 3 wt%	61

Διάγραμμα 4. 1: Μέσος όρος θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του έτους, στα Χανιά, σύμφωνα με το ιστορικό καιρού των τελευταίων 10 ετών. Πηγή:navihellas	69
Διάγραμμα 4. 2: Συγκέντρωση των βακτηριακών δεικτών <i>E. coli</i> και <i>Enterococci</i> στην είσοδο και έξοδο του υδροβιότοπου κατά την διάρκεια ενός έτους (CFU/100mL).....	71
Διάγραμμα 4. 3: Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> σε εργαστηριακή κλίμακα με CuO _x /BiVO ₄ (0,75/ 1,5 και 3 wt%) (CFU/mL)	74
Διάγραμμα 4. 4: Αδρανοποίηση <i>E. faecalis</i> σε εργαστηριακή κλίμακα με CuO _x /BiVO ₄ (0,75, 1,5 και 3 wt%) (CFU/mL).....	75
Διάγραμμα 4. 5: Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO ₂ με In/Fe σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (CFU/mL)	78
Διάγραμμα 4. 6: Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO ₂ με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (CFU/mL)	78
Διάγραμμα 4. 7: Αδρανοποίηση <i>E. faecalis</i> σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO ₂ με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (CFU/mL)	79
Διάγραμμα 4. 8: Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> με CuO _x /BiVO ₄ (0,75, 1,5, 3 wt%) και P25 στον CPC με ροή 10L/h (CFU/100mL)	82
Διάγραμμα 4. 9: Αδρανοποίηση <i>Enterococcus</i> sp. με CuO _x /BiVO ₄ (0,75, 1,5, 3 wt%) και P25 στον CPC με ροή 10L/h (CFU/100mL).....	82
Διάγραμμα 4. 10: Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> με CuO _x /BiVO ₄ (0,75, 1,5, 3 wt%) και P25 στον CPC με ροή 20L/h (CFU/100mL)	83
Διάγραμμα 4. 11: Αδρανοποίηση <i>Enterococcus</i> sp. με CuO _x /BiVO ₄ (0,75, 1,5, 3 wt%) και P25 στον CPC με ροή 20L/h (CFU/100mL).....	84
Διάγραμμα 4. 12: Αδρανοποίηση του <i>E. coli</i> σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO ₂ με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ροή λύματος: 10L/h.....	85
Διάγραμμα 4. 13: Αδρανοποίηση του <i>Enterococcus</i> sp σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO ₂ με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ροή λύματος: 10L/h.....	86

Διάγραμμα 4. 14: Αδρανοποίηση του <i>E. coli</i> σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ροή λύματος: 20L/h.....	87
Διάγραμμα 4. 15: Αδρανοποίηση του <i>Enterococcus</i> sp σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ροή λύματος: 20L/h.....	87
Διάγραμμα 4. 16: Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> και <i>Enterococci</i> σε σχέση με τον πραγματικό χρόνο. Όπου *, το πείραμα της 31/5 (ηλιόλουστη ημέρα)	89
Διάγραμμα 4. 17: Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> και <i>Enterococci</i> σε σχέση με τον διορθωμένο χρόνο. Όπου *, το πείραμα της 31/5 (ηλιόλουστη ημέρα)	90

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3. 1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε	54
Πίνακας 3. 2: Οι διαφορετικοί συνδυασμοί των ημιαγωγών που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε δοκιμασία (E.K.: εργαστηριακή κλίμακα, CPC: πιλοτική κλίμακα)	55
Πίνακας 3. 3: Ενεργειακά χάσματα για το TiO_2 ενισχυμένο με μέταλλα.....	59
Πίνακας 4. 1: Μ.Ο. συγκέντρωσης βακτηριακών δεικτών (CFU/100mL) στην εκροή της δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης κατά την διάρκεια ενός έτους	69
Πίνακας 4. 2: Ποσοστά % μείωσης της συγκέντρωσης των βακτηριακών δεικτών: <i>E. coli</i> και <i>Enterococci</i> και των βακτηριοφάγων: MS2 κολιφάγοι, κατά την περίοδο Ιούνιος 2016-Μάιος 2017	71
Πίνακας 4. 3: Μέση συγκέντρωση <i>E. coli</i> και <i>Enterococci</i> (CFU/100mL) στην εκροή του υδροβιότοπου	71
Πίνακας 4. 4: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των μικροβιακών δεικτών κατά τη λειτουργία του υδροβιότοπου με πρωτοβάθμιο λύμα.	72
Πίνακας 4. 5: Εργαστηριακή κλίμακα: κινητικές σταθερές για την αδρανοποίηση του <i>E. coli</i> και <i>E. faecalis</i>	73
Πίνακας 4. 6: Κινητικές σταθερές για την αδρανοποίηση του <i>E. coli</i> και <i>E. faecalis</i> , σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις	77
Πίνακας 4. 7: Κινητικές σταθερές του $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ (0,75, 1,5, 3 wt%) και P25 στον CPC με ροή 10L/h.....	81
Πίνακας 4. 8: Κινητικές σταθερές του $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ (0,75, 1,5, 3 wt%) και P25 στον CPC με ροή 20L/h.....	83
Πίνακας 4. 9: Κινητικές σταθερές για την αδρανοποίηση του <i>E. coli</i> και <i>Enterococcus</i> sp. σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ροή λύματος: 10L/h.....	85
Πίνακας 4. 10: Κινητικές σταθερές για την αδρανοποίηση του <i>E. coli</i> και <i>Enterococcus</i> sp. σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ροή λύματος: 20L/h.....	86

Πίνακας 4. 11: Ποσοστά % μικροβιακής αδρανοποίησης στα πιλοτικά πειράματα μετά από 150min έκθεσης στο ηλιακό φως.....	88
Πίνακας 4. 12: Συγκεντρώσεις των βακτηριακών δεικτών στο τέλος της διεργασίας (150min) (CFU/100mL).....	88
Πίνακας 4. 13: Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης <i>E. coli</i> και <i>Enterococci</i> , στα δύο πειράματα υπολογισμένες με βάση τον πραγματικό και διορθωμένο χρόνο	90
Πίνακας 4. 14: Ποσοστό αδρανοποίησης % των <i>E. coli</i> και <i>Enterococcus</i> sp, σε πιλοτική κλίμακα, με ροή 10 και 20L/h, για t_{30W} =50-60min.....	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Περίπου 1 εκ. άνθρωποι αντιμετωπίζουν ανεπαρκή πρόσβαση σε καθαρό νερό, με την πλειοψηφία τους να κατοικούν σε χώρες του αναπτυσσόμενου κόσμου στις οποίες οι πηγές καθαρού νερού, αλλά και τα μέσα επεξεργασίας του, είναι ανεπαρκή (Fernández et al. 2005). Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που συναντώνται στο μολυσμένο νερό προκαλούν εντερικές διαταραχές και είναι υπεύθυνα για 4 δις. κρούσματα διάρροιας κάθε χρόνο, εκ των οποίων, τα 1,8 εκ. είναι θανατηφόρα. Κάθε μέρα, 4500 παιδιά πεθαίνουν από αφυδάτωση λόγω διάρροιας (Polo-López et al. 2011). Η πλειοψηφία των κρουσμάτων οφείλεται στην ανεπαρκή επεξεργασία του πόσιμου νερού και των υγρών αποβλήτων. Με δεδομένο ότι οι συνθήκες αυτές αφορούν κυρίως σε περιοχές γύρω από τον Ισημερινό, η εύρεση οικονομικών και αποτελεσματικών μεθόδων εκμετάλλευσης της έντονης ηλιοφάνειας με σκοπό την απολύμανση του νερού, μπορεί να αποδειχτεί σωτήρια (Agulló-Barceló et al. 2013).

Αλλά και στις λεγόμενες αναπτυγμένες χώρες, το νερό του υδρευτικού δικτύου απολυμαίνεται με την προσθήκη χλωρίου, το οποίο είναι γνωστό ότι αντιδρά με τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν φυσικά στο επιφανειακό νερό, και παράγονται καρκινογόνες ενώσεις. Επίσης, οι επίμονοι μικρορύποι που έχουν εισαχθεί στον υπόγειο και επιφανειακό υδροφόρα πιθανόν εγκυμονούν κινδύνους για την δημόσια υγεία.

Στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η πιο διαδεδομένη μέθοδος απολύμανσης είναι η χλωρίωση, όμως παρά την αποτελεσματικότητα της ενάντια σε παθογόνους μικροοργανισμούς, τα οργανοαλογονωμένα παραπροϊόντα της απολύμανσης (Disinfection Byproducts, DBPs), έχουν βλαβερή επίδραση στο περιβάλλον, ακόμη και αν οι επιπτώσεις δεν φαίνονται τόσο άμεσα στον άνθρωπο. Οι ρύποι αναδυόμενου ενδιαφέροντος, περιλαμβάνουν ανθεκτικές ενώσεις οι οποίες δεν μεταβολίζονται στους βιολογικούς καθαρισμούς και καταλήγουν ανέπαφες στους τελικούς αποδέκτες όπου σταδιακά αυξάνεται η συγκέντρωσή τους. Πιο γνωστό παράδειγμα αποτελούν οι ορμονικοί διαταράχτες, όμως το πιο πιθανό είναι ότι στο μέλλον θα φανούν και άλλες, άγνωστες μέχρι τώρα, επιπτώσεις. Άλλες εφαρμοσμένες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων όπως ο οζονισμός και η ακτινοβολία με UV έχουν επίσης αρκετά μειονεκτήματα. Ο οζονισμός προκαλεί επικίνδυνα παραπροϊόντα. Η χρήση UV ακτινοβολίας είναι ενεργειακά και οικονομικά ασύμφορη και μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την υγεία του εργατικού προσωπικού. Η διήθηση με μεμβράνες είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση των μικροοργανισμών όμως δεν προκαλεί μικροβιακό θάνατο. Ακόμη, το βιολογικό υμένιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια της μεμβράνης αποτελεί το ίδιο πηγή μόλυνσης (Booshehri et al. 2014).

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η εξάντληση του υπόγειου υδροφορέα, η ρύπανση των επιφανειακών υδάτων, η υπέρμετρη δόμηση, η αποψίλωση των δασών και η αύξηση του πληθυσμού έχουν μειώσει επικίνδυνα τα αποθέματα πόσιμου νερού. Από την άλλη πλευρά, τα αστικά λύματα, ακόμη και μετά από την κατάλληλη επεξεργασία, έχουν υψηλή συγκέντρωση οργανικών ενώσεων που υποβαθμίζουν τα υγρά οικοσυστήματα και πολλές φορές έχουν προκαλέσει εξάρσεις του φυτοπλαγκτού με σημαντικές περιβαλλοντικές συνέπειες. Κοινή λύση σε αυτά τα προβλήματα είναι η εύρεση πιο αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση νερού με σκοπό την χρήση σε αγροτικές και βιομηχανικές εφαρμογές.

1.1. ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων, μπορεί να συμβάλει στην αποκατάσταση των φυσικών ταμιευτήρων νερού, τον εμπλουτισμό καλλιεργούμενων εδαφών με θρεπτικά και τον περιορισμό της υποβάθμισης των υδατικών οικοσυστημάτων.

Ωστόσο, για τέτοιου είδους εφαρμογές, θα πρέπει το λύμα μετά την επεξεργασία του να είναι καθαρό από παθογόνους οργανισμούς αλλά και από τοξικές ουσίες. Η εύρεση νέων μεθόδων επεξεργασίας νερού που να είναι αποτελεσματικές έναντι των παθογόνων μικροοργανισμών και των επίμονων ρύπων, οικονομικά και τεχνικά εφαρμόσιμες σε κοινοτική αλλά και οικιακή κλίμακα, κοινωνικώς αποδεκτές και να έχουν χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο αποτελεί μεγάλη πρόκληση της σύγχρονης εποχής και συγκεντρώνει το επιστημονικό ενδιαφέρον παγκοσμίως.

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται το απολυμαντικό δυναμικό της ηλιακής φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υδροβιοτόπων σε αστικά υγρά απόβλητα, στο πλαίσιο της αναζήτησης και αξιολόγησης μεθόδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά του χλωρίου και να ευνοήσουν τις συνθήκες για επανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του νερού. Επίσης, γίνεται εκτίμηση της μείωσης των παθογόνων μικροοργανισμών κατά την επεξεργασία τους στον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων, από όπου προέρχεται και το λύμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

1.2. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ

Η ποιότητα του πόσιμου νερού αλλά και των υγρών αποβλήτων, διασφαλίζεται με την συχνή εκτίμηση της συγκέντρωσης παθογόνων μικροοργανισμών. Στα υγρά αστικά απόβλητα, υπάρχει μεγάλο πλήθος παθογόνων μικροβιακών ειδών, από βακτήρια και πρωτόζωα μέχρι ιούς και μύκητες. Ο μεταξύ τους ανταγωνισμός αλλά και τα διάφορα στάδια επεξεργασίας που προηγούνται της απολύμανσης, περιορίζουν τον πολλαπλασιασμό τους και την συγκέντρωση του κάθε είδους ξεχωριστά. Η ανίχνευση της παρουσίας και η ποσοτικοποίηση του κάθε πιθανού

παθογόνου είναι αδύνατη και για τον λόγο αυτό επιλέγονται μικροοργανισμοί-βιοδείκτες κοπρανώδους μόλυνσης.

Γενικά, ως βιοδείκτης (bioindicator) ορίζεται ένας οργανισμός ή ομάδα οργανισμών που μέσω μεταβολών σε κυτταρικές ή βιοχημικές διεργασίες, της μεταβολής στο μέγεθος του πληθυσμού του ή μέσω της προτίμησής του σε συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να δώσει πληροφορίες για μεταβολές του περιβάλλοντος του που οφείλονται σε ξενοβιοτικό παράγοντα (Bellinger and Sigee 2010; Jain et al. 2010).

Ένας ιδανικός βιοδείκτης κοπρανώδους μόλυνσης θα πρέπει να:

- Να είναι παρών σε κάθε περίπτωση κοπρανώδους μόλυνσης.
- Να μην αναπαράγεται στο νερό ώστε να μην οδηγεί σε διογκωμένες εκτιμήσεις.
- Να είναι πιο ανθεκτικός και από τα ανθεκτικότερα εντερικά παθογόνα μικρόβια.
- Η διαδικασία αναγνώρισης του να είναι απλή και οικονομική.
- Να μην είναι ιδιαίτερα επικίνδυνος για τους ανθρώπους.
- Η συγκέντρωση του στο νερό να μπορεί να συσχετιστεί με το βαθμό της μόλυνσης.

Οι βιοδείκτες μέσω της παρουσίας/απουσίας τους σε ένα δείγμα νερού αλλά και με το μέγεθος της συγκέντρωσής τους, περιγράφουν την ποιότητα του νερού. Η συγκέντρωση των δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης στο νερό είναι ενδεικτική του επιπέδου μόλυνσης και της καταλληλότητας του για την χρήση για την οποία προορίζεται (Bellinger and Sigee 2010).

Κοινοί δείκτες κοπρανώδους μόλυνσης είναι: ολικά κολοβακτηριοειδή (Total Coliforms, TC) και κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή (Fecal Coliforms, FC) : *Klebsiella*, *Escherichia*, *Citrobacter* και *Enterobacter*.

1.3. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Η συγκεκριμένη μελέτη αναφέρεται σε απολύμανση λύματος και όχι πόσιμου νερού. Οι συνθήκες αλλά και οι στόχοι είναι διαφορετικοί, γι' αυτό και απαιτείται διαφορετική προσέγγιση τόσο στην επιλογή του εξοπλισμού όσο και στο σχεδιασμό του πειράματος. Το επεξεργασμένο νερό που προορίζεται για άρδευση ή απόρριψη, επιτρέπεται να περιέχει μικρή συγκέντρωση παθογόνων μικροοργανισμών, σε αντίθεση με το νερό που προορίζεται για πόση που πρέπει να είναι ελεύθερο από παθογόνους για να θεωρηθεί ασφαλές. Παρά την ελαστικότητα που μπορεί να υπάρχει στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, όταν η απολύμανση εφαρμόζεται σε λύμα, οι αρχικές συγκεντρώσεις των παθογόνων είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές που ενδεχομένως βρεθούν σε επιφανειακά νερά. Επίσης, η μεγάλη συγκέντρωση χουμικών ενώσεων αποτελεί τροφή για τα μικρόβια και ευνοεί τον

πολλαπλασιασμό τους, σε αντίθεση με τις oligοτροφικές συνθήκες του καθαρού νερού. Η πιθανότητα επανενεργοποίησης αποτελεί σημαντικό πρόβλημα σε αυτή την περίπτωση, αφού ακόμη και ένας μικρός αρχικός πληθυσμός μπορεί να φτάσει σε επικίνδυνα επίπεδα μετά από λίγες ώρες, αν βρεθεί σε ευνοϊκές συνθήκες. Τα όρια αλλά και τα είδη για τα οποία γίνεται έλεγχος ώστε να διασφαλιστεί η δημόσια υγεία, ορίζονται από την τοπική νομοθεσία και κατευθύνονται από τοπικές και διεθνείς οδηγίες.

Σύμφωνα με την Οδηγία πλαίσιο για τα απόβλητα 2008/98/ΕΚ του Ελληνικού υπουργείου περιβάλλοντος ενέργειας & κλιματικής αλλαγής (Υ.Π.Ε.Κ.Α.) και της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, οι εφαρμογές επαναχρησιμοποίησης χαρακτηρίζονται ως περιορισμένες ή απεριόριστες, ανάλογα με τον βαθμό επικινδυνότητας για την ανθρώπινη υγεία. Η περιορισμένη άρδευση αναφέρεται σε καλλιέργειες προϊόντων, τα οποία καταναλώνονται μετά από επεξεργασία (π.χ. θερμική), ή δεν είναι ανθρώπινης κατανάλωσης ή οι καρποί τους δεν έρχονται σε επαφή με το έδαφος. Σε αυτές τις καλλιέργειες απαγορεύεται το πότισμα μέσω καταιονισμού και η πρόσβαση του κοινού. Παραδείγματα περιορισμένης άρδευσης είναι η βιομηχανική ντομάτα, η ξυλεία χαρτοβιομηχανίας κ.α. Σε αυτήν την κατηγορία περιλαμβάνονται και βιομηχανικές εφαρμογές όπως νερό ψύξης μίας χρήσης. Η μέγιστη συγκέντρωση *Escherichia coli* στο νερό περιορισμένης άρδευσης είναι 200 CFU/100mL. Η απεριόριστη χρήση αναφέρεται σε καλλιέργειες όλων των τύπων, χωρίς περιορισμό στον τύπο άρδευσης και με ελεύθερη πρόσβαση του κοινού. Επίσης, περιλαμβάνει χώρους πρασίνου ανοιχτής πρόσβασης και διάφορες βιομηχανικές χρήσεις. Τα όρια για το *E. coli* σε αυτήν την περίπτωση είναι ≤ 5 CFU/100 mL για το 80% των δειγμάτων και έως 50 CFU/100 mL για το 95% των δειγμάτων.

Σύμφωνα με τις οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO), το ανώτατο όριο για τα ολικά κολοβακτηριοειδή (TC) σε νερό που προορίζεται για άρδευση είναι 1000 CFU/100mL (WHO, 1989).

1.4. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ

Οι πιο κοινοί βιοδείκτες χρησιμοποιούνται συνήθως και στην αξιολόγηση των μεθόδων απολύμανσης. Για να υπάρξουν αξιόπιστα συμπεράσματα, προτείνεται η επιλογή βιοδεικτών από διαφορετικές μικροβιακές ομάδες, με υψηλή ανθεκτικότητα και παγκόσμια εξάπλωση. Ανάμεσα στα διάφορα είδη παθογόνων μικροοργανισμών, παρατηρούνται πολλές διαφορές στην κυτταρική δομή τους αλλά και στους λοιμογόνους παράγοντες συνεπώς και στην ανθεκτικότητα και τοξικότητα τους. Μία απολυμαντική μέθοδος μπορεί να είναι αποτελεσματική ενάντια σε μια ομάδα μικροβίων αλλά ανεπαρκής για μια άλλη (Venieri and Mantzavinos 2017).

Στην παρούσα μελέτη, η απολυμαντική δράση της ηλιακής φωτοκατάλυσης και του υδροβιοτόπου αξιολογήθηκε με βάση την επίδραση στο κατά Gram αρνητικό βακτήριο *Escherichia coli* και στο Gram θετικό *Enterococcus* sp. Στον υδροβιότοπο,

έγινε προσπάθεια για την εκτίμηση της επίδρασης στα ολικά κολοβακτηριοειδή και τους βακτηριοφάγους MS2.

Βακτηριακοί δείκτες

Η κατάταξη των βακτηρίων με την χρώση κατά Gram, γίνεται με βάση τη δομή του κυτταρικού τους τοιχώματος και μπορεί να αποτελέσει ένδειξη για την επίδραση της απολυμαντικής μεθόδου στην κάθε κατηγορία. Η πρώτη γραμμή άμυνας των βακτηρίων είναι το κυτταρικό τους τοίχωμα. Η διαπερατότητα των κυττάρων ποικίλλει ανάμεσα στις διάφορες ομάδες βακτηρίων και εξαρτάται από το πάχος του κυτταρικού τοιχώματος. Στα θετικά κατά Gram βακτήρια, το κυτταρικό τοίχωμα περικλείεται από πολλά στρώματα πεπτιδογλυκάνης και τειχοϊκών οξέων τα οποία εμποδίζουν την διέλευση των ενεργών μορφών οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) στο εσωτερικό των κυττάρων και σύμφωνα με ορισμένες μελέτες, είναι πιο ανθεκτικά στην απολύμανση με φωτοκατάλυση. Τα αρνητικά κατά Gram, έχουν λεπτότερο κυτταρικό τοίχωμα, χωρίς αυτό απαραίτητα να σημαίνει ότι είναι και πιο ευάλωτα στο οξειδωτικό στρες των ROS. Η κατάταξη κατά Gram αποτελεί μια σημαντική, όχι όμως την μοναδική ένδειξη της ανθεκτικότητας των βακτηρίων. Για να εκτιμηθεί με ασφάλεια η αποτελεσματικότητα μιας απολυμαντικής μεθόδου χρειάζεται να δοκιμαστεί σε αντιπροσωπευτικά βακτήρια και των δύο κατηγοριών (Venieri and Mantzavinos 2017).

Escherichia coli

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος δείκτης για την ποιότητα του νερού και των υγρών αποβλήτων είναι το βακτήριο *Escherichia coli* (McGuigan et al. 2012; Venieri and Mantzavinos 2017). Μέχρι πρόσφατα, σε πολλές χώρες η ανίχνευση *E. coli* και η μέτρηση ολικής συγκέντρωσης χλωροφύλλης-α ήταν οι μοναδικοί έλεγχοι για την αξιολόγηση της ποιότητας του νερού (Bellinger and Sigee 2010).

Το *E. coli* αποτελεί οργανισμό-μοντέλο για τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια. Η ευκολία στην καλλιέργεια, στον χειρισμό και την αναγνώριση, ο σύντομος χρόνος διπλασιασμού, η παγκόσμια εξάπλωση, η ανθεκτικότητα του και η σχετικά χαμηλή επικινδυνότητα για την ανθρώπινη υγεία είναι μερικοί από τους λόγους που το καθιστούν ιδανικό βακτήριο στην μικροβιολογική έρευνα. Το σύνολο του γονιδιώματός του έχει καταγραφεί, διευκολύνοντας των εντοπισμό γονιδίων ανθεκτικότητας και μεταλλάξεων. Η διαθέσιμη βιβλιογραφία σχετικά με την απολυμαντική δράση της ηλιακής φωτοκατάλυσης και των υδροβιοτόπων αναφέρεται κυρίως σε δοκιμές στο *E. coli*.

Enterococcus sp.

Το γένος *Enterococcus* ανήκει στην τάξη των λακτοβάκιλλων (*Lactobacillales*) και αποτελούν δυνητικά αναερόβια, Gram θετικά βακτήρια. Περιλαμβάνουν πλήθος ειδών και εντοπίζονται ως φυσική εντερική χλωρίδα σε ζώα και ανθρώπους. Έχουν

περιορισμένη δυνατότητα πρόκλησης νόσων, όμως σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν λοιμώξεις του ουροποιητικού και του γαστρεντερικού. Χρησιμοποιούνται ως δείκτες κοπρανώδους μόλυνσης στο πόσιμο και κολυμβητικό νερό, με το μειονέκτημα ότι η παρουσία τους τόσο σε ανθρώπινα όσο και ζωικά απορρίμματα δυσκολεύει την αναγνώριση της προέλευσης της μόλυνσης. Ωστόσο, υπάρχουν σαφείς ενδείξεις διαφοροποίησης των ειδών ως προς την προτίμηση ξενιστή. Θεωρείται ότι τα είδη *E. faecium* και *E. faecalis* προδίδουν ανθρωπογενή μόλυνση. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο (The Council of the European Union, 2006), τα όρια των *Enterococci*, στα κολυμβητικά νερά της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι 100-400 CFU/100mL, αναλόγως με το αν πρόκειται για γλυκό ή θαλασσινό νερό και αποτελούν κριτήριο για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας της παραλίας (Boehm and Sassoubre 2014).

Ολικά κολοβακτηριοειδή- Total Coliforms (TC)

Τα ολικά κολοβακτηριοειδή είναι ομάδα Gram αρνητικών βακτηρίων, ραβδοειδούς σχήματος, με δυνατότητα να μεταβολίζουν την λακτόζη, που συναντώνται στο περιβάλλον και στο εσωτερικό των ζώων. Χρησιμοποιούνται ευρέως ως δείκτης ποιότητας του νερού, διότι προδίδουν ανθρώπινη παρέμβαση και πιθανόν κοπρανώδη μόλυνση. Χαρακτηριστικά είναι τα είδη των γενών: *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Hafnia*, *Klebsiella*, *Escherichia*. Η ανίχνευση τους είναι εύκολη και ασφαλής για το εμπλεκόμενο προσωπικό, ωστόσο, η ποικίλη προέλευση τους δεν εξασφαλίζει την σίγουρη αναγνώριση κοπρανώδους μόλυνσης και για αυτό, τα τελευταία χρόνια προτιμούνται πιο εξειδικευμένοι βιοδείκτες, όπως η υποκατηγορία των κοπρανώδων κολοβακτηριοειδών (fecal coliforms). Ωστόσο, ακόμη περιλαμβάνονται στις περισσότερες οδηγίες για τον έλεγχο της ποιότητας νερού (US EPA).

MS2 κολιφάγοι

Οι βακτηριοφάγοι θεωρούνται κατάλληλοι βιοδείκτες κοπρανώδους μόλυνσης, καθώς είναι παρόντες σε λύματα και μολυσμένα νερά. Η ανίχνευση τους προδίδει την παρουσία των βακτηρίων-ξενιστών τους, οι οποίοι είναι απαραίτητοι για τον πολλαπλασιασμό τους. Επίσης, είναι κατάλληλοι δείκτες μόλυνσης από ιούς εντερικής προέλευσης με μεγαλύτερη αξιοπιστία από ότι τα βακτήρια, λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας επιβίωσης τους στο υδάτινο περιβάλλον αλλά και των δομικών, μορφολογικών και βιοχημικών ομοιοτήτων τους. Η διαδικασία ανίχνευσης και αναγνώρισης των βακτηριοφάγων είναι απλούστερη, οικονομικότερη και ταχύτερη από ότι των ανθρώπινων εντεροϊών. Τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την ανθεκτικότητα τους σε δυσμενείς συνθήκες και τον μηδαμινό κίνδυνο για την υγεία του εμπλεκόμενου προσωπικού, καθιστούν τους βακτηριοφάγους κατάλληλους για τον έλεγχο και την αξιολόγηση απολυμαντικών μεθόδων.

Οι male-specific (F-specific) RNA κολιφάγοι, προσβάλλουν το *E. coli*, μετά από προσκόλληση τους σε υποδοχείς που βρίσκονται στα συζευκτικά ινίδια (F-ινίδια) του βακτηρίου. Το γονιδίωμα και οι φυσιολογικές ιδιότητες αυτών των φάγων είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των ιών *Noro* (NLV) και του ιού της ηπατίτιδας Α (Τσιμπουζή 2006; Venieri et al. 2014b). Σε αυτή την μελέτη, έγινε προσπάθεια για την ανίχνευση MS2 κολιφάγων (του γένους *Levivirus*) των F-specific βακτηριοφάγων στην είσοδο και την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού και του τεχνητού υδροβιότοπου.

1.5. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ/ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

Οι μονάδες βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων περιλαμβάνουν στάδια απομάκρυνσης μεγαλύτερων στερεών και άμμου, καθίζησης και χώνευσης οργανικών ενώσεων και ιόντων και απολύμανσης. Πριν ξεκινήσει η επεξεργασία τους, τα αστικά υγρά απόβλητα που εισέρχονται στη μονάδα έχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων και αιωρούμενων στερεών και μικροοργανισμών. Ένα τυπικό δείγμα έχει συγκέντρωση συνολικών στερεών από 350 έως 1200 mg/L, χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) 250-1000 mg/L, ολικά κολοβακτηριοειδή (TC) 10^5 - 10^6 CFU/mL και *Enterococcus* sp. 10^1 - 10^3 CFU/mL (Pepper et al. 2006).

1.5.1. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΠΟΛΕΩΣ ΧΑΝΙΩΝ

Η εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων της πόλης Χανίων προβλέπει την επεξεργασία λυμάτων που αντιστοιχούν σε 105.500 κατοίκους, βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 5.000 ισοδυνάμους κατοίκους και βοθρολύματα που αντιστοιχούν σε 7.000 ισοδυνάμους κατοίκους, δηλαδή συνολικά εξυπηρετεί 117.500 ισοδυνάμους κατοίκους και 26.000 m³/d. Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για την απομάκρυνση του BOD₅ κατά 96% και των αιωρούμενων στέρεων κατά 95%.

Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Εσχάρωση

Το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας είναι η εσχάρωση, κατά το οποίο το λύμα περνά μέσα από εσχάρες ή κόσκινα που συγκρατούν σωματίδια μεγαλύτερα των λίγων χιλιοστών.



Εικόνα 1. 1: Εσχάρωση (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)

Εξάμμωση

Κατόπιν, τα λύματα διοχετεύονται στις δεξαμενές εξάμμωσης και αφαίρεσης λιπών. Η άμμος απομακρύνεται με καθίζηση και τα λίπη και άλλες επιπλέουσες ουσίες, απομακρύνονται με την βοήθεια διαχυτήρων αέρα. Μετά από χρόνο παραμονής τουλάχιστον 7min, έχουν απομακρυνθεί το 90% των σωματιδίων με διάμετρο 0,16-0,20mm.



Εικόνα 1. 2: Δεξαμενή εξάμμωσης (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)

Πρωτοβάθμια καθίζηση

Τα λύματα εισέρχονται στο κέντρο κυκλικών δεξαμενών και εξέρχονται ακτινικά μέσω υπερχείλισης. Ο χρόνος παραμονής στην πρωτοβάθμια καθίζηση είναι συνήθως 2-6 h. Στον πυθμένα, καθιζάνουν και απομακρύνονται το BOD₅ κατά 33% και τα αιωρούμενα στερεά κατά 60%. Σε αυτό το στάδιο απομακρύνεται περίπου το 10% των παθογόνων βακτηρίων όμως δεν υπάρχει σημαντική μείωση στους ιούς.



Εικόνα 1. 3: Δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)

Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Δεξαμενή επιλογής

Στην δεξαμενή επιλογής αναμιγνύονται, υπό ανοξικές συνθήκες, τα πρωτοβάθμια λύματα με την ανακυκλοφορία από τις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης. Η δεξαμενή έχει κατασκευαστεί για να εμποδίζει την ανάπτυξη ανεπιθύμητων νηματοειδών βακτηρίων στα επόμενα στάδια της εγκατάστασης.



Εικόνα 1. 4: Δεξαμενή επιλογής (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)

Δεξαμενή αερισμού

Τα λύματα από την δεξαμενή επιλογής οδηγούνται μέσω μεριστών ροής στις τέσσερις δεξαμενές αερισμού που κάθε μία έχει διαστάσεις 60 m μήκος 8,4 m πλάτος και 4.50 m ωφέλιμο βάθος. Σε κάθε δεξαμενή υπάρχει ανοξική και αερόβια ζώνη. Τα λύματα οξυγονώνονται μέσω διαχυτήρων μεμβράνης λεπτής φυσαλίδας που βρίσκονται στον πυθμένα των δεξαμενών. Παράλληλα με την αφαίρεση του οργανικού φορτίου γίνεται και νιτροποίηση. Για την απομάκρυνση του αζώτου γίνεται μερική απονιτροποίηση στην ανοξική ζώνη μέσω ανακυκλοφορίας των νιτροποιημένων εκροών.



Εικόνα 1. 5: Δεξαμενή αερισμού (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)

Δευτεροβάθμια καθίζηση

Μετά την δεξαμενή αερισμού, το λύμα εισέρχεται στις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης, που έχουν παρόμοια μορφή με της πρωτοβάθμιας. Εκεί γίνεται η καθίζηση της ενεργού ιλύος μέρος της οποίας αντλείται προς την μηχανική πάχυνση και η ιλύς ανακυκλοφορίας αντλείται προς την δεξαμενή επιλογής.



Εικόνα 1. 6: Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (Πηγή ΔΕΥΑΧ)

Τριτοβάθμια επεξεργασία/Απολύμανση

Η απολύμανση των λυμάτων επιτυγχάνεται μέσω τροφοδοσίας διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου (NaClO) με 15% ενεργό χλώριο. Η δεξαμενή χλωρίωσης έχει διαστάσεις 24 m μήκος, 10 m πλάτος και 2,5 m βάθος, δίνοντας ωφέλιμο όγκο 600 m^3 . Ο χρόνος επαφής είναι 30 min με σχεδιαζόμενη συγκέντρωση. Η συγκέντρωση των FC μετά την απολύμανση είναι της τάξεως 176 CFU/100 mL. Στο τέλος της δεξαμενής χλωρίου γίνεται αποχλωρίωση των λυμάτων. Ο υποθαλάσσιος αγωγός διάθεσης είναι κατασκευασμένος από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας διαμέτρου 710 mm, έχει μήκος 110 m και καταλήγει σε βάθος 16 m.



Εικόνα 1. 7: Δεξαμενή χλωρίωσης (Πηγή: ΔΕΥΑΧ)

Άλλες διεργασίες που πραγματοποιούνται στην μονάδα και αφορούν την επεξεργασία της ιλύος είναι η μηχανική πάχυνση, η προπάχυνση, αναερόβια χώνευση, μεταπάχυνση, αφυδάτωση. Επίσης λειτουργεί σύστημα απόσμησης.

Όσον αφορά τα λειτουργικά στοιχεία, η εγκατάσταση επεξεργάζεται κατά μέσο όρο 20.323 m^3/d και επιτυγχάνει ποσοστά απομάκρυνσης για το οργανικό φορτίο (BOD_5) 98,9%, για τα στερεά 97,8% και για την αμμωνία 99%. Μετά την απολύμανση η μικροβιολογική ποιότητα της εκροής αντιστοιχεί σε επίπεδα πόσιμων επιφανειακών νερών (<100 CFU TC/100 mL νερού) (Πηγή: ΔΕΥΑΧ).

1.5.2. ΧΛΩΡΙΩΣΗ

Η πιο κοινή μέθοδος απολύμανσης των αστικών λυμάτων παγκοσμίως, είναι η χλωρίωση, λόγω της αποτελεσματικότητας της ενάντια στα περισσότερα παθογόνα κοπρανώδους προέλευσης, την εύκολη και σχετικά οικονομική εφαρμογή και την υπολειμματική της δράση. Η οξειδωτική δράση των ιόντων χλωρίου προσβάλλει μεγάλο εύρος παθογόνων καταστρέφοντας την κυτταρική μεμβράνη, την λειτουργικότητα των ενζύμων και των πρωτεϊνών και την δομή του γενετικού υλικού. Έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αδρανοποίηση βακτηρίων και μυκήτων, όμως μικροβιακές ομάδες όπως οι κύστες πρωτόζωων και ιοί έχουν αυξημένη ανθεκτικότητα στην χλωρίωση και απαιτούν μεγαλύτερη απολυμαντική δόση. Η χλωρίωση των επεξεργασμένων λυμάτων πριν την απόρριψη τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, αλλά και του πόσιμου νερού πριν την είσοδο του στο υδρευτικό δίκτυο, έχει ελαχιστοποιήσει τους κινδύνους προσβολής της δημόσιας υγείας (Greenway 2005; Venieri and Mantzavinos 2017).

Οι κύριες ενώσεις του χλωρίου που χρησιμοποιούνται στην απολύμανση αστικών λυμάτων είναι το χλώριο (Cl_2), το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl), το υποχλωριώδες ασβέστιο [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$] και το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2). Τα υποχλωριώδη άλατα προτιμούνται του χλωρίου διότι είναι πιο ασφαλή στη μεταφορά και αποθήκευση τους. Όμως και το υποχλωριώδες νάτριο απαιτεί ειδικές συνθήκες αποθήκευσης λόγω της διαβρωτικότητας του και της απελευθέρωσης αέριου χλωρίου. Επίσης, το κόστος αγοράς του είναι 150-200% μεγαλύτερο του υγρού χλωρίου. Όταν το NaOCl προστεθεί στο νερό, υδρολύεται σε υποχλωριώδες οξύ (HOCl) το οποίο ιονίζεται σε υποχλωριώδες ιόν (OCl^-). Μαζί, αποτελούν το «ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο». Η αναλογία των δύο αυτών μορφών εξαρτάται από την θερμοκρασία και το pH και είναι καθοριστική για την θανάτωση των μικροοργανισμών, καθώς το υποχλωριώδες οξύ είναι 40-80 φορές πιο ισχυρό απολυμαντικό από το ιόν του. Το υποχλωριώδες οξύ αντιδρά και με την αμμωνία που περιέχεται στα υγρά απόβλητα προς σχηματισμό μονο- και δι-χλωραμίνης (NH_2Cl και NHCl_2) και τριχλωριούχου αζώτου (NCl_3). Σε αυτές τις ενώσεις το χλώριο ονομάζεται «δεσμευμένο-διαθέσιμο χλώριο» και λειτουργεί επίσης ως απολυμαντικό όμως με πολύ αργή δράση. Για την εκτίμηση και την σύγκριση της αποτελεσματικότητας των διάφορων ενώσεων υπολογίζεται το πραγματικό χλώριο, δηλαδή το κατά βάρος ποσοστό του Cl_2 στην ένωση και το διαθέσιμο χλώριο, που αποτελεί δείκτη της οξειδωτικής ισχύος και βασίζεται στην τιμή σθένους του χλωρίου στην ένωση. Επειδή το ελεύθερο χλώριο όχι μόνο αντιδρά με την αμμωνία αλλά είναι και ιδιαίτερα οξειδωτικό αντιδραστήριο, για να εξασφαλιστεί αποδοτική απολύμανση, χρειάζεται να προστεθεί αρκετή ποσότητα ώστε να οξειδωθούν όλες οι διαθέσιμες ενώσεις και το επιπλέον χλώριο να παραμείνει ελεύθερο ώστε να συμμετάσχει στην απολύμανση. Η διεργασία αυτή ονομάζεται «χλωρίωση σημείου καμπής» (breakpoint chlorination). Σε διηθημένη δευτεροβάθμια εκροή, εκτιμάται ότι η τιμή $C_R t$ (C_R : συγκέντρωση υπολειμματικού ελεύθερου χλωρίου, mg/L, t: χρόνος επαφής, min) για μείωση των βακτηρίων και ιών κατά 99,9% είναι 1,5-3 mg min/L και 4-5 mg min/L αντίστοιχα (pH~7, T~20°C). Για την χλωραμίνη, οι αντίστοιχες τιμές είναι 30-75 mg min/L και 500-800 mg min/L. Η μεγάλη απόκλιση φανερώνει την σημασία της χλωρίωσης σημείου καμπής. Για να επιτευχθεί 99,9% μείωση των κολοβακτηριοειδών σε 30 min, η δόση χλωρίου (βασισμένη στο δεσμευμένο χλώριο) είναι περίπου 6-20 mg/L. Η χαμηλή συγκέντρωση BOD και COD στο απόβλητο είναι καθοριστική για να επιτευχθεί η απολύμανση χωρίς κατασπατάληση του χλωρίου (Metcalf and Eddy 2003).

Το μεγάλο μειονέκτημα της χλωρίωσης είναι τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα απολύμανσης (DBPs), που σχηματίζονται μέσω αντιδράσεων με τα χουμικά οξέα. Τα πιο κοινά DBPs είναι τα τριαλογονομεθάνια (THM) και τα αλογονοοξικά (HAA), όμως παράγεται μεγάλη ποικιλία και άλλων οργανοαλογονωμένων ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές είναι ιδιαίτερης σημασίας εξαιτίας των επιπτώσεων που έχουν στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Για παράδειγμα, το χλωροφόρμιο και τα αλογονομεθάνια

είναι γνωστό ότι προκαλούν καρκίνο και χρωμοσωμικές ανωμαλίες στον άνθρωπο και τα ζώα. Πιθανή εναλλακτική είναι η χρήση χλωραμινών αντί ελεύθερου χλωρίου, οι οποίες όμως όπως αναφέρθηκε χρειάζονται μεγαλύτερο χρόνο επαφής και υψηλότερες συγκεντρώσεις για να είναι αποδοτικές. Επίσης, η σύνθεση τους χρειάζεται να γίνει με πόσιμο νερό που περιέχει μικρή συγκέντρωση χουμικών, με αποτέλεσμα την αύξηση του οικονομικού και περιβαλλοντικού κόστους (Metcalf and Eddy 2003).

Σε περιπτώσεις όπου η χαμηλή υπολειμματική συγκέντρωση χλωρίου μπορεί να έχει τοξικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς, εφαρμόζεται η αποχλωρίωση της επεξεργασμένης εκροής. Πρόκειται για την αναγωγή του χλωρίου με αντιδραστήρια όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2) ή το μεταθειώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), ή την προσρόφηση του σε ενεργό άνθρακα (Metcalf and Eddy 2003).

1.6. ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ

Οι υδροβιότοποι αποτελούν οικοσυστήματα που καλύπτονται από ρηχά (<2 m) ή/και επιφανειακά νερά, μόνιμα ή εποχιακά. Καταλαμβάνουν περίπου $9 \times 10^6 \text{ km}^2$, δηλαδή το 5-8% της επιφάνειας της γης. Η χλωρίδα των υδροβιοτόπων περιλαμβάνει είδη προσαρμοσμένα σε υποστρώματα με υψηλή υγρασία και περιορισμένο αερισμό (Vymazal 2011).

Οι φυσικοί υδροβιότοποι για πολλούς αιώνες χρησιμοποιούνταν ως αποδέκτες υγρών αποβλήτων, περισσότερο για λόγους εύκολης απομάκρυνσης, παρά στα πλαίσια ενός προγράμματος επεξεργασίας. Η ανεξέλεγκτη όμως απόρριψη λυμάτων, στις περισσότερες περιπτώσεις, οδήγησε σε υποβάθμιση των οικοσυστημάτων. Οι γνώσεις που έχουν αποκτηθεί από την δεκαετία του 1950 και ύστερα, σχετικά με την οικολογική αξία των υδροβιοτόπων είχαν ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της χρήσης τους ως αποδέκτες λυμάτων και την απαγόρευση της σε αρκετές χώρες (Vymazal 2011).

1.6.1. ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ

Τα πρώτα πειράματα σχετικά με την χρήση τεχνητών υδροβιοτόπων (T/Y, Constructed Wetlands-CW) για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων διεξήχθησαν την δεκαετία του 1950, από την Δρα Käthe Seidel στη Γερμανία. Τα επόμενα χρόνια, η ιδέα των τεχνητών υδροβιοτόπων μελετήθηκε από πολλούς επιστήμονες ανά τον κόσμο, χωρίς κάποια επισήμως συντονισμένη προσπάθεια για ανταλλαγή πληροφοριών. Ο πρώτος τεχνητός υδροβιότοπος στην Ευρώπη, κατασκευάστηκε το 1967, στην Ολλανδία (Vymazal 2011).

Τη δεκαετία του 1980, εντείνεται η ανταλλαγή πληροφοριών στην Ευρώπη, αλλά και παγκοσμίως, με τη διεξαγωγή συνεδρίων και σεμιναρίων. Απόρροια του έντονου ενδιαφέροντος, ήταν η ίδρυση Ευρωπαϊκής συντονιστικής ομάδας, τον Οκτώβριο του 1986. Η ομάδα αποτελείτο από αντιπροσώπους 10 χωρών-μελών και αναγνωρίστηκε από την Επιτροπή Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (CEC) και τον EWPCA (European Water Pollution Control Association) ως σύνδεσμος ειδικών επί των τεχνητών υδροβιοτόπων. Δύο από τους βασικούς στόχους της ομάδας ήταν η σύνταξη οδηγιών σχεδιασμού και λειτουργίας τεχνητών υδροβιοτόπων και η διοργάνωση ενός συνεδρίου που θα συγκέντρωνε τους κορυφαίους γνώστες του αντικειμένου. Το συνέδριο πραγματοποιήθηκε το 1990 στο Cambridge και στην διάρκεια του, συντάχθηκαν οι Ευρωπαϊκές οδηγίες για τους τεχνητούς υδροβιότοπους (Vymazal 2011).

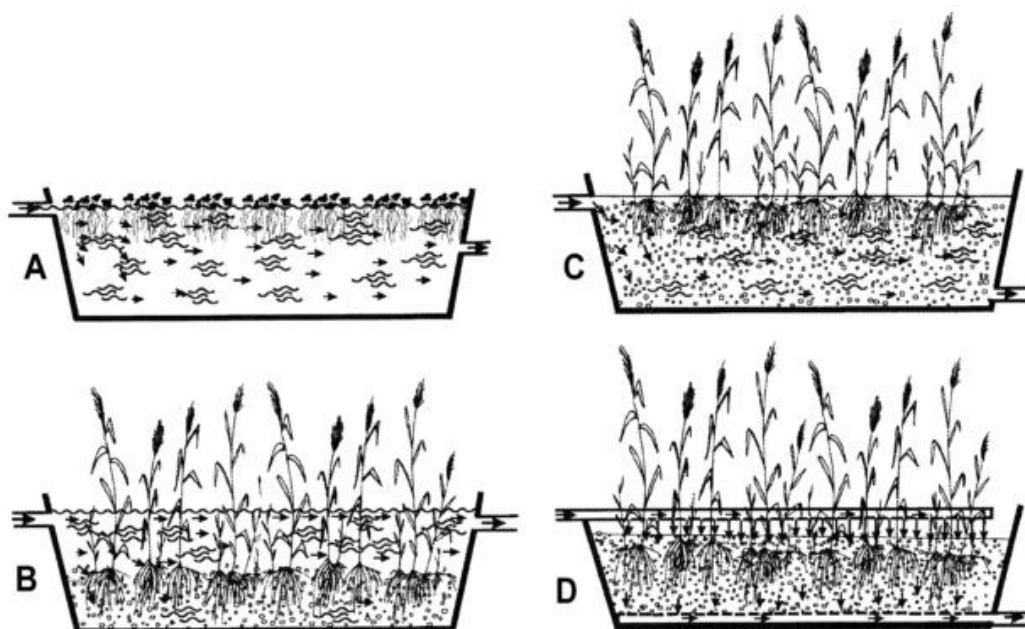
Από το 1990 η σχετική τεχνογνωσία εξαπλώθηκε παγκοσμίως και συνεχίζει να αναπτύσσεται. Πλέον, οι τεχνητοί υδροβιότοποι θεωρούνται ένα αξιόπιστο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εφαρμόζεται σε λύματα αστικής, αγροτικής και

βιομηχανικής προέλευσης, καθώς και σε υγρά απόβλητα ορυχείων (Stottmeister et al. 2003).

1.6.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΩΝ

Οι Τ/Υ μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με την υδρολογία τους σε επιφανειακής ροής (Free Water Surface Flow- FWSF) και υποεπιφανειακής ροής (Subsurface Flow- SSF) και ανάλογα με την πορεία της ροής, σε κάθετης και οριζόντιας ροής. Άλλη κατηγοριοποίηση γίνεται με βάση το είδος της βλάστησης: επιπλέουσα, αναδυόμενη ή ριζωμένη υδροτοπική. Με συνδυασμό διαφορετικών τύπων προκύπτουν υβριδικοί τεχνητοί υδροβιότοποι (Vymazal 2011).

Η παρούσα μελέτη αναφέρεται σε τεχνητό υδροβιότοπο οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής και σε αυτόν τύπο θα γίνει εκτενέστερη αναφορά.



Εικόνα 1. 8: Διαφορετικοί τύποι λιμνών/υδροβιότοπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων: A: Οριζόντιας επιφανειακής ροής με επιπλέουσα βλάστηση B: Οριζόντιας επιφανειακής ροής με αναδυόμενη βλάστηση C: Οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής D: Κάθετης ροής (Πηγή: Stottmeister et al., 2003)

1.6.3. ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ ΥΠΟΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΡΟΗΣ

Στους τεχνητούς υδροβιότοπους οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής (HSSF CWs), το λύμα εισέρχεται από ένα ή περισσότερα σημεία που βρίσκονται στο ύψος του πορώδους υποστρώματος, ρέει οριζοντίως κατά μήκος του συστήματος και εξέρχεται αντιδιαμετρικά της εισόδου, από σημείο το οποίο καθορίζει και την στάθμη του νερού. Το επεξεργασμένο λύμα συλλέγεται προς επαναχρησιμοποίηση ή απορρίπτεται (Thurston et al., 2001; Vymazal, 2011).

Τα φυτά, έρχονται σε επαφή με το λύμα μέσω των ριζών τους που εξαπλώνονται στο υπόστρωμα. Συνεπώς, η ριζόσφαιρα είναι η ενεργός ζώνη των τεχνητών

υδροβιοτόπων υποεπιφανειακής ροής. Εκεί πραγματοποιούνται οι φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες οι οποίες προκαλούνται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των φυτών, των μικροοργανισμών, του υποστρώματος και των ρύπων (Hench et al. 2003; Stottmeister et al. 2003).

Από το 1960 και μετά, τα συστήματα υποεπιφανειακής ροής χρησιμοποιούνται ευρέως στην Ευρώπη και τις Η.Π.Α. (Stottmeister et al. 2003).

Ο ρόλος των φυτών στους SSF

Οι οξειδωτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στους υδροβιότοπους υποεπιφανειακής ροής εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα φυτά και τις αλληλεπιδράσεις τους με το νερό και το υπόστρωμα. Η επιλογή του φυτικού είδους είναι καθοριστικής σημασίας τόσο για την μακροβιότητα του συστήματος όσο και για την αποτελεσματικότητά του (Stottmeister et al. 2003).

Η επιλογή ενός φυτού που αυτοφύεται στην περιοχή ενδιαφέροντος, αυξάνει τις πιθανότητες επιβίωσης του και επιτυχίας του συστήματος. Επίσης, οι τεχνητοί υδροβιότοποι, ως ημιφυσικά συστήματα, αλληλοεπιδρούν με την περιβάλλουσα χλωρίδα και πανίδα και το καλλιεργούμενο είδος ενδέχεται να εξαπλωθεί πέραν της εγκατάστασης. Συνεπώς, η επιλογή ξενικών ειδών θα πρέπει να συνοδεύεται από αντίστοιχη μελέτη των κινδύνων εξάπλωσης για τα γύρω φυσικά οικοσυστήματα.

Τα φυτικά είδη που φαίνονται να ανταποκρίνονται καλύτερα σε ένα ημιφυσικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων είναι τα ελόφυτα, λόγω της ικανότητάς τους να επιβιώνουν στις ακραίες συνθήκες της ριζόσφαιρας που χαρακτηρίζεται από έντονη αλατότητα, υγρασία, υπερευτροφισμό και περιορισμένο οξυγόνο. Ποιο συγκεκριμένα, στην ριζόσφαιρα έχουν παρατηρηθεί οι εξής συνθήκες:

- ιδιαίτερα χαμηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό ($E_h < -200\text{mV}$), το οποίο ευνοεί τον σχηματισμό H_2S και CH_4 .
- Όξινο ή αλκαλικό pH, αναλόγως με τον τύπο του υπό επεξεργασία λύματος.
- Συσσώρευση τοξικών ουσιών προερχομένων από τα λύματα, όπως φαινολικές, τασιενεργές (επιφανειοδραστικές), βιοκτόνες, βαρέα μέταλλα κ.α.
- Υψηλή αλατότητα

Ελόφυτα που είναι αρκετά ανθεκτικά για να ανταπεξέλθουν και προτιμούνται στους Τ/Υ είναι το καλάμι (*Phragmites australis*), διάφορα είδη βούρλων (*Juncus* sp.) και ψάθας (*Typha* sp.). Συνήθως οι SSF είναι συστήματα μονοκαλλιέργειας, έχει όμως φανεί πως οι πολυειδικοί τεχνητοί υδροβιότοποι μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικοί και ανθεκτικοί. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές ιδιότητες κάθε είδους αλλά και στην ποικιλία της μικροβιακής χλωρίδας και της μικροπανίδας που το συνοδεύει. Επίσης, η παρουσία διαφορετικών φυτικών ειδών, εγγυάται ένα πιο

σταθερό σύστημα, που μπορεί να ανταποκριθεί ευκολότερα στις μεταβολές θερμοκρασίας και υγρασίας.

Ο ρόλος των φυτών σε αυτά τα συστήματα, συνοψίζεται στην παροχή οξυγόνου, τη διήθηση, τη μόνωση κατά τον χειμώνα, την παροχή επιφανείας για την ανάπτυξη βακτηρίων, την πρόσληψη και αποθήκευση θρεπτικών και την έκκριση βακτηριοκτόνων ουσιών μέσω των ριζών (Stefanakis and Tsihrintzis 2009; Vymazal 2011).

Υπόστρωμα

Το εδαφικό υπόστρωμα ενός τεχνητού υδροβιότοπου είναι το κύριο υποστηρικτικό μέσο για την ανάπτυξη των φυτών και του βιολογικού υμενίου (βιοφίλμ). Επιπλέον, είναι καθοριστικής σημασίας για τις υδραυλικές διεργασίες. Η χημική σύσταση του εδαφικού υποστρώματος και οι φυσικές παράμετροι όπως το μέγεθος των κόκκων, ο βαθμός ομοιογένειας και ο συντελεστής διαπερατότητας, επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του συστήματος από υδραυλικής και βιολογικής άποψης, αλλά και την διάρκεια ζωής του (Stottmeister et al. 2003).

Τα φυτά, με την ανάπτυξη των ριζών μεταβάλλουν τα φυσικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος και τις υδραυλικές του ιδιότητες. Η βιομάζα που αναπτύσσεται (ριζικό σύστημα και βιοφίλμ) πληρώνει τους πόρους του υποστρώματος και σε πολλές περιπτώσεις προκαλείται απόφραξη του συστήματος. Από την άλλη, νέοι πόροι δημιουργούνται μέσω της κυτταρικής αποδόμησης και της κίνησης των ριζών (Stottmeister et al. 2003; Vymazal 2011).

Από τεχνολογικής άποψης, το κύριο πρόβλημα των υδροβιότοπων είναι η απόφραξη και η μετέπειτα ανάδυση νερού στην επιφάνεια, γι' αυτό και η επιλογή του υποστρώματος μπορεί να καθορίσει την διάρκεια ζωής του συστήματος.

Στους τεχνητούς υδροβιότοπους με κάθετη ροή, φαίνεται πως το πιο αποδοτικό κρίσιμο μέγεθος κόκκων (d_{10} : το μέγεθος της διαμέτρου κάτω από το οποίο αποτελείται το 10% w/w των κόκκων) είναι από 0,06 mm έως 0,1 mm, ενώ στους οριζόντιες ροής προτιμάται μεγαλύτερο μέγεθος, όπως 0,1 mm, λόγω της μεγαλύτερης τάσης για απόφραξη. Έχει φανεί πως η καλύτερη απόδοση, από μηχανικής-υδραυλικής απόψεως αλλά και όσον αφορά στην απομάκρυνση των ρύπων, επιτυγχάνεται με την χρήση ανομοιογενούς υποστρώματος. Η επιλογή ανομοιογενούς υποστρώματος με εύρος d_{10} από 0,06 mm έως 0,1 mm προτιμάται διότι αυξάνει την διαπερατότητα (σε τιμές $>10^{-5}$ m/s), την ελεύθερη επιφάνεια για την ανάπτυξη βιολογικού υμενίου, έχει θετική επίδραση στην ανάπτυξη των ριζών και στην υδραυλική αγωγιμότητα (Stottmeister et al. 2003).

Κίνηση αερίων/φυτών

Στους υδροβιότοπους υποεπιφανειακής ροής, η εισροή αέρα και οξυγόνου στο σύστημα γίνεται κυρίως μέσω των φυτών.

Κατά το πέρασμα του από τον υδροβιότοπο, το λύμα εισέρχεται σε αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες ζώνες. Το υπόστρωμα είναι κυρίως ανοξικό/αναερόβιο λόγω της σταθερής πλήρωσης του με νερό. Οι αερόβιες ζώνες είναι ο χώρος γύρω από τις ρίζες των φυτών (Stottmeister et al. 2003).

Η ανοχή των ανωτέρων φυτών σε ανοξικές συνθήκες ποικίλλει. Συνήθως τα χερσαία φυτά είναι ευαίσθητα στην απουσία οξυγόνου, ενώ τα ελόφυτα διαθέτουν ανατομικές και φυσιολογικές προσαρμογές που τους επιτρέπουν να επιβιώνουν και τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Η ανθεκτικότητα των ελοφύτων σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου στην ριζόσφαιρα, οφείλεται στην ικανότητα τους να προμηθεύουν τις ρίζες τους με οξυγόνο, το οποίο δεσμεύουν από την ατμόσφαιρα. Μέσω διάχυσης, οι ρίζες απελευθερώνουν οξυγόνο και σχηματίζεται στην επιφάνεια τους ένα οξειδωτικό στρώμα, πάχους 1-4 mm, το οποίο τις προστατεύει από τις τοξικές ουσίες της ανοξικής και συνήθως εξαιρετικά ανηγμένης ριζόσφαιρας. Στο στρώμα αυτό, έχει μετρηθεί οξειδοαναγωγικό δυναμικό από -250mV στην εξωτερική επιφάνεια έως 500μV στην επιφάνεια των ριζών (Stottmeister et al. 2003).

1.6.4. ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΙ ΚΑΙ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 1970, παρατηρήθηκε η βακτηριοκτόνος δράση των ανώτερων φυτών και έγιναν στην Γερμανία οι πρώτες εφαρμογές τεχνητών υδροβιότοπων με σκοπό την απολύμανση λυμάτων (Vymazal and Jan 2010).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι εκκρίσεις των ριζών εμποδίζουν την ανάπτυξη ορισμένων βακτηρίων ενώ ταυτόχρονα ευνοούν την ανάπτυξη άλλων. Εκτός της οξειδωτικής επιφάνειας των ριζών, άλλοι μηχανισμοί και διεργασίες έμμεσα ευνοούμενες από τα φυτά, όπως και η δράση πρωτόζωων, επηρεάζουν την βιοσύνθεση της ριζόσφαιρας (Stottmeister et al. 2003).

Οι παράγοντες και οι διεργασίες που προκαλούν αδρανοποίηση παθογόνων βακτηρίων στους τεχνητούς υδροβιότοπους συνοψίζονται στις εξής (Stottmeister et al. 2003; Greenway 2005):

- μηχανικές: διήθηση, καθίζηση, προσρόφηση και συσσωμάτωση
- βιολογικές: θήρευση από πρωτόζωα, λυτικά βακτήρια και βακτηριοφάγους, ανταγωνισμός, φυσικός θάνατος
- χημικές: οξείδωση, επίδραση τοξινών προερχόμενων από άλλους μικροοργανισμούς ή φυτά
- φυσικοχημικές: ηλιακή ακτινοβολία (UV) και θερμότητα

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής, έχουν την δυνατότητα να μειώνουν τις συγκεντρώσεις κολοβακτηριοειδών μέχρι και σε ποσοστά 95-100%. Είναι συνηθισμένο όμως, στην έξοδο του υδροβιοτόπου να εντοπίζονται κολοβακτηριοειδή σε συγκεντρώσεις 1000 CFU/100 mL. Οι συγκεντρώσεις αυτές όμως, παρατηρούνται συχνά και σε φυσικούς υδροβιότοπους που δεν λειτουργούν ως συστήματα επεξεργασίας λυμάτων (IWA, 2000) και είναι εντός των νόμιμων ορίων για το νερό που προορίζεται για άρδευση καλλιεργειών και γηπέδων γκολφ (Greenway 2005).

Εκτός από βακτήρια, πρωτόζωα και μικρά αρθρόποδα, μεγαλύτερα ζωικά είδη όπως πτηνά και αμφίβια προσελκύονται και εγκαθίστανται στους τεχνητούς υδροβιότοπους. Το γεγονός αυτό αποτελεί μία από τις οικολογικές υπηρεσίες των ημιφυσικών αυτών συστημάτων, αφού προσφέρουν τροφή και χώρο για την κατασκευή φωλιών. Από την πλευρά της, η ύπαρξη μακροπανίδας συμβάλλει στην υγεία και σταθερότητα του συστήματος, τον περιορισμό των ενοχλητικών εντόμων, όπως κουνούπια, και την αισθητική αναβάθμιση. Ωστόσο, χρειάζεται να ληφθεί υπόψη ότι τα ίδια τα ζώα είναι δυνατόν να προκαλέσουν αύξηση της συγκέντρωσης των δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης, με τις απεκρίσεις τους. Έχουν ανιχνευθεί ολικά και κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή με μέγιστες συγκεντρώσεις $1,2 \times 10^3$ CFU/100 mL και $4,3 \times 10^2$ CFU/100 mL, αντίστοιχα σε τεχνητό υδροβιότοπο που τροφοδοτούταν με πόσιμο νερό και άρα οι συγκεντρώσεις κολοβακτηριοειδών στην είσοδο ήταν μηδενικές. Προκύπτει λοιπόν, ότι η εμφάνιση κολοβακτηριοειδών οφείλεται στην πανίδα του υδροβιότοπου και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την εκτίμηση της αποδοτικότητας του συστήματος στην επεξεργασία αστικών αποβλήτων (Thurston et al. 2001).

1.6.5. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΩΝ

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι κι η δυνατότητα τους να επεξεργάζονται υγρά απόβλητα έχουν μελετηθεί για πάνω από 6 δεκαετίες και εφαρμόζονται από την δεκαετία του 1970 στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Αρχικά, θεωρήθηκαν κατάλληλοι για εφαρμογή σε μικρή κλίμακα, όπως στην επεξεργασία λυμάτων μικρών κοινοτήτων. Πλέον, κατασκευάζονται υδροβιότοποι με μέγεθος ικανό να καλύψει τις ανάγκες κοινοτήτων πολυπληθέστερων των χιλίων ατόμων. Υπάρχουν βέβαια ορισμένοι περιορισμοί, όπως η χαμηλή απομάκρυνση φωσφόρου, που χρειάζεται να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή της μεθόδου επεξεργασίας (Stottmeister et al. 2003; Vymazal 2011).

Τα πλεονεκτήματα τους σε σχέση με μία συμβατική μονάδα επεξεργασίας λυμάτων είναι αρκετά. Πρόκειται για συστήματα με χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, απλό και εύκολο χειρισμό και συντήρηση που δεν απαιτούν εξειδικευμένο προσωπικό. Έχουν χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, καθώς η

λειτουργία τους βασίζεται στην εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας από τα φυτά και σε φυσικές βιοχημικές διεργασίες (Vymazal and Jan 2010). Υπάρχουν ωστόσο, αρκετά μειονεκτήματα και προβληματισμοί, στα οποία καλούνται να απαντήσουν οι ίδιες οι εφαρμογές αλλά και οι πειραματικές δοκιμές που εξακολουθούν να βρίσκονται στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος.

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα είναι ότι με την χρήση τεχνητών υδροβιοτόπων για την επεξεργασία υγρών λυμάτων, μπορούν να εξοικονομηθούν υδάτινοι πόροι, αφού καθίσταται δυνατή η ανάκτηση και η επαναχρησιμοποίηση νερού. Ωστόσο, με τη μακροχρόνια άρδευση καλλιεργειών με νερό που προέρχεται από λύμα, είναι πιθανή η συσσώρευση ανθεκτικών ρύπων στο έδαφος, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την ξεχωριστή επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και με συνεχή παρακολούθηση (Stottmeister et al. 2003).

Επίσης, η μεγάλη ποσότητα φυτικής βιομάζας που παράγεται από τους τεχνητούς υδροβιότοπους μπορεί να αξιοποιηθεί οικονομικά, ως καύσιμη ύλη, ως πρώτη ύλη στην χαρτοβιομηχανία κ.α., αναλόγως με τις κοινωνικοοικονομικές και κλιματικές συνθήκες της εκάστοτε κοινωνίας.

Η εφαρμογή τους μπορεί να είναι γεωγραφικά ευρεία, αφού έχει αποδειχθεί ότι τα ημιφυσικά αυτά συστήματα αποδίδουν επαρκώς και υπό ψυχρές κλιματικές συνθήκες. Επίσης, οι απαιτήσεις σε έκταση είναι σχετικά μικρές, ώστε οι τεχνητοί υδροβιότοποι μπορούν και εφαρμόζονται ακόμη και σε πυκνοκατοικημένες χώρες όπως η Δανία και η Ολλανδία (Vymazal 2011).

Ωστόσο, η έκταση που απαιτούν παραμένει μεγαλύτερη από ότι μια συμβατική μονάδα βιολογικού καθαρισμού. Είναι όμως σημαντικό, ότι οι υδροβιότοποι εκτός από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, προσφέρουν αισθητικές και οικολογικές υπηρεσίες, σε αντίθεση με τις κτιριακές εγκαταστάσεις μιας μονάδας βιολογικού καθαρισμού. Οι τεχνητοί υδροβιότοποι μπορούν να λειτουργήσουν ως φυσικά οικοσυστήματα και ως τέτοια, να αποτελέσουν καταφύγιο άγριας ζωής, να συμβάλλουν στην παραγωγή οξυγόνου, την εδαφογένεση και την μείωση της διάβρωσης του εδάφους (Greenway 2005).

Ένα σύνηθες μειονέκτημα των τεχνητών υδροβιοτόπων είναι η αύξηση των κουνουπιών, καθώς αυτά εναποθέτουν τα αυγά τους σε στάσιμα νερά. Ωστόσο, μελέτη σε τέσσερις Τ/Υ αστικών αποβλήτων, έδειξε ότι η παρουσία ποικιλίας φυτών και περιφύτων, οδηγεί σε μεγαλύτερη ζωική βιοποικιλότητα (μικρο-αρθρόποδα όπως κοπήποδα, οστρακοειδή, έντομα, μικρά ψάρια και αμφίβια, πτηνά) και άρα σε ένα πιο σύνθετο τροφικό πλέγμα, χάρη στο οποίο ελέγχεται ο πληθυσμός των κουνουπιών. Αντίθετα, σε μονοειδικά συστήματα ήταν μικρότερη και η ποικιλία των θηρευτών με αποτέλεσμα την αύξηση των κουνουπιών (Greenway 2005). Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί πως και οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

περιλαμβάνουν ακάλυπτες δεξαμενές με στάσιμα νερά στα οποία μπορούν τα κουνούπια να εναποθέσουν τα αυγά τους.

Γενικά, οι τεχνητοί υδροβιότοποι αποτελούν μία βιώσιμη εναλλακτική στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που μετρά ήδη δεκάδες χιλιάδες εφαρμογές ανά τον κόσμο.

1.7. ΦΩΤΟΛΥΣΗ-ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1.7.1. ΦΩΤΟΛΥΣΗ

Ως φωτόλυση, ορίζεται η διάσπαση μιας χημικής ουσίας που προκαλείται από φωτεινή ενέργεια. Φωτόλυση μπορούν να προκαλέσουν τα φωτόνια του ορατού φάσματος, αλλά κυρίως του υπεριώδους καθώς περιέχουν περισσότερη ενέργεια (Goslan et al. 2006).

Οι οργανικές ενώσεις που είναι διαλυμένες στα επιφανειακά νερά (Natural Organic Matter- NOM) αλλά και στα υγρά απόβλητα (Effluent Organic Matter- EfOM), όταν εκτεθούν επαρκώς στο ηλιακό φως, φωτολύονται και σχηματίζουν ενεργές μορφές οξυγόνου, όπως $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, H_2O_2 , οι οποίες προκαλούν περαιτέρω οξειδώσεις και διάσπαση οργανικών και ανόργανων ενώσεων (Gomes et al. 2009).

Αδρανοποίηση μικροοργανισμών με ηλιακή ακτινοβολία

Η αδρανοποίηση μικροοργανισμών με ηλιακή ακτινοβολία (Solar Disinfection, SODIS) μελετάται από τους επιστήμονες εδώ και περισσότερα από 30 χρόνια, όμως πρακτικά, εφαρμόζεται από την αρχαιότητα. Τελετουργικά που πραγματοποιούνταν μέχρι και 2000 χρόνια πριν σε περιοχές της Ινδίας και αναφέρονται στον εξαγνισμό του νερού από τον ήλιο, ουσιαστικά περιγράφουν πρωτόγονες μεθόδους απολύμανσης μέσω της φωτόλυσης. Η πρώτη εκτενής μελέτη της μικροβιοκτόνου δράσης της ηλιακής ακτινοβολίας έγινε από τους Downes και Blunt το 1877, όμως σύγχρονη έρευνα πραγματοποιήθηκε πρώτη φορά το 1984 από τον Aftim Acra και τους συνεργάτες του που δοκίμαζαν να αδρανοποιήσουν παθογόνους μικροοργανισμούς σε μολυσμένο νερό (McGuigan et al. 2012).

Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας που μπορεί να έχει μικροβιοκτόνα δράση είναι το ερυθρό, το υπέρυθρο και το UV-A (Oates et al. 2003; Goslan et al. 2006). Οι κύριοι μηχανισμοί μικροβιακής αδρανοποίησης είναι οι εξής:

- Η απορρόφηση της UV-A ακτινοβολίας από το DNA, μπορεί να προκαλέσει την ένωση παρακείμενων πυριμιδινών (θυμίνη και κυτοσίνη) προς σχηματισμό διμερών πυριμιδινών, παρεμποδίζοντας έτσι την ένωση των δακτυλίων θυμίνης και κυτοσίνης με τις συμπληρωματικές τους βάσεις. Η αλλαγή αυτή στην δομή του DNA εμποδίζει τα ένζυμα πολυμεράσες, που είναι υπεύθυνα για την αντιγραφή του, να συνεχίσουν την κίνηση τους κατά μήκος του μορίου, με αποτέλεσμα να τερματίζουν πρόωρα την αντιγραφή στην περιοχή του διμερούς, να υπερπηδούν το προβληματικό σημείο, ή να εναποθέτουν τυχαίες βάσεις κατά την αντιγραφή και την μεταγραφή. Η αποσταθεροποίηση της διπλής έλικας του DNA και οι μεταλλάξεις, εάν δεν διορθωθούν μπορεί να προκαλέσουν κυτταρικό θάνατο (Venieri and Mantzavinos 2017).

- Η διεγερση των ενδοκυττάρων φωτοευαισθητοποιών, όπως πορφυρίνες, φλαβόνες, κινίνες, NADH/NADPH, από την υπεριώδη ακτινοβολία, φαίνεται πως οδηγεί στον σχηματισμό ενεργών μορφών οξυγόνου, εντός του κυττάρου. Οι ενεργές μορφές οξυγόνου και κυρίως το $\cdot\text{OH}$, είναι ιδιαίτερα αντιδραστικές και είναι γνωστό πως προκαλούν φθορά στο DNA, οξειδώνουν τα δομικά αμινοξέα των πρωτεϊνών και τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των λιπιδίων. Το RNA, ως πιο ασταθές μόριο, είναι ακόμη πιο ευάλωτο στην οξειδωτική πίεση των ROS και υπόκειται σε περισσότερες βλάβες. Έτσι, ακόμη και μικρότερη δόση UV-A, που δεν επαρκεί για να βλάψει άμεσα το DNA, μπορεί έμμεσα να προκαλέσει κυτταρικό θάνατο, μέσω των ROS (McGuigan et al. 2012; Misstear et al. 2013).
- Έξω από τα μικροβιακά κύτταρα, οι οργανικές φωτοευαίσθητες ενώσεις που βρίσκονται διαλυμένες στο νερό (είτε πρόκειται για επιφανειακό νερό είτε για λύμα) όπως οι χρωστικές και οι χουμικές ενώσεις, απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία και πραγματοποιούν φωτοχημικές αντιδράσεις που έχουν ως προϊόντα ενεργές μορφές οξυγόνου. Τα οξείδια αυτά βλάπτουν τους μικροοργανισμούς οξειδώνοντας ενώσεις της κυτταρικής τους μεμβράνης (Oates et al. 2003).
- Η φωτοχημική οξείδωση του Α-συνενζύμου, διαταράσσει το κύκλο του Krebs και οδηγεί σε αδυναμία κυτταρικής αναπνοής (Benabbou et al. 2007b).
- Το νερό, καθώς απορροφά έντονα τις ερυθρές και υπέρυθρες ακτινοβολίες, θερμαίνεται. Αν η θερμοκρασία φτάσει επίπεδα μεγαλύτερα των ορίων αντοχής των μικροοργανισμών (συνήθως 45°C), προκαλεί μετουσίωση των πρωτεϊνών τους και πιθανόν θάνατο. Έχει παρατηρηθεί έντονα συνεργιστική δράση θερμότητας και ακτινοβολίας στην αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών. Αναφορικά, για την αδρανοποίηση της *E. coli* στους 50°C , απαιτείται το ένα τρίτο της ροής UV-A σε σχέση με χαμηλότερες θερμοκρασίες (Oates et al. 2003).

Ειδικότερα για το *E. coli*, η αδρανοποίηση οφείλεται στην διατάραξη μιας σειράς κυτταρικών λειτουργιών. Μετά από σύντομη έκθεση, διακόπτεται η σύνθεση ATP και δυσχεραίνεται η εκροή μεταβολικών αποβλήτων. Στη συνέχεια, μειώνεται το δυναμικό της μεμβράνης και η πρόσληψη γλυκόζης. Ήδη σε αυτό το στάδιο τα κύτταρα δεν είναι καλλιεργήσιμα. Τέλος, η μεμβράνη χάνει την ημιπερατή της ιδιότητα και ακολουθεί λύση του κυττάρου (McGuigan et al. 2012).

Η αδρανοποίηση του *E. coli*, αλλά και το αν αυτή οφείλεται σε καταστροφή του DNA ή της κυτταρικής μεμβράνης, εξαρτάται από το μήκος κύματος, τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, την αλατότητα και τις συνθήκες επώασης μετά την ακτινοβολήση. Στο είδος περιλαμβάνονται στελέχη με διαφορετική ευαισθησία στην

ηλιακή ακτινοβολία, με αποτέλεσμα ο ελάχιστος χρόνος επεξεργασίας να ποικίλλει (McGuigan et al. 2012).

Επανενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών

Μολαταύτα, τα κύτταρα διαθέτουν ποικίλους μηχανισμούς επιδιόρθωσης του γενετικού υλικού που μπορούν να προστατεύσουν ή και να επανενεργοποιήσουν τους μικροοργανισμούς. Στα βακτήρια έχουν εντοπιστεί μηχανισμοί επιδιόρθωσης της επίδρασης της ακτινοβολίας και περιλαμβάνουν φωτεινές και σκοτεινές διεργασίες. Στην φωτοενεργοποίηση, τα ένζυμα φωτολυάσες χρησιμοποιούν φωτεινή ενέργεια (300-500 nm) για να διαχωρίσουν τα διμερή πυριμιδινών και τυχόν άλλες προβληματικές αλληλουχίες στο DNA. Οι σκοτεινοί μηχανισμοί επιδιόρθωσης, ενεργοποιούνται με διακοπή της ακτινοβολίας και περιλαμβάνουν επιδιορθώσεις στο γενετικό υλικό με εκτομή προβληματικών περιοχών, ανασυνδυασμό και την αντίδραση SOS (McGuigan et al. 2012). Παρόμοιοι μηχανισμοί, έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες μικροβιακές ομάδες όπως τα πρωτόζωα.

Η ικανότητα επανενεργοποίησης, εξαρτάται έντονα από το είδος του μικροοργανισμού και από τις συνθήκες της επεξεργασίας και αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα της μεθόδου, δεδομένου ότι στην ηλιακή απολύμανση δεν υπάρχει υπολειμματική δράση. Ως αποτέλεσμα, ο πληθυσμός των παθογόνων σε ένα δείγμα νερού, μπορεί να επανέλθει σε μη αποδεκτά επίπεδα μετά την επεξεργασία του με ηλιακή ακτινοβολία. Ο κίνδυνος είναι μεγαλύτερος όταν υπάρχει ανάγκη αποθήκευσης του δείγματος πριν την χρήση ή απόρριψη του.

Η μη αναστρέψιμη αδρανοποίηση των παθογόνων είναι εφικτή, μετά από εντονότερη μεταχείριση. Ανάλογα με την ανθεκτικότητα του μικροοργανισμού, υπάρχει μια οριακή δόση UV-A την οποία μπορεί να διαχειριστεί και πέραν της οποίας, οι βλάβες που προκαλούνται είναι μόνιμες. Το ίδιο ισχύει και για υψηλότερη συγκέντρωση ROS. Ωστόσο, το ηλιακό φως που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης περιέχει ένα μικρό ποσοστό υπεριώδους ακτινοβολίας (3-5%) που στις περισσότερες περιπτώσεις δεν βλάπτει μόνιμα το DNA των παθογόνων που απαντούν στο μολυσμένο νερό και οι ενεργές μορφές οξυγόνου έχουν περιορισμένη συγκέντρωση και μικρή διάρκεια ζωής. Προκειμένου να θεωρηθεί ασφαλής για την δημόσια υγεία και να έχει πρακτική εφαρμογή, έχουν διερευνηθεί διάφορες τεχνικές ενίσχυσης της ηλιακής απολύμανσης (Malato et al. 2007). Για την αξιολόγηση τους χρειάζεται επαναληπτικός έλεγχος της συγκέντρωσης των παθογόνων μετά από επώαση του δείγματος για αρκετές ώρες στο σκοτάδι (McGuigan et al. 2012).

1.7.2. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) περιλαμβάνουν διάφορες τεχνικές παραγωγής ενεργών μορφών οξυγόνου με σκοπό την οξείδωση ρύπων και παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό. Κάποιες από αυτές

χρησιμοποιούν την ηλιακή ή τεχνητή ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας για την παραγωγή των οξειδωτικών ριζών. Οι ΠΟΜΑ αποτελούν βιώσιμη εναλλακτική στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αφού οι ενεργές μορφές οξυγόνου είναι ιδιαίτερα αντιδραστικές, μη επιλεκτικές και ικανές να οξειδώσουν σχεδόν κάθε είδους ρύπο. Γενικά, οι ΠΟΜΑ περιλαμβάνουν τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στη δράση οξειδωτικών, όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O_3 , $O_3/UV-B$, O_3/H_2O_2), $H_2O_2/UV-B$, η ετερογενής φωτοκατάλυση (π.χ. $TiO_2/UV-A$), η ομογενής κατάλυση και οι διεργασίες Fenton και Photo-Fenton, η υγρή οξείδωση και η ηλεκτροχημική οξείδωση (Agulló-Barceló et al. 2013; Ζουμπούλης και συν. 2015).

1.7.3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η έννοια της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Plotnikow το 1910 και σήμερα χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αλλαγή του ρυθμού μίας χημικής αντίδρασης υπό την επίδραση υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ο φωτοκαταλύτης απορροφά μέρος της ακτινοβολίας και εμπλέκεται στο χημικό μετασχηματισμό των αντιδρώντων (Suib 2013).

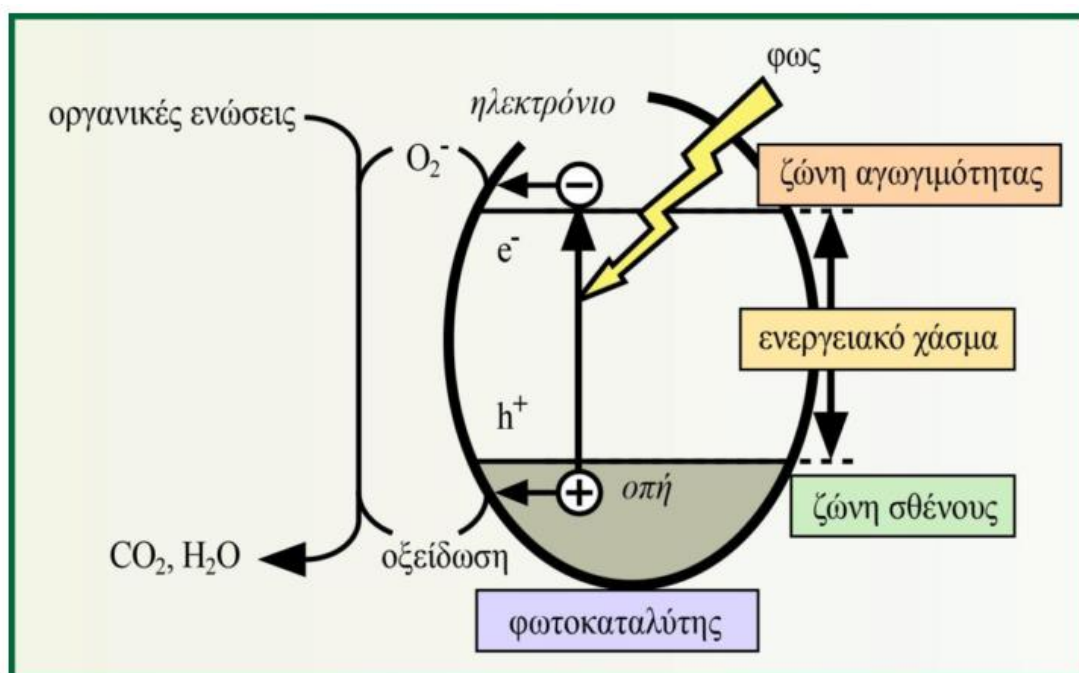
Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης και της φωτοηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης, δηλαδή της υποβοηθούμενης με ηλεκτρικό ρεύμα φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων, βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο από τις δεκαετίες του 1970 και 1980 έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, λόγω των δυνατοτήτων που παρέχει για τη φωτοχημική διάσπαση του νερού (Ζουμπούλης και συν., 2015).

1.7.4. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η φωτοκατάλυση, όπως και γενικότερα η κατάλυση, διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, την ετερογενή και την ομογενή. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αναφέρεται σε καταλυτικές αντιδράσεις και διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων όπως TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS κ.α., παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτός, οι οποίες επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος (Ζουμπούλης και συν. 2015).

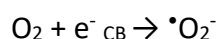
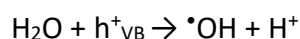
Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, ένας ημιαγώγιμος καταλύτης (π.χ. TiO_2) διαλύεται στο νερό και δρα σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη στην οποία συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Ζουμπούλης και συν. 2015). Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών για τα ημιαγώγιμα υλικά, υπάρχουν δύο κύριες ενεργειακές στάθμες. Η υψηλότερη, είναι πλήρης ηλεκτρονίων και ονομάζεται ζώνη σθένους (valence gap) και η χαμηλότερη, η ζώνη αγωγιμότητας (conduction gap) είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Το μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα (E_{bg} , Energy band gap) καθορίζει το φορτίο που απαιτείται για την ενεργοποίηση των φωτοκαταλυτικών

ιδιοτήτων του ημιαγωγού (Ευγενίδου 2005). Όταν στο μόριο προσπίπτουν φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος, το ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους διεγείρεται και μεταπηδά στην ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, κατά την διέγερση, σχηματίζονται οπές στην ζώνη σθένους (h_{VB}^+) και ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας (e_{CB}^-) (Fernández et al. 2005). Οι οπές είναι ιδιαίτερα οξειδωτικά σωματίδια και τα ηλεκτρόνια ιδιαίτερα αναγωγικά και κατά την κίνηση τους στην επιφάνεια του καταλύτη, αντιδρούν με στοιχεία, ιόντα και ενώσεις που έχουν απορροφηθεί. Οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$) (Εικόνα 1.9). Τα ηλεκτρόνια, αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο και το μετατρέπουν σε ρίζες ανιόντων σουπεροξειδίου ($\cdot O_2^-$) και υπεροξειδίου ($\cdot O_2^{2-}$) (Venieri and Mantzavinos 2017). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών, είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση (Ζουμπούλης και συν. 2015).



Εικόνα 1. 9: Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Πηγή: Ζουμπούλης και συν. 2015)

Οι αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι πολύπλοκες και περιλαμβάνουν το νερό, το διαλυμένο οξυγόνο και την επιφάνεια του καταλύτη. Μπορούν να συνοψιστούν στους παρακάτω τύπους:



Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως με τη συγκεκριμένη μέθοδο, είναι δυνατή η οξείδωση και ανόργανων ιόντων (π.χ. NO_2^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ κ.α.) (Fernández et al. 2005). Πολλές φορές, οι οπές και τα ηλεκτρόνια δεν αντιδρούν με στοιχεία του περιβάλλοντος αλλά επανασυνδέονται προς παραγωγή θερμότητας. Η ταχύτητα ανασυνδυασμού εξαρτάται από τις ιδιότητες του καταλύτη και επηρεάζει καθοριστικά την απόδοση του.

Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο βρίσκει πολλές εφαρμογές όπως στην παραγωγή καύσιμου H_2 από το νερό, στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων σε νερό αλλά και στον αέρα, για κατασκευή αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών, στην απόσμιση, την αποστείρωση κ.α. (Wang and Lewis 2006).

Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με την ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις αδρανοποίησης τοξικών ρύπων και παθογόνων μικροοργανισμών.

«Υπολειμματική δράση» ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Εκτός από την μεγαλύτερη παραγωγή ROS, ένα ακόμη μεγάλο πλεονέκτημα της φωτοκατάλυσης ως προς την φωτόλυση, είναι ότι στην πρώτη φαίνεται να υπάρχει κάποιου τύπου υπολειμματική δράση, που στην περίπτωση της απολύμανσης, σημαίνει ότι η βακτηριακή αδρανοποίηση συνεχίζεται και αφού διακοπεί η έκθεση σε ακτινοβολία. Αντίθετα, ελλείψει φωτοκαταλύτη, οι μηχανισμοί επιδιόρθωσης των βακτηρίων, ενεργοποιούνται με το που βρεθούν σε σκιά, επιτυγχάνοντας σε πολλές περιπτώσεις, μεγάλο ποσοστό επανενεργοποίησης. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για κάθε βακτήριο, υπάρχει ένα όριο στη δόση ακτινοβολίας, το οποίο όταν ξεπεραστεί, προκαλεί μη αναστρέψιμες βλάβες και κυτταρικό θάνατο. Η ύπαρξη καταλύτη στην υδατική μήτρα, μειώνει την ελάχιστη απαιτούμενη ακτινοβολία για οριστική αδρανοποίηση των μικροοργανισμών (Misstear et al. 2013).

Η υπολειμματική δράση της φωτοκατάλυσης, πιθανόν οφείλεται στην αδρανοποίηση ή και καταστροφή των ενζύμων και άλλων πρωτεϊνών που εμπλέκονται στους μηχανισμούς επιδιόρθωσης, στην αύξηση της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης που επιτρέπει την είσοδο του H_2O_2 στο εσωτερικό του κυττάρου και οδηγεί σε περισσότερες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με μόρια του κυττάρου και στην συνέχιση αλυσιδωτών αντιδράσεων που πυροδοτήθηκαν από την UVA και σχετίζονται με την υπεροξείδωση λιπιδίων (Misstear et al. 2013).

1.7.5. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Τύπος καταλύτη

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική οξείδωση των ρύπων είναι κρίσιμος. Τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές του ιδιότητες, αποτελούν παραμέτρους οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες, που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και ενεργειακό τομέα, είναι οι: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) (ημιαγωγός n-τύπου) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων (Ζουμπούλης και συν. 2015).

Επιφάνεια καταλύτη

Η ενεργότητα των καταλυτών αυξάνεται με την αύξηση της επιφάνειας τους, συνεπώς η μορφή τους παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της απολύμανσης. Καταλύτες σε μορφή κόνεως που εναιωρούνται στο υδατικό δείγμα πραγματοποιούν μικροβιακή αδρανοποίηση σε λιγότερο χρόνο από την ίδια συγκέντρωση καταλύτη δεσμευμένη σε στερεή επιφάνεια. Ωστόσο, όταν για την επανάκτηση και ανακύκλωση του καταλύτη χρειάζονται επιπρόσθετες διεργασίες, αυξάνεται το κόστος και η πολυπλοκότητα της εφαρμογής. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την ενσωμάτωση του καταλύτη σε σταθερές επιφάνειες, με χαμηλότερη όμως απόδοση, αφού μειώνεται η επιφάνεια του καταλύτη που μπορεί να αντιδράσει με μικροοργανισμούς και οργανικούς ρύπους (McGuigan et al. 2012; Venieri and Mantzavinos 2017).

Ένταση ακτινοβολίας

Με μεγαλύτερη ένταση ακτινοβολίας, επιτυγχάνεται ταχύτερα η ενεργοποίηση του καταλύτη και η αδρανοποίηση των παθογόνων (Benabbou et al. 2007a). Στην περίπτωση ενός συστήματος που βασίζεται στον φυσικό φωτισμό, η ένταση της UV-A, της συνολικής ακτινοβολίας αλλά και η διάρκεια ακτινοβολήσης είναι ευμετάβλητοι παράγοντες και εξαρτώνται από την γεωγραφική θέση. Γενικά, έχει εκτιμηθεί ότι για να εξασφαλιστεί επαρκής μικροβιακή αδρανοποίηση στο νερό, χρειάζονται 3-5 h έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία με ένταση μεγαλύτερη των 500 W/m^2 (απουσία καταλύτη). Οι περιοχές που βρίσκονται στην τροπική, υποτροπική και μερικώς στην εύκρατη ζώνη, σε χαμηλό υψόμετρο, καλύπτουν αυτές τις συνθήκες. Στην περίπτωση των εύκρατων περιοχών, πρέπει να ληφθεί υπόψη η εποχικότητα. Τοπικά καιρικά φαινόμενα, όπως η συγκέντρωση νεφών, επηρεάζουν την μικροβιακή αδρανοποίηση (Oates et al. 2003).

Συγκέντρωση καταλύτη

Η ταχύτητα παραγωγής των ROS έχει θετική εξάρτηση από την συγκέντρωση του καταλύτη. Η βέλτιστη συγκέντρωση TiO_2 για το πόσιμο νερό, που προτείνεται από τους περισσότερους ερευνητές είναι στο εύρος 0,25-1 g/L, σε συνθήκες εργαστηρίου. Με μικρότερες συγκεντρώσεις δεν γίνεται απορρόφηση όλων των διαθέσιμων φωτονίων.

Ωστόσο, έχουν παρατηρηθεί αρνητικές επιδράσεις της μεγαλύτερης συγκέντρωσης καταλύτη. Τα νανοσωματίδια του TiO_2 , περικυκλώνουν τα πολυμερή και τα κύτταρα που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω των οπών/ηλεκτρονίων αντιδρούν με τα μόρια τους. Η περίσσεια νανοσωματιδίων σχηματίζει συσσωματώματα και πολλαπλές στοιβάδες γύρω από το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων εμποδίζοντας την άμεση επαφή των τελευταίων με την ακτινοβολία αλλά και τη φωτο-ενεργοποίηση των νανοσωματιδίων που βρίσκονται προσκολλημένα σε αυτά. Τα εξωτερικά μόρια TiO_2 που ενεργοποιούνται, αν δεν έρθουν σε επαφή με κάποιο υπόστρωμα, ανασυνδυάζονται.

Η οξείδωση οργανικών μορίων απαιτεί υψηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη απ' ό,τι η αδρανοποίηση μικροοργανισμών. Αυτό πιθανόν συμβαίνει λόγω του μικρού μεγέθους των οργανικών μορίων που τους επιτρέπει να διαχέονται ανάμεσα από τα νανοσωματίδια του φωτοκαταλύτη. Επίσης, για την ίδια συγκέντρωση % κ.β., η επιφάνεια των οργανικών μορίων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των μικροοργανισμών. Ακόμη, η αδρανοποίηση των διάφορων παθογόνων γίνεται μετά από λύση της κυτταρικής τους μεμβράνης ή την καταστροφή κάποιων εκ των ζωτικών τους οργανιδίων, χωρίς φυσικά να είναι απαραίτητη η οξείδωση όλων των οργανικών μορίων που το αποτελούν. Είναι λοιπόν προφανές ότι η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από το στόχο της διεργασίας (Rincón and Pulgarin 2003; Benabbou et al. 2007a; McCullagh et al. 2007).

Διαλυμένες ουσίες και φυσικοχημικές ιδιότητες της υδατικής μήτρας

Εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καταλύτη, άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη φωτοκαταλυτική οξείδωση είναι η παρουσία οξειδωτικών ουσιών στην υδατική μήτρα, όπως H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KIO_4 , KBrO_3 , κλπ., η συγκέντρωση οργανικών και ανόργανων διαλυμένων ενώσεων και αιωρούμενων στερεών, η θερμοκρασία και το pH, τα οποία ανάλογα με τις συνθήκες μπορεί να επιταχύνουν ή να επιβραδύνουν την αποικοδόμηση.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνεργιστική δράση του TiO_2 με διάφορα οξειδωτικά, όπως το H_2O_2 και το $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Η ύπαρξη αυτών των ουσιών στο υπό επεξεργασία διάλυμα αυξάνει την απόδοση της φωτοαποικοδόμησης, γιατί διευκολύνει τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων στον καταλύτη ενώ

ταυτόχρονα δημιουργούνται και επιπλέον ελεύθερες ρίζες που ενισχύουν τη διαδικασία καθαρισμού (Ζουμπούλης και συν. 2015).

Το ισοηλεκτρικό σημείο για το TiO_2 (point of zero charge, PZC), δηλαδή η τιμή του pH στην οποία ο ημιαγωγός έχει μηδενικό φορτίο, είναι συνήθως 6,5, κυμαίνεται όμως από 4,5 έως 7,5 ανάλογα με την διαδικασία παραγωγής του. Σε πιο αλκαλικό περιβάλλον η επιφάνεια του φορτίζεται αρνητικά και σε πιο όξινο θετικά. Όταν η αρχική τιμή pH του διαλύματος είναι αρκετά όξινη (~4) ή αρκετά βασική (~9) η μικροβιακή αδρανοποίηση ξεκινάει ταχύτερα από ότι σε ένα ουδέτερο διάλυμα, χωρίς όμως να φαίνονται σημαντικές διαφορές στην συνολική απόδοση, πιθανόν γιατί η τιμή του pH μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης λόγω των ανιόντων που απελευθερώνονται (Rincón and Pulgarin 2004; Benabbou et al. 2007a).

Ανόργανα ιόντα

Τα ανόργανα ιόντα συνήθως επιβραδύνουν την οξείδωση των ενώσεων-στόχων, έχει όμως αναφερθεί η περίπτωση θετικής επίδρασης των χλωριδίων στην απολύμανση. Παρόλο που και τα ίδια καταναλώνουν ρίζες οξυγόνου, μέσω της φωτοκατάλυσης ενώνονται με οργανικές ενώσεις και σχηματίζουν οργανοχλωριωμένες ενώσεις οι οποίες είναι τοξικές και άρα ενισχύουν την απολυμαντική δράση (Marugán et al. 2008). Οι ίδιοι ερευνητές όμως, διαπίστωσαν πως όταν ο στόχος της φωτοκατάλυσης δεν είναι η απολύμανση αλλά η οξείδωση μιας χρωστικής, όλες οι διαλυμένες ενώσεις που περιέχονται στα αστικά λύματα, συμπεριλαμβανομένων των χλωριδίων, είχαν επιβραδυντική επίπτωση. Άλλο παράδειγμα, είναι η περίπτωση των καρβοξυλικών ριζών που παράγονται από την οξείδωση των ανθρακικών αλάτων και είναι μεν λιγότερο δραστικές από τις ρίζες οξυγόνου είναι όμως περισσότερο εκλεκτικές, οπότε αναλόγως του στόχου της διεργασίας, μπορεί να αυξήσουν ή να μειώσουν την απόδοση της αντίδρασης (Venieri and Mantzavinos 2017). Επίσης, η προσθήκη ιόντων σιδήρου, αλλά και η απελευθέρωση τους από άλλες ενώσεις κατά την φωτοκατάλυση, οδηγεί στην σύνθεση $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ που με φωτοδιέγερση απελευθερώνει $\cdot\text{OH}$ και $(\text{FeO})^{2+}$ όταν το pH είναι περίπου 7. Τα ιόντα σιδήρου και οι ρίζες που απελευθερώνονται από τα οξείδια σιδήρου επιταχύνουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση (Rincón and Pulgarin 2004; Benabbou et al. 2007a; Fisher et al. 2008).

Οργανικές ενώσεις

Όσον αφορά τις οργανικές ενώσεις, τα χουμικά και φουλβικά οξέα που βρίσκονται στα επιφανειακά νερά και τα αστικά απόβλητα, οξειδώνονται προς CO_2 καταναλώνοντας ROS και άρα μειώνουν την συγκέντρωσή τους. Συνήθως όμως και αναλόγως με τον καταλύτη, οι οργανικές ενώσεις μπορούν να δράσουν ως φωτοευαισθητοποιητές του καταλύτη και να αυξήσουν την απόδοσή του, αλλά και να αντιδράσουν οι ίδιες προς παραγωγή ROS (Miranda-García et al. 2011; Venieri and Mantzavinos 2017). Επίσης, τα EfOM, λειτουργούν ως θρεπτικά για τους διάφορους

μικροοργανισμούς και διασφαλίζουν τις ευνοϊκές συνθήκες για την επιβίωση και τον πολλαπλασιασμό τους ακόμη και μετά το τέλος της διεργασίας.

1.7.6. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΛΥΜΑ

Η σύσταση των υγρών αστικών αποβλήτων διαφέρει σημαντικά από τα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Τα ειδικά χαρακτηριστικά τους χρειάζεται να ληφθούν υπόψη κατά τις πειραματικές δοκιμές ώστε να υπάρξει αξιόπιστη εκτίμηση του δυναμικού απολύμανσης της φωτοκατάλυσης.

Η έρευνα στις απολυμαντικές τεχνικές πραγματοποιείται σε διάφορα υδατικά υλικά, όπως αποστειρωμένο, υπερκάθαρο ή απιονισμένο νερό για πειραματικούς λόγους, επιφανειακό και υπόγειο νερό, με σκοπό την παραγωγή πόσιμου νερού αλλά και αστικά απόβλητα τα οποία έχουν υποστεί δευτεροβάθμιο βιολογικό καθαρισμό. Η σύνθεση του νερού επηρεάζει τις κινητικές των αντιδράσεων και τους μηχανισμούς της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας λόγω της παρουσίας ή απουσίας οργανικών και ανόργανων διαλυμένων ενώσεων (Venieri and Mantzavinos 2017).

Στα αστικά απόβλητα, υπάρχει υψηλή συγκέντρωση ανόργανων ιόντων, όπως νιτρικά, θειώδη, ανθρακικά άλατα κ.α., οργανικές ενώσεις (EfOM) και διαλυμένα στερεά. Γενικά, η αυξημένη συγκέντρωση διαλυμένων ουσιών, μειώνει την απόδοση της φωτοκατάλυσης, επειδή τα ROS είναι μη επιλεκτικά αντιδραστήρια και καθώς οξειδώνουν διάφορες ενώσεις, μειώνεται η διαθεσιμότητα τους για αντίδραση με τις ενώσεις-στόχους. Ωστόσο, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των πιθανών αντιδράσεων που μπορούν να συμβούν σε ένα σύνθετο διάλυμα, η επίδραση των διαλυμένων ιόντων εξαρτάται από τις ειδικές συνθήκες κάθε πειράματος (Venieri and Mantzavinos 2017).

Θολερότητα

Οι οργανικές και ανόργανες ενώσεις μαζί, αυξάνουν την θολερότητα του νερού και άρα εμποδίζουν την διέλευση της ακτινοβολίας και την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη.

Φυσικός πληθυσμός μικροοργανισμών

Συνήθως στα εργαστηριακά πειράματα, χρησιμοποιούνται απομονωμένα στελέχη μικροοργανισμών που έχουν καλλιεργηθεί σε θρεπτικά υλικά και επαναιωρούνται στο νερό προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Έτσι, οι εργαστηριακά καλλιεργημένες αποικίες συνήθως βρίσκονται ακόμη στην λανθάνουσα φάση όταν ξεκινούν οι πειραματικές δοκιμές, γεγονός που τις καθιστά πιο ευαίσθητες σε διαδικασίες απολύμανσης, αφού η ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών εξαρτάται και από την φάση του κυτταρικού κύκλου στην οποία βρίσκονται. Επίσης, η απουσία άλλων μικροοργανισμών από το διάλυμα, πιθανόν επηρεάζει το πρότυπο αντίδρασης στην μέθοδο απολύμανσης.

Αντίθετα, σε ένα πραγματικό δείγμα υγρού αποβλήτου, υπάρχει ποικιλία στελεχών του ίδιου είδους, που έχουν ήδη προσαρμοστεί στις συνθήκες του περιβάλλοντος τους αλλά και μεγάλη ποικιλία διαφορετικών ειδών, μεταξύ των οποίων υπάρχουν ανταγωνιστικές και συμβιωτικές σχέσεις. Μέχρι τώρα, υπάρχουν λίγες πληροφορίες σχετικά με την δράση της φωτοκατάλυσης σε φυσικούς πληθυσμούς κολοβακτηριοειδών, σε πραγματικό λύμα (Agulló-Barceló et al. 2013). Γενικά, μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι ένας μικροβιακός πληθυσμός που προέρχεται από ένα μοναδικό στέλεχος που έχει καλλιεργηθεί σε ιδανικές συνθήκες χωρίς ανταγωνισμό και θρευτές και που πιθανόν έχει φυλαχτεί στο ψυγείο πριν την επαναιώρηση του και την έναρξη της διαδικασίας απολύμανσης, θα είναι λιγότερο ανθεκτικός από το σύνολο των ατόμων του ίδιου είδους που βρίσκονται σε πραγματικό λύμα, έχουν υποστεί προηγούμενα στάδια επεξεργασίας, έχουν προσαρμοστεί και βρίσκονται σε φάση πολλαπλασιασμού (McGuigan et al. 2012).

Συνοψίζοντας, η επίδραση της σύνθεσης του νερού εξαρτάται από τον στόχο της διεργασίας (απολύμανση/αποδόμηση), τις ιδιότητες του στόχου (χημική ένωση/ μικροοργανισμός), τον φωτοκαταλύτη αλλά και τις γενικότερες πειραματικές συνθήκες.

1.7.8. TiO_2

Ο πιο διαδεδομένος φωτοκαταλύτης είναι το TiO_2 , ή τιτάνια, καθώς συγκεντρώνει τα περισσότερα θετικά χαρακτηριστικά. Εκδηλώνει χημική σταθερότητα, εξαιρετική λειτουργικότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος, δεν είναι τοξικός και είναι σχετικά οικονομικός (Wang and Lewis 2006; Venieri and Mantzavinos 2017). Επίσης, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του (Ζουμπούλης και συν. 2015). Οι τρεις κρυσταλλικές δομές που μπορεί να σχηματίσει ονομάζονται ανατάση (anatase), ρουτίλιο (rutile) και μπρουκίτης (brookite), με πιο σταθερή και φωτοκαταλυτικά ενεργή την ανατάση. Έχει διαπιστωθεί καλύτερη απόδοση με συνδυασμό των μορφών ανατάση-ρουτιλίου (Luo et al. 2015).

Στον τομέα της απολύμανσης, ήδη από την δεκαετία του 1990, ο συνδυασμός TiO_2 /ηλιακή UVA έχει δοκιμαστεί από αρκετές επιστημονικές ομάδες ενάντια σε κοινούς παθογόνους μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια *E. coli*, *E. Faecalis* και TC, ιούς, πρωτόζωα και σπόρια διάφορων παθογόνων μυκήτων (Agulló-Barceló et al. 2013; Missetar et al. 2013).

Το μεγάλο μειονέκτημα του TiO_2 είναι ότι λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3,2 eV) ενεργοποιείται από φωτόνια με μήκος κύματος 390 nm (UV-A) ή λιγότερο, δηλαδή μόνο με το υπεριώδες φάσμα, το οποίο αποτελεί ένα μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας (Wang and Lewis 2006; McGuigan et al. 2012). Μία ακόμη

αρνητική ιδιότητα είναι ο ταχύς ανασυνδυασμός μεταξύ οπών και ηλεκτρονίων (Venieri and Mantzavinos 2017).

Έχουν μελετηθεί διάφορες τεχνικές για την βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 , όπως:

- Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H_2 .
- Απόθεση μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων του TiO_2 .
- Δημιουργία μικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 .
- Η φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών που προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας.
- Ενίσχυση (doping) με διάφορα μεταλλικά ιόντα, όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 , καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό (Ζουμπούλης και συν. 2015).

Ενίσχυση φωτοκαταλύτη/doping

Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες τεχνικές για την αύξηση της απόδοσης στους φωτοκαταλύτες είναι η ενσωμάτωση άλλων στοιχείων τα οποία έχουν στο p ατομικό τροχιακό τους υψηλότερη ενέργεια από ότι το $2p$ τροχιακό του οξυγόνου, ούτως ώστε να μετατοπίσουν σε υψηλότερη ενέργεια τη μέγιστη ζώνη σθένους και να ελαττώσουν το ενεργειακό χάσμα (Valence-band Maximum-VBM) (Yin et al. 2011). Όταν τα ιόντα ενσωματώνονται στο πλέγμα του καταλύτη, σχηματίζονται ενεργειακά χάσματα διαφορετικών φορτίων. Η επίδραση της ενίσχυσης εξαρτάται από τις ιδιότητες των ιόντων που χρησιμοποιούνται. Για παράδειγμα, ιόντα σιδήρου (Fe), μαγγανίου (Mn) και χαλκού (Cu) έχουν την ιδιότητα να παγιδεύουν οπές και ηλεκτρόνια, ενώ τα ιόντα κοβαλτίου (Co) μπορούν να παγιδεύσουν μόνο έναν τύπο φορτίου. Συνήθως ο συνδυασμός δύο ιόντων επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα (Malato et al. 2009).

Εντούτοις, έχουν παρατηρηθεί αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του καταλύτη από την προσθήκη μετάλλων, όπως μειωμένη ανθεκτικότητα στο φως που οδηγεί σε ταχύτερη ανάλωση του καταλύτη και αύξηση των κέντρων επανασύνδεσης οπών/ηλεκτρονίων (Venieri et al. 2014a). Σε πολλές περιπτώσεις πρόσμειξης με κατιόντα μετάλλων, η φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 μειώθηκε ακόμη και στο φάσμα UV. Αυτό οφείλεται στο ότι μειώθηκε η θερμική σταθερότητα ή στην αύξηση των κέντρων επανασύνδεσης οπών/ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του (Wang and

Lewis 2006). Όταν η ποσότητα μεταλλικών ιόντων υπερβεί μία τιμή, η επίδραση της αύξησης των κέντρων επανασύνδεσης είναι εντονότερη των ευεργετικών αλλαγών που προκαλούν, οπότε τελικά η απόδοση του καταλύτη μειώνεται (Miranda-García et al. 2011). Επίσης, η περίσσεια ιόντων σχηματίζει συσσωματώματα στην επιφάνεια του πλέγματος που εμποδίζουν την διέλευση των φωτονίων για ενεργοποίηση του καταλύτη αλλά και την επαφή αντιδρώντων για παραγωγή ROS (Li et al. 2014).

Η προσθήκη ενός ιόντος στο οξυγόνο (monodoping) αλλά και η διμερής προσθήκη ηλεκτρονιοδότη-δέκτη στο Ti και το O (codoping) έχουν δοκιμαστεί με σκοπό την μείωση του ενεργειακού χάσματος. Γενικά, θεωρούνταν ότι δυο ηλεκτρονιο-αποδέκτες ή δύο ηλεκτρονιοδότες απωθούν ο ένας τον άλλον, όμως έχουν αναφερθεί θετικά αποτελέσματα και σε αυτήν την περίπτωση. Για παράδειγμα, η διπλή ενσωμάτωση ανιόντων N στο TiO_2 φαίνεται να προκαλεί μεγαλύτερη μείωση στο ενεργειακό χάσμα από ότι η μονομερής ενσωμάτωση C ή S, παρόλο που τα C και S έχουν μεγαλύτερη ενέργεια στο p τροχιακό τους από ότι το άζωτο. Επίσης, η διμερής ενίσχυση με C και S είχε καλύτερα αποτελέσματα από ότι το κάθε ιόν ξεχωριστά (Yin et al. 2011). Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, όταν τα σύμπλοκα των ιόντων-ενισχυτών σχηματίζουν δύο οπές σε γειτονικά κέντρα του οξυγόνου, δημιουργούνται υψηλές αλληλεπιδράσεις που αυξάνουν την κινητικότητα των φορτίων στο πλέγμα και οδηγούν σε μεγαλύτερη μείωση του ενεργειακού χάσματος. Με άλλα λόγια, η διμερής ενίσχυση στο μόριο του οξυγόνου, με ομώνυμα ιόντα (binary doping) είναι πιο αποτελεσματική από την μονομερή ή την διμερή με δότη-αποδέκτη.

1.7.9. $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$

Ένας επίσης αρκετά μελετημένος φωτοκαταλύτης είναι το βαναδικό βισμούθιο (BiVO_4), ένας ημιαγωγός με χημική σταθερότητα σε υδατικά διαλύματα. Σχηματίζει τρεις κρυσταλλικές δομές, το τετραγωνικό ζιρκόνιο (tetragonal zircon), το τετραγωνικό σκελίτη (tetragonal scheelite) και το μονόκλωνο σκελίτη (monoclinic scheelite, $m\text{-BiVO}_4$). Το $m\text{-BiVO}_4$ φαίνεται πως έχει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τις άλλες δύο μορφές και μικρό ενεργειακό χάσμα (2,3-2,4 eV) (Booshehri et al. 2014). Σύμφωνα με την εξίσωση της ενέργειας των φωτονίων: $E=h \cdot c \cdot \lambda^{-1}$ (E : ενέργεια, h : σταθερά του Planck, c : ταχύτητα του φωτός, λ : μήκος κύματος), το $m\text{-BiVO}_4$ μπορεί να ενεργοποιηθεί από φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο ή ίσο των 539 nm, που αντιστοιχεί στο πράσινο φως. Τα στοιχεία που τον αποτελούν υπάρχουν άφθονα στη γη, με αρκετά χαμηλό κόστος και τοξικότητα (Yuan et al. 2014; Sharma et al. 2016a). Ωστόσο, η απόδοση του δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή, λόγω της αργής κίνησης των φορτίων και των ισχυρών απορροφητικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του (Min et al. 2014).

Μεγάλη αύξηση της αποδοτικότητας του m-BiVO₄ επιτυγχάνεται όταν συνδυάζεται με μέταλλα ή μεταλλικά οξείδια. Για παράδειγμα, όταν προστίθεται άργυρος (Ag/BiVO₄), τα μόρια του αργύρου παγιδεύουν ηλεκτρόνια και ενισχύουν τον διαχωρισμό των φορτίων στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραγωγή ROS (Xu et al. 2008; Booshehri et al. 2014).

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε BiVO₄ ενισχυμένο με οξείδια χαλκού (CuO_x), τα οποία αναμένεται να αυξήσουν την φωτοκαταλυτική απόδοση, καθώς ως ημιαγώγιμο υλικό έχουν ενεργειακό χάσμα 2,1 eV και άρα διευρύνουν το φάσμα απορρόφησης του BiVO₄ προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (Li et al. 2014).

Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός (Cu, Cuprum) είναι ένα μέταλλο με βιοστατικές ιδιότητες. Σε αντίθεση με τον άργυρο (Ag), ο οποίος επίσης έχει απολυμαντικές ιδιότητες, ο χαλκός αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τα φυτά και τα ζώα. Ωστόσο, σε μεγάλες ποσότητες είναι τοξικός. Σύμφωνα με τον WHO, το ανώτατο όριο στο πόσιμο νερό είναι 2 mg/L ενώ κατά την Ευρωπαϊκή Επιτροπή είναι 3 mg/L. Επίσης, ο χαλκός είναι φθηνότερος από τον άργυρο, οπότε από οικονομική και περιβαλλοντική άποψη, φαίνεται να είναι μια κατάλληλη επιλογή για την επεξεργασία του νερού (Yoosefi Booshehri et al. 2015).

Οι αντιβακτηριακές ιδιότητες του χαλκού φαίνεται ότι οφείλονται στα ιόντα Cu²⁺ που εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους έχουν την ικανότητα να διαταράσσουν και να διαπερνούν το κυτταρικό τοίχωμα και την κυτταρική μεμβράνη. Αφού εισέλθουν στο κύτταρο, παρεμβαίνουν σε ενζυμικές λειτουργίες, μεταλλάσσουν τη δομή πρωτεϊνών και του DNA και έτσι εμποδίζουν την έκφραση του γενετικού υλικού και προκαλούν κυτταρικό θάνατο. Συνεπώς, κάθε υλικό που μπορεί να απελευθερώσει ιόντα χαλκού, έχει αντιμικροβιακές ιδιότητες και η αποδοτικότητα του εξαρτάται από τον ρυθμό απελευθέρωσης των ιόντων (Hassan et al. 2013; Yoosefi Booshehri et al. 2015). Έρευνες έχουν δείξει ότι τα οξείδια χαλκού είναι πιο αποτελεσματικά στην αδρανοποίηση *E. coli* από ότι μόρια χαλκού και αυτό πιθανόν οφείλεται στο ότι στα οξείδια ο χαλκός βρίσκεται ήδη στην πιο οξειδωμένη κατάσταση και τα ιόντα απελευθερώνονται απευθείας ενώ στην περίπτωση των μορίων απαιτείται να προηγηθεί οξείδωση (Hassan et al. 2013).

Τα οξείδια χαλκού (CuO), απελευθερώνουν Cu²⁺, παρουσία νερού και οξυγόνου. Έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό οπότε ο ρυθμός απελευθέρωσης ιόντων είναι αρκετά αργός ώστε να επιτευχθεί μια σταθερή συγκέντρωση Cu²⁺ για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Hassan et al. 2013; Yoosefi Booshehri et al. 2015). Άλλες χρήσιμες ιδιότητες είναι η σταθερότητα, η ανθεκτικότητά και η δυνατότητα να σχηματίζουν δομές με μεγάλη επιφάνεια (Hassan et al. 2013).

Οι κρύσταλλοι των CuO, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ενισχυτές της δράσης άλλων φωτοκαταλυτών, χάρη στο στενό ενεργειακό τους χάσμα. Η ευεργετική τους

επίδραση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των οξειδίων χαλκού μέχρι μία βέλτιστη τιμή, πέραν της οποίας προκαλείται μείωση στην ενεργότητα του καταλύτη. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο ότι η περίσσεια των οξειδίων που δεν μπορεί να ενσωματωθεί στην επιφάνεια του καταλύτη, σχηματίζει συσσωματώματα που καλύπτουν τα ενεργά του κέντρα. Επίσης, μπορεί να λειτουργήσουν ως κέντρα ανασυνδυασμού (Aguilera-Ruiz et al. 2015).

Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης, η προσθήκη CuO_x ως ενισχυτή άλλων ημιαγωγών, αυξάνει την απόδοση και λόγω των βιοστατικών ιδιοτήτων του χαλκού. Σύμφωνα με αρκετές μελέτες, η απολυμαντική δράση της τιτάνιας ενισχυμένη με CuO_x είναι υψηλότερη του απλού TiO_2 κι αυτό οφείλεται όχι μόνο στην διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης αλλά και στην τοξικότητα των ιόντων χαλκού που διαρρέουν από τα οξείδια (Hassan et al. 2013; Pham and Lee 2015; Yoosefi Booshehri et al. 2015).

Το $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ είναι ένας υποσχόμενος φωτοκαταλύτης με δυνατότητες εφαρμογής στην επεξεργασία του νερού, όμως μέχρι τώρα η διαθέσιμη βιβλιογραφία αναφέρεται μόνο στην αποδόμηση χρωστικών και άλλων μορίων ανιχνευτών, και όχι σε πραγματικούς ρύπους ή παθογόνους μικροοργανισμούς, με εξαίρεση μία μελέτη στην δισφαινόλη-A (Kanigaridou et al. 2017).

1.7.10. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΗΛΙΑΚΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Η πιο απλή και οικονομική εφαρμογή για την απολύμανση επιφανειακού νερού που προορίζεται για πόση είναι η πλήρωση κοινών πλαστικών μπουκαλιών PET με νερό, και η ολιγόωρη έκθεση τους στον ήλιο. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έχει αποδειχθεί εργαστηριακά και έχουν γίνει προσπάθειες εφαρμογής σε κοινότητες της Αφρικής που αντιμετωπίζουν έλλειψη καθαρού νερού. Το μεγάλο πλεονέκτημα είναι το μηδαμινό κόστος, όμως υπάρχουν σημαντικά μειονεκτήματα, όπως η δυσκολία στην αποθήκευση λόγω του κινδύνου επανενεργοποίησης των παθογόνων και η πιθανότητα απελευθέρωσης τοξικών ενώσεων από τις φιάλες PET. Άλλο σημαντικό εμπόδιο στην αποδοχή της μεθόδου είναι η δυσπιστία των τοπικών κοινωνιών ως προς την αποτελεσματικότητα μιας τόσο απλής διαδικασίας και η έλλειψη σαφούς ένδειξης ολοκλήρωσης της απολύμανσης (Polo-López et al. 2011). Σύμφωνα με κοινή έρευνα των WHO/UNICEF του 2011, μόνο το 1% του αναπτυσσόμενου κόσμου χρησιμοποιεί την φωτόλυση ως μέθοδο απολύμανσης στις οικιακές μονάδες απολύμανσης και αποθήκευσης νερού, παρόλο που το κόστος της είναι σαφώς μικρότερο άλλων μεθόδων, όπως τα κεραμικά φίλτρα ή φίλτρα αργής άμμου (McGuigan et al. 2012).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η θερμότητα δρα συνεργιστικά με την ακτινοβολία στη μικροβιακή αδρανοποίηση. Με στόχο την αύξηση της θερμοκρασίας, γίνονται

προσαρμογές στα συστήματα ηλιακής απολύμανσης. Για παράδειγμα, συνηθίζεται τμήμα του δοχείου να βάφεται μαύρο ή η ροή του νερού να γίνεται σε διαφανείς σωλήνες, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι σε μαύρη επιφάνεια. Άλλη μέθοδος είναι η χρήση δοχείων με διπλά γυάλινα τοιχώματα, τα οποία εγκλωβίζουν την θερμότητα με τρόπο παρόμοιο των θερμοκηπίων (McGuigan et al. 2012).

Πιο διαδεδομένη, είναι η χρήση αντιδραστήρων με ανακλαστήρες αλουμινίου, γνωστοί ως CPC (Compound Parabolic Collectors). Οι καθρέφτες αλουμινίου έχουν την ιδιότητα να ανακλούν την UVA ακτινοβολία και έτσι να πολλαπλασιάζουν την ποσότητα που προσπίπτει στους διαφανείς περιέκτες (Malato et al. 2004). Επίσης, συμβάλλουν και στην αύξηση της θερμοκρασίας, αν και σε μικρότερο βαθμό από ότι οι μαύρες επιφάνειες. Ωστόσο, τα συστήματα με ανακλαστήρες έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να επιτύχουν φωτεινή αδρανοποίηση ακόμη και σε νεφελώδεις ημέρες που η θερμοκρασία δεν είναι αρκετά υψηλή για να προκαλέσει βακτηριακό θάνατο (Agulló-Barceló et al. 2013). Εργαστηριακές δοκιμές έχουν αναδείξει τους αντιδραστήρες CPC ως τους πιο αποτελεσματικούς και χρησιμοποιούνται ήδη σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας όπως το SOLWATER στην Αργεντινή, που λειτουργεί από το 2005 και το AQUACAT στην βόρειο Αφρική από το 2003 με σκοπό την απολύμανση πόσιμου νερού (Misstear et al. 2013).

Προκειμένου να υπάρχει μια σαφής ένδειξη για την επιτυχία της απολύμανσης, έχουν σχεδιαστεί αυτοματοποιημένα συστήματα μέτρησης της ληφθείσας UV ακτινοβολίας. Η ελάχιστη θανατηφόρα δόση ακτινοβολίας εξαρτάται από την σύσταση και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού, την ανθεκτικότητα του οργανισμού και τη θερμοκρασία. Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης, η αποτελεσματικότητα του καταλύτη διαμορφώνει την ελάχιστη δόση ακτινοβολίας. Συνεπώς, για να καθοριστεί η απαραίτητη δόση χρειάζεται καλή γνώση όλων των παραπάνω παραμέτρων (Polo-López et al. 2011).

1.7.11. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Από τεχνικής απόψεως, το βασικό χαρακτηριστικό ενός συστήματος επεξεργασίας νερού με ηλιακή φωτοκατάλυση είναι η χρήση του ήλιου ως πηγή ενέργειας. Στην περίπτωση των ηλιόλουστων περιοχών, όπου οι κλιματικές συνθήκες επιτρέπουν μια τέτοια εφαρμογή, μπορεί να επιτευχθεί μεγάλη εξοικονόμηση οικονομικών και φυσικών πόρων. Με την εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας αντί της χρήσης τεχνητού φωτισμού, ελαττώνεται το αρχικό κεφάλαιο του εξοπλισμού και της εγκατάστασης του αλλά και το λειτουργικό κόστος. Μεγάλης σημασίας είναι και η μείωση του περιβαλλοντικού αντίκτυπου, μέσω της χρήσης μιας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας.

Όσον αφορά στον εξοπλισμό, είναι απαραίτητη η κατασκευή ενός αυτοματοποιημένου συστήματος, που να απαιτεί μικρή ανθρώπινη παρέμβαση και να έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί μεγάλες ποσότητες λυμάτων σε όσο δυνατόν μικρότερο χρονικό διάστημα. Με την αύξηση της πολυπλοκότητας των αντιδραστήρων αυξάνεται και το κόστος, ωστόσο, παραμένει μια οικονομικότερη λύση σε σχέση με τις περισσότερες συμβατικές. Η απόδοση όμως των συστημάτων που έχουν σχεδιαστεί μέχρι τώρα, μειονεκτούν ως προς την απαίτηση χώρου. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, για την απολύμανση των αστικών λυμάτων μιας κοινότητας με τη χρήση ηλιακής φωτοκατάλυσης, όταν η ημερήσια παροχή είναι αρκετά m^3 , απαιτούνται αντιδραστήρες CPC που να καλύπτουν εκατοντάδες m^2 . Η ελάχιστη διάρκεια για την επιτυχία της διεργασίας είναι από λίγα λεπτά έως αρκετές ώρες, αναλόγως με το είδος του παθογόνου, την επιθυμητή μείωση στην συγκέντρωση του και την ένταση της ακτινοβολίας. Προκειμένου να είναι εφαρμόσιμο ένα τέτοιο σύστημα σε κοινοτικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, χρειάζεται να μειωθεί ο χρόνος επαφής. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με βελτίωση στον σχεδιασμό των αντιδραστήρων, π.χ. αύξηση της συγκεντρωτικής ικανότητας των ανακλαστήρων (Agulló-Barceló et al. 2013).

Δυνατότητα εξέλιξης υπάρχει και στο πρότυπο έκθεσης στην ακτινοβολία. Οι μαιανδρικοί σωλήνες είναι η πιο δημοφιλής διάταξη, καθώς επιτρέπει την εξάπλωση του υγρού σε μεγάλη επιφάνεια με ταυτόχρονη συνεχή ροή. Η μηχανική καταπόνηση των μικροοργανισμών μέσω της κίνησης της υδατικής μήτρας μπορεί να επιταχύνει την αδρανοποίηση τους. Επίσης, αξίζει να μελετηθεί η βέλτιστη εναλλαγή έκθεσης στο φως και τη σκιά, η οποία μπορεί να εξαντλήσει τους μικροοργανισμούς και τους μηχανισμούς επιδιόρθωσης τους.

Φυσικά, οι καταλύτες είναι καθοριστικοί για την αξιολόγηση της μεθόδου και η αύξηση της αποδοτικότητας τους μειώνει τον ελάχιστο χρόνο επαφής. Οι βελτιωμένοι καταλύτες είναι ακριβότεροι από την εμπορική τιτάνια, ωστόσο η διαφορά αυτή μπορεί να καλυφθεί όταν λόγω της υψηλής απόδοσης μειώνεται η απαιτούμενη συγκέντρωση.

Η ηλιακή φωτοκατάλυση μπορεί να εφαρμοστεί στην επεξεργασία πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων με σκοπό την απολύμανση αλλά και την εξουδετέρωση αναδυόμενων μικρορύπων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πιθανόν μπορεί να αντικαταστήσει την χλωρίωση και πρωτίτερα στάδια του βιολογικού καθαρισμού. Το οργανικό και ανόργανο φορτίο των αστικών λυμάτων στο στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας είναι συνήθως της τάξης των μερικών εκατοντάδων mg/L , που είναι διαχειρίσιμο από φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Η απολύμανση μέσω φωτοκατάλυσης έχει μελετηθεί εκτενώς σε εργαστηριακές συνθήκες με αρκετή επιτυχία, όμως οι πιλοτικές δοκιμές και οι εφαρμογές μεγάλης κλίμακας είναι ακόμη λίγες. Προς το παρόν, δεν υπάρχει διαθέσιμη βιβλιογραφία που να αναφέρεται σε απολύμανση πραγματικού λύματος με φυσικό φωτισμό και ενισχυμένους φωτοκαταλύτες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΣΚΟΠΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης ήταν η αξιολόγηση της απολυμαντικής ικανότητας δύο διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στο πλαίσιο αναζήτησης τεχνικών που:

- να παράγουν επεξεργασμένο απόβλητο απαλλαγμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς σε βαθμό που να επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του
- να μην παράγουν τοξικά παραπροϊόντα απολύμανσης
- να έχουν χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας
- να έχουν χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο

Με αυτόν τον σκοπό, έγινε προσπάθεια απολύμανσης δευτεροβάθμιου αστικού λύματος με:

1. Ετερογενή ηλιακή φωτοκατάλυση: TiO_2 διμερώς ενισχυμένο με μέταλλα και BiVO_4 ενισχυμένο με CuO_x αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητα τους να αδρανοποιούν στελέχη του *E. coli* και *Enterococcus* sp σε εργαστηριακή κλίμακα με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και σε πιλοτικό CPC αντιδραστήρα με φυσικό φως.
2. Τεχνητό υδροβιότοπο: Η αποδοτικότητα ενός πιλοτικού, τεχνητού υδροβιότοπου υποεπιφανειακής ροής στην αδρανοποίηση των μικροβιακών δεικτών: *E. coli*, *Enterococcus* sp και MS2 κολιφάγοι, εκτιμήθηκε για διάστημα ενός έτους.

Επίσης έγινε παρακολούθηση των βιοδεικτών που αναφέρθηκαν και στην είσοδο και έξοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων Χανίων.

Η επιλογή ενός Gram θετικού και ενός Gram αρνητικού βακτηρίου ως δεικτών, έγινε με στόχο τον εντοπισμό τυχόν αυξημένης ανθεκτικότητας κάποιας ομάδας στις διεργασίες απολύμανσης. Και τα δύο βακτήρια αποτελούν ευρέως χρησιμοποιούμενους δείκτες κοπρανώδους μόλυνσης. Οι MS2 κολιφάγοι χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες της ιικής μόλυνσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. ΥΛΙΚΑ

ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

- Bacteriological peptone (Lab M Limited)
- Bile Esculin agar (HiMedia Laboratories)
- HiCrome *E. coli* agar (HiMedia Laboratories)
- MacConkey agar (Lab M Limited)
- Meat Extract Powder (HiMedia Laboratories)
- m-Endo agar (Fluka, Sigma-Aldrich)
- Nutrient agar (Lab M Limited)
- Slanetz & Bartley medium (HiMedia Laboratories)
- Tryptone (HiMedia Laboratories)
- Yeast extract (Fluka, Sigma-Aldrich)

ΧΗΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

- Sodium Chloride (Panreac)

ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΑ ΣΤΕΛΕΧΗ

- *E. coli* DSM-498
- *E. faecalis* ATCC-14506
- *E. coli* bacteriophage MS2 strain MS2 ATCC-15597-B1™ [American Type Culture Collection (Manassas,VA20108USA)]

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

- NaCl 0,7 w/v %
- Αστικό λύμα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

ΛΥΜΑ

Το υγρό απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα υδροβιοτόπου και φωτοκατάλυσης προέρχεται από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων και συγκεκριμένα από το κανάλι που συνδέει την εκροή της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης με την δεξαμενή χλωρίωσης. Ορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αναφέρονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3. 1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΟΣ	
pH	6,97
pH(mv)	-22,4
αλατότητα/TDS (‰)	0,45
αγωγιμότητα (μS/cm)	888

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

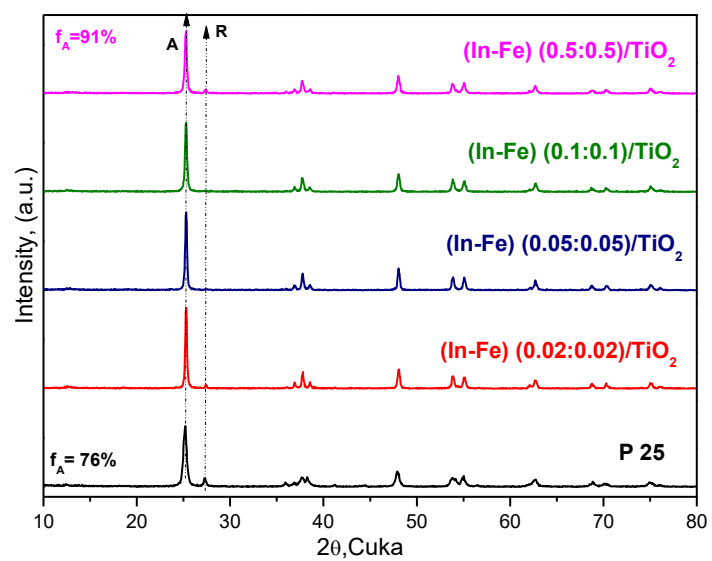
- Εμπορικός καταλύτης TiO_2 (P25) της εταιρίας Degussa AG
- TiO_2 διμερώς ενισχυμένο (binary doping) με In/Fe, Mn/Co, Al/Mn, Al/Fe σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (Πίνακας 3.2).
- $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ με συγκέντρωση Cu: 0,75%, 1,5% και 3% wt% (Πίνακας 3.2)

Πίνακας 3. 2: Οι διαφορετικοί συνδυασμοί των ημιαγωγών που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε δοκιμασία (Ε.Κ.: εργαστηριακή κλίμακα, CPC: πιλοτική κλίμακα)

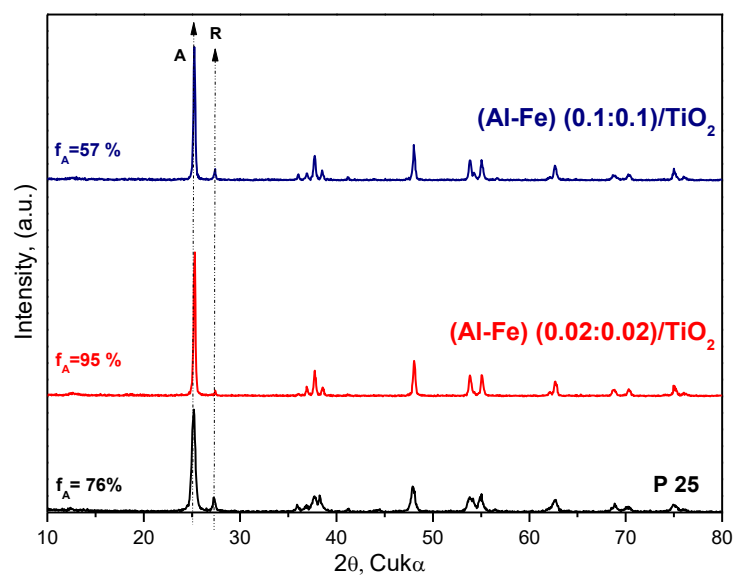
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΙΣΧΥΤΗΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΕΝΙΣΧΥΤΗ (wt%)		
		CPC	Ε.Κ. <i>E. coli</i>	Ε.Κ. <i>E. faecalis</i>
BiVO_4	CuO_x (Cu)	0,75	0,75	0,75
		1,50	1,50	1,50
		3	3	3
TiO_2	In/Fe		0,1:0,1	0,1:0,1
		0,1:0,1	0,5:0,5	
			0,02:0,02	0,02:0,02
			0,05:0,05	
TiO_2	Mn/Co	0,1:0,1	0,1:0,1	0,1:0,1
			0,04:0,04	
TiO_2	Al/Fe	0,1:0,1	0,1:0,1	0,1:0,1
			0,02:0,02	0,02:0,02
TiO_2	Al/Mn	0,1:0,1	0,1:0,1	0,1:0,1

ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ TiO_2

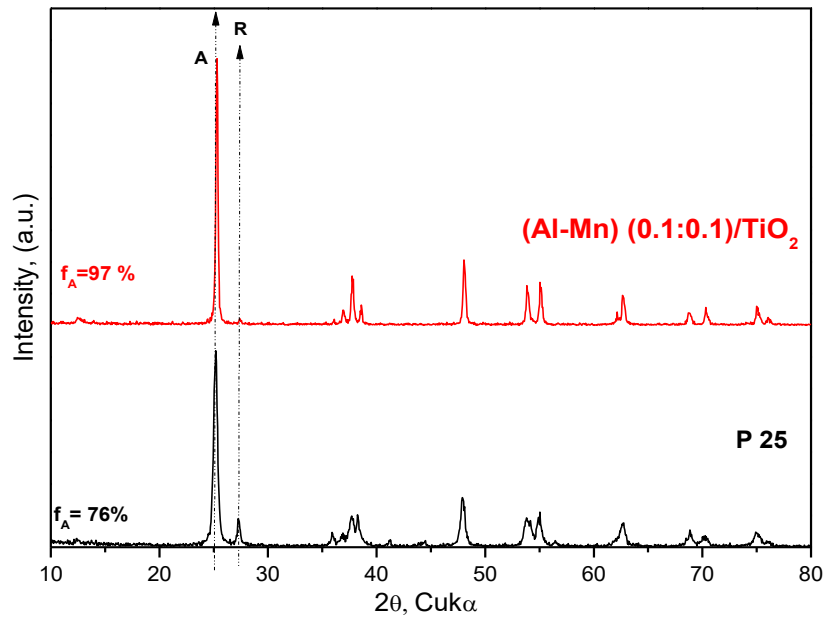
Οι καταλύτες TiO_2 ενισχυμένοι με μέταλλα κατασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (IESL) στο ΙΤΕ, Ηράκλειο Κρήτης, σε συνεργασία με το τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Το φάσμα περίθλασης ακτίνων-χ (XRD) φαίνεται στα Διαγράμματα 3.1-4.



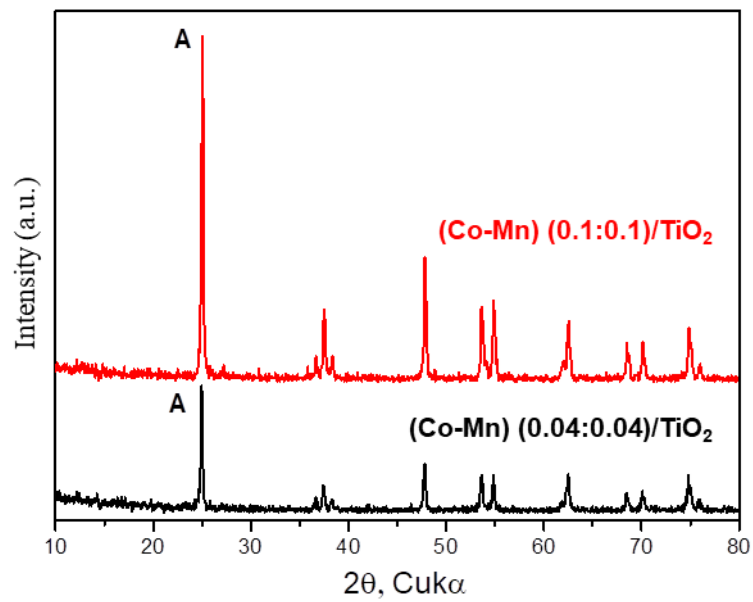
Διάγραμμα 3. 1: XRD για το TiO₂-In/Fe για συγκέντρωση In/Fe: 0,5:0,5/ 0,1:0,1/ 0,05:0,05/ 0,02:0,02 wt% και το TiO₂ (P25)



Διάγραμμα 3. 2:XRD για το TiO₂-Al/Fe για συγκέντρωση Al/Fe: 0,1:0,1/ 0,02:0,02 wt% και το TiO₂ (P25)

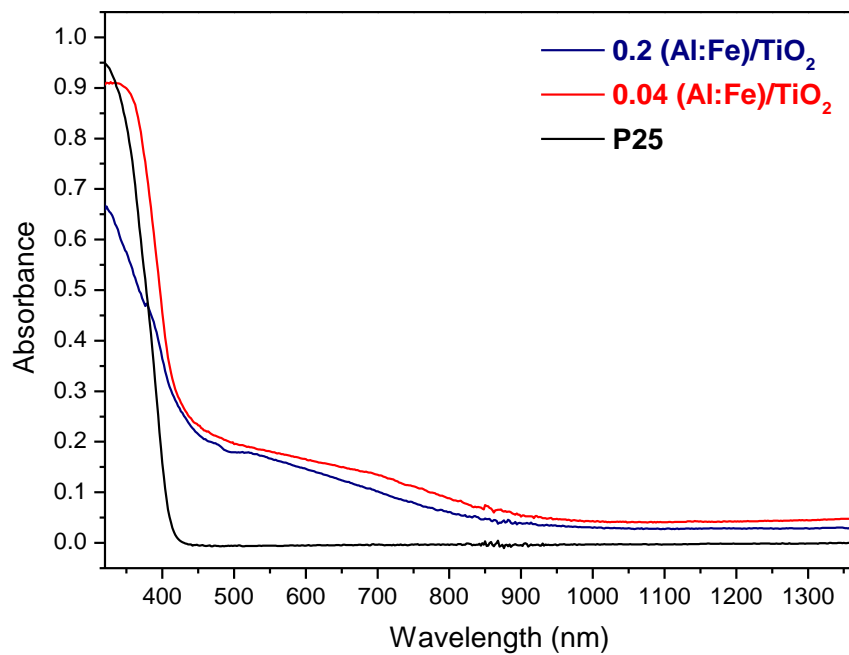


Διάγραμμα 3. 3: XRD για το TiO₂-Al/Mn 0,1:0,1 wt% και το TiO₂ (P25)

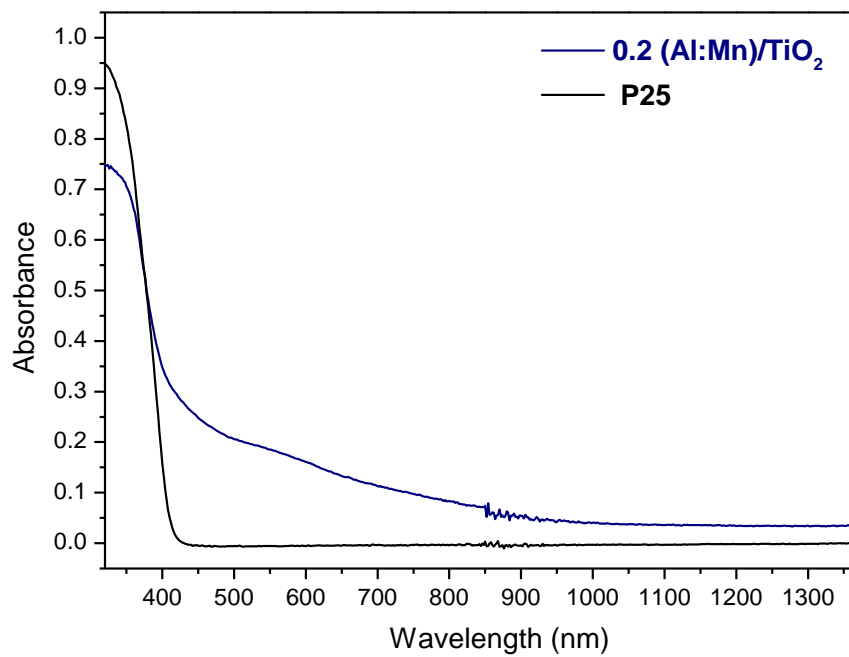


Διάγραμμα 3. 4: XRD για το TiO₂-Mn/Co για συγκέντρωση Mn/Co: 0,1:0,1/0,04:0,04 wt%

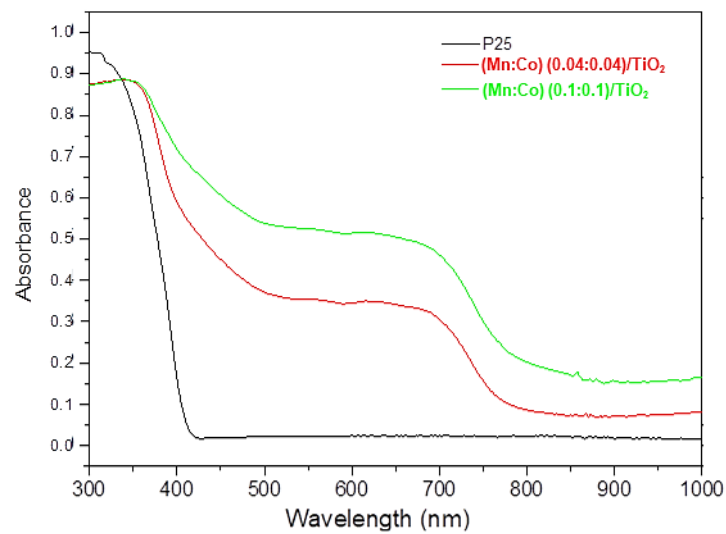
Στα παρακάτω Διαγράμματα (3.5-7) φαίνεται η απορρόφηση στο υπεριώδες και το ορατό φάσμα και στον Πίνακα 3.3 τα ενεργειακά χάσματα.



Διάγραμμα 3. 5: UV-vis απορρόφηση του P25 και του Al:Fe/TiO₂ (0,1:0,1 και 0,02:0,02 wt%)



Διάγραμμα 3. 6: UV-vis απορρόφηση του P25 και του Al:Mn/TiO₂ (0,1:0,1 wt%)



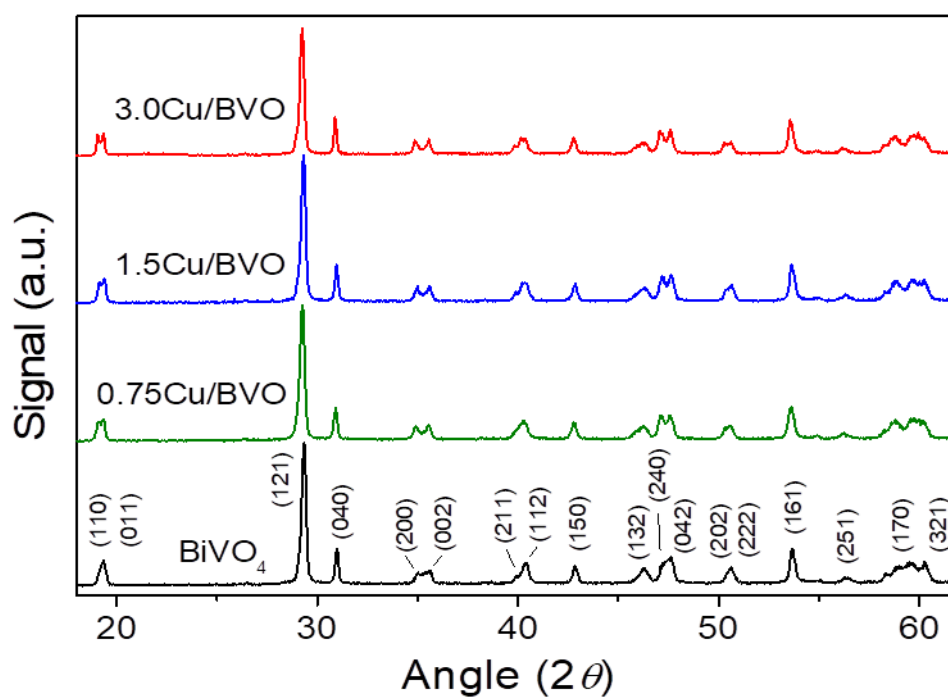
Διάγραμμα 3. 7:UV-vis απορρόφηση του P25 και του Mn:Co/TiO₂ (0,1:0,1 και 0,04:0,04wt%)

Πίνακας 3. 3: Ενεργειακά χάσματα για το TiO₂ ενισχυμένο με μέταλλα

Συγκέντρωση ενισχυτή (wt%)	Ενεργειακό χάσμα (eV)			
	In/Fe	Mn/Co	Al/Fe	Al/Mn
0,02:0,02	3,1		3	
0,04:0,04		3		
0,05:0,05	3			
0,1:0,1	3	2,7	2,7	3
0,5:0,5	2,5			

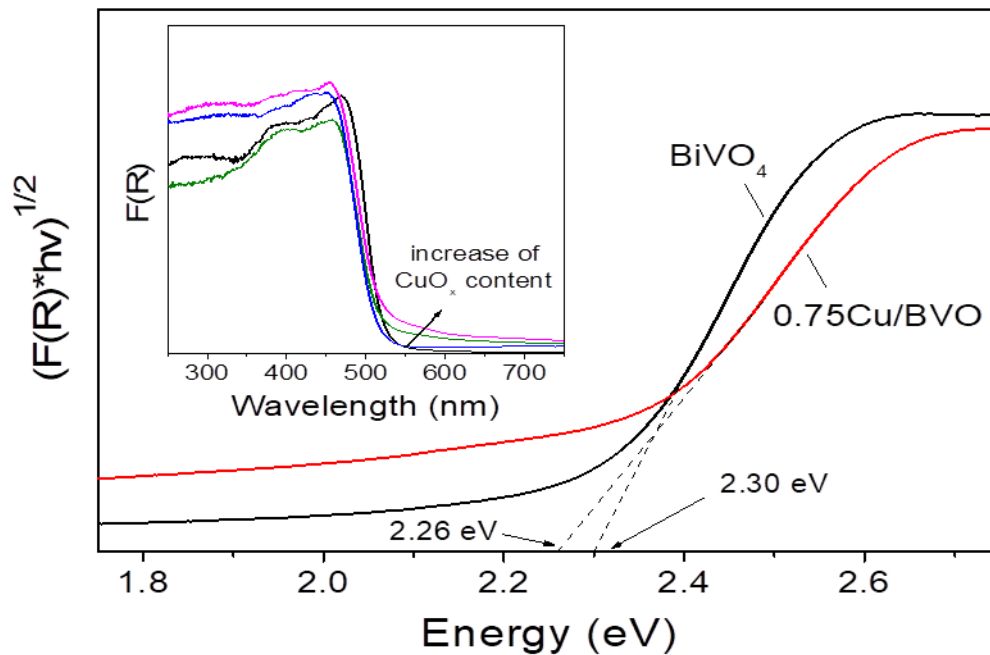
CuO_x/BiVO₄

Οι καταλύτες βαναδικού βισμούθιου με οξείδια χαλκού κατασκευάστηκαν στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και περιέχουν συγκέντρωση Cu: 0,75, 1,5 και 3 wt%. Στο Διάγραμμα 3.8 φαίνεται το φάσμα XRD.



Διάγραμμα 3. 8: XRD για το P25 και το CuOx/BiVO4 με συγκέντρωση Cu: 0,75/1,5 και 3 wt%

Η απορρόφηση μετρήθηκε με την τεχνική ανακλαστικότητας με σκέδαση (DRS) στο φάσμα 200-800nm. Το ενεργειακό χάσμα παρουσιάζεται με την μέθοδο Tauc και φαίνεται πως δεν μετατοπίστηκε ιδιαίτερα μετά την προσθήκη των οξειδίων χαλκού, αλλά παρέμεινε 2,25-2,3eV και για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (Διάγραμμα 3.9).



Διάγραμμα 3. 9: Tauc plots και UV-vis απορρόφηση του το CuOx/BiVO₄ με συγκέντρωση Cu: 0,75/1,5 και 3 wt%

3.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ

Η αρχική συγκέντρωση των μικροβιακών κυττάρων στα εναιωρήματα που χρησιμοποιήθηκαν στην φωτοκατάλυση με τεχνητό φωτισμό εκτιμούνταν με μέτρηση της οπτικής πυκνότητας του διαλύματος στα 600nm σε φασματοφωτόμετρο (Shimadzu UV 1240 spectrophotometer).

ΠΗΓΗ ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΦΩΤΙΣΜΟΥ

Στα εργαστηριακά πειράματα χρησιμοποιήθηκε σύστημα προσομοίωσης του ηλιακού φωτός της εταιρείας Newport, μοντέλο 96000. Το σύστημα περιλαμβάνει λάμπα ξένου, χωρίς όζον, ισχύος 150W και προσομοιάζει την ακτινοβολία του ηλίου που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης με μέγιστη γωνία 48,2°. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η UV-A ακτινοβολία αποτελεί το 5% της συνολικής εκπεμπόμενης και η UV-B το 0,1%. Η ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο των 280nm, ανακόπτεται από το ειδικό φίλτρο Air Mass 1.5 Global Filter (Newport, μοντέλο 81094). Το δείγμα σε γυάλινο δοχείο, τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα που βρίσκεται στην βάση της λάμπας, με τέτοιο τρόπο ώστε να δέχεται το μέγιστο της ακτινοβολίας.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ CPC

Τα πιλοτικά πειράματα ηλιακής φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα με ανακλαστές αλουμινίου (CPC), τοποθετημένο στις εγκαταστάσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης στα Χανιά, με ακριβείς συντεταγμένες: 35°31' βόρειο

παράλληλο και 24°04' ανατολικό μεσημβρινό. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από 20 σωλήνες βοροπυριτικού γυαλιού, διαστάσεων 55mm x 1,5m, με πάχος τοιχώματος 1,8mm, συνδεδεμένους μεταξύ τους ανά δυάδες, σε μαιανδρική διάταξη. Με την είσοδο στο υψηλότερο σημείο και την έξοδο στο χαμηλότερο, το λύμα κατά την ροή του, διέρχεται από όλους τους σωλήνες. Για τις ανάγκες αυτής της εργασίας, η διάταξη χωρίστηκε σε δύο ανεξάρτητα τμήματα, ώστε να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα δύο πειράματα. Κάθε τμήμα περιλαμβάνει 8 σωλήνες και συνολική, εκτεθειμένη στον ήλιο επιφάνεια 1,76m² (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3. 1: Ο αντιδραστήρας CPC. Φαίνονται οι 2 εισόδοι και εξόδοι και οι 2 ξεχωριστές διατάξεις

ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΣ

Ο υδροβιότοπος που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων βρίσκεται στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της πόλεως Χανίων. Πρόκειται για μία πιλοτική μονάδα οριζόντιας, υποεπιφανειακής ροής σε δεξαμενή κατασκευασμένη από χάλυβα με διαστάσεις 2 m x 0,5 m x 0,5 m. Το υπόστρωμα είναι χαλίκι με μέγεθος κόκκων 0,8-1,25 cm και συνολικό όγκο 0,4 m³. Η βλάστηση ανήκει στο είδος *Juncus acutus* (κοινώς βούρλο), άτομα του οποίου συλλέχθηκαν από φυσικό υδροβιότοπο του ποταμού Μορώνη της Σούδας (Χανιά, Ελλάδα) και φυτεύτηκαν το Μάιο του 2014. Το λύμα τροφοδοσίας προέρχεται από την έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης. Για περιορισμένο διάστημα, που εξετάζεται ξεχωριστά, η τροφοδοσία έγινε με την εκροή της εσχάρωσης. Το λύμα πριν την είσοδο του στον υδροβιότοπο, συλλέγεται σε μία δεξαμενή εξισορρόπησης πολυαιθυλενίου όγκου 200 L. Ο μεσόκοσμος τροφοδοτείται με λύμα από την δεξαμενή καθίζησης σε συνεχή ροή, με την βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας. Ο σωλήνας εκροής, βρίσκεται αντιδιαμετρικά της εισόδου και σε επίπεδο 10 cm κάτω από την επιφάνεια του χαλικιού. Όταν η στάθμη του νερού βρίσκεται σε αυτό το ύψος, ο συνολικός όγκος του στο εσωτερικό του υδροβιότοπου υπολογίζεται περίπου 157 L. Οι μετεωρολογικές παράμετροι

(θερμοκρασία και σχετική υγρασία) καταγράφονται κάθε 3 h με την χρήση συσκευής καταγραφής δεδομένων aDT-171. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (hydraulic retention time, HRT) είναι 2 d.



Εικόνα 3. 2: α) Ο υδροβιότοπος β) η έξοδος του υδροβιοτόπου (Πηγή: Τριανταφύλλου 2017)

3.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟΣ

Το απολυμαντικό δυναμικό του υδροβιότοπου εκτιμήθηκε με την λήψη δείγματος από την είσοδο και την έξοδο κατά την διάρκεια ενός έτους. Η μικροβιολογική ανάλυση έγινε με διήθηση 100mL του δείγματος σε φίλτρο νιτροκυτταρίνης με μέγεθος πόρων 0.45μm (Whatman®). Κατόπιν τα φίλτρα επωάζονταν σε εκλεκτικά θρεπτικά μέσα, στους 37°C. Για την καλλιέργεια *E. coli* χρησιμοποιήθηκε άγαρ HiCrome (24h επώαση) και για τα *Enterococcus* sp. άγαρ Slanetz & Bartley (48h επώαση). Η επιβεβαίωση των εντερόκοκκων έγινε με ανακαλλιέργεια του φίλτρου σε Bile Esculin (20-30min). Η καλλιέργεια των ολικών κολοβακτηριοειδών έγινε σε υλικό mEndo. Κατόπιν, έγινε μέτρηση των αποικιών και υπολογισμός της συγκέντρωσης τους. Η ανάλυση των βακτηριοφάγων MS2 έγινε με τον εμβολιασμό του δείγματος σε καλλιέργεια του ξενιστή τους (*E. coli*) σε άγαρ χαμηλής περιεκτικότητας και διπλής επίστρωσης σύμφωνα με το πρωτόκολλο ISO10705-1. Μετά από επώαση >20h, στους 37°C, οι κολιφάγοι που έχουν προσβάλλει το *E. coli*, δημιουργούν «πλάκες» στην επιφάνεια του υλικού που καλύπτεται από τις αποικίες του βακτηρίου. Με καταμέτρηση των πλακών μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των φάγων σε PFU/mL (plaque forming units).

ΕΣΧΑΡΩΣΗ ΚΑΙ ΧΛΩΡΙΩΣΗ

Η εκτίμηση των διάφορων μικροβιακών δεικτών στην έξοδο της εσχάρωσης και της χλωρίωσης έγινε με τις ίδιες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στον υδροβιότοπο.

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

Πριν την έναρξη της πειραματικής δοκιμασίας, το υγρό απόβλητο αποστειρώνεται σε κλίβανο υγρής αποστείρωσης (αυτόκαυστο) για 30min, σε θερμοκρασία 121°C και πίεση 2atm. Αφού επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου, 270mL αναδεύονται για περίπου 30min, σε μαγνητικό αναδευτήρα με 6mg καταλύτη, σε δοχείο ζέσεως χωρητικότητας 500mL, το οποίο έχει καλυφθεί περιμετρικά με αλουμινόχαρτο για παρεμπόδιση της διάχυτης ακτινοβολίας.

Αποικίες του *E. coli* ή του *E. faecalis* ενυδατώνονται σε διάλυμα NaCl 0,7 w/v %, μέχρι να επιτευχθεί οπτική απορρόφηση 0,1 στα 600 nm, στην οποία εκτιμάται ότι η συγκέντρωση του μικροοργανισμού είναι περίπου 10^8 CFU/mL. Μετά από μία δεκαδική αραίωση, 30 mL του εναιωρήματος με συγκέντρωση κυττάρων 10^7 CFU/mL προστίθενται στο λύμα, με τελικό αποτέλεσμα 300 mL λύματος με συγκέντρωση καταλύτη 20 mg/L και κυττάρων 10^6 CFU/mL.

Αμέσως μετά, ξεκινά η έκθεση στη λάμπα προσομοίωσης ηλιακού φωτός, με συνεχή ανάδευση. Δείγματα όγκου 1 mL, λαμβάνονται στις χρονικές στιγμές 0, 3, 6, 10, 15, 30, 45, 60 και 90 min και φυλάγονται στον πάγο μέχρι την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Κατόπιν, γίνονται οι κατάλληλες δεκαδικές αραιώσεις των δειγμάτων σε NaCl 0,7 w/v % και η επίστρωση 300 μ L σε Nutrient agar με κρίκο εμβολιασμού (streaking). Μετά από επώαση στους 37°C για 24 h, γίνεται καταμέτρηση των αποικιών και υπολογισμός της συγκέντρωσης των κυττάρων.

Για να διαπιστωθεί η δυνατότητα επανενεργοποίησης των βακτηρίων, μετά το τέλος κάθε πειράματος, τα διαλύματα επώαστηκαν στο σκοτάδι, σε θερμοκρασία δωματίου, για 24 h κι έπειτα καλλιεργήθηκαν με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται παραπάνω.

Για κάθε συνδυασμό καταλύτη/μικροοργανισμού έγιναν 2 ή 3 πειραματικές δοκιμές στις ίδιες συνθήκες.

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

Τα πιλοτικά πειράματα στον CPC αντιδραστήρα έγιναν με ασυνεχή λειτουργία (ανά παρτίδες, batch mode). Για την εκτέλεση κάθε πειράματος, συλλέγονται 10 L λύματος δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και αναδεύονται για 30 min, στο σκοτάδι, με 20 mg/L καταλύτη. Έπειτα, το λύμα εισέρχεται στους σωλήνες με απόχυση. Η στιγμή της πλήρωσης των σωλήνων θεωρείται η χρονική στιγμή 0. Το υγρό απόβλητο κυλάει μέχρι το τέλος της διάταξης και εξέρχεται μέσω ενός αδιαφανούς πλαστικού σωλήνα

που καταλήγει στην δεξαμενή συλλογής και ανακυκλοφορίας. Από εκεί, επιστρέφει στην είσοδο του αντιδραστήρα μέσω ηλεκτρικής αντλίας.



Εικόνα 3. 3: Αντιδραστήρας CPC: διάταξη του πειράματος

Η ροή του λύματος καθορίστηκε από την υδραυλική παροχή της αντλίας και έγιναν δοκιμές με 10 L/h και 20 L/h. Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 2,5 h και οι δειγματοληψίες έγιναν ανά 30 min, από την δεξαμενή ανακυκλοφορίας. Ο όγκος του λύματος που ήταν εκτεθειμένος κάθε στιγμή στον ήλιο (V_i) υπολογίστηκε στα 8 L ενώ τα υπόλοιπα 2 L κινούνταν μέσα στον σωλήνα εξόδου ή εισόδου και στην δεξαμενή. Πειράματα ελέγχου πραγματοποιήθηκαν με την χρήση απλής τιτάνιας (P25) και απουσία καταλύτη (SODIS).

ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Οι μικροβιολογικές δοκιμασίες που έγιναν, αφορούν την αναγνώριση και μέτρηση *E. coli* και *Enterococcus* sp. και έγιναν με διήθηση και καλλιέργεια σε εκλεκτικά θρεπτικά υλικά, με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στο κεφάλαιο του υδροβιότοπου.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η μέτρηση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας έγινε με τον αισθητήρα VantagePro2 της Davis Instruments που είναι εγκατεστημένος στο Πολυτεχνείο Κρήτης, στα Χανιά. Γνωρίζοντας ότι η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας μεταβάλλεται

κατά την διάρκεια της ημέρας και του χρόνου και εξαρτάται από το τοπικό κλίμα και τις μεταβολές στην υγρασία της ατμόσφαιρας, προκειμένου τα πειράματα να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους αλλά και με άλλων ερευνητών, εφαρμόστηκε κανονικοποίηση του χρόνου σύμφωνα με την Εξίσωση (1) (Malato et al. 2003):

$$\text{Εξίσωση 1: } t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{I_{UV} V_i}{30 V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

όπου t_n είναι η χρονική στιγμή της μέτρησης της ακτινοβολίας, Δt_n το χρονικό διάστημα ανάμεσα σε δύο μετρήσεις, I_{UV} η ένταση της ακτινοβολίας σε W/m^2 την χρονική στιγμή t_n , V_i ο ακτινοβολούμενος όγκος του λύματος, V_t ο συνολικός όγκος και t_{30W} μία τιμή «κανονικοποιημένου» χρόνου, που αντιστοιχεί στον χρόνο ακτινοβολήσης με σταθερή ένταση UV ακτινοβολίας ίση με $30W/m^2$. Η τιμή αυτή επιλέγεται διότι αντιστοιχεί στην ένταση της UV ακτινοβολίας που προσπίπτει στην γη μία τελείως ανέφελη ημέρα κατά το μεσημέρι.

Ωστόσο, ο μετεωρολογικός εξοπλισμός του Πολυτεχνείου δεν έχει την δυνατότητα μέτρησης της έντασης της UV ακτινοβολίας, παρά μόνο της συνολικής ηλιακής, οπότε έγινε η παραδοχή ότι η ένταση της UV αντιστοιχεί σταθερά στο 3% της συνολικής. Αριθμητικά, αυτό ισοδυναμεί με τον λόγο της συνολική ηλιακής ακτινοβολίας προς $1000W/m^2$ (αντί 30). Όπου $1000W/m^2$, θεωρείται η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην γη μία τελείως ανέφελη ημέρα κατά το μεσημέρι. Με δεδομένο ότι οι ενισχυμένοι φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν απορροφούν όχι μόνο την UV, αλλά και τμήμα του ορατού φωτεινού φάσματος, είναι πιθανόν η μεταποιημένη μορφή του τύπου να ανταποκρίνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια στην κινητική των συγκεκριμένων πειραμάτων.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η ποσότητα της ενέργειας που λήφθηκε από το σύστημα υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση (2):

$$\text{Εξίσωση 2} \quad Q_{UVn} = \frac{t_n I_{UVn} A}{V_t}$$

Όπου Q_{UVn} η ενέργεια της UV ακτινοβολίας που έχει ληφθεί από τον συνολικό όγκο του λύματος (V_t) μέχρι την χρονική στιγμή t_n , σε $kJoule/L$, όπου I_{UVn} η ένταση της UV ακτινοβολίας κατά το διάστημα n σε W/m^2 και όπου A η συνολική εκτεθειμένη στον ήλιο επιφάνεια.

Με την χρήση του κανονικοποιημένου χρόνου, η δόση ενέργειας της συνολικής ακτινοβολίας μπορεί να υπολογιστεί με την χρήση του τύπου ως εξής:

$$\text{Εξίσωση 3} \quad Q_{UVn} = \frac{t_{30W} 1000 A}{V_t}$$

και η δόση ενέργειας της UV ακτινοβολίας:

Εξίσωση 4 $Q_{UVn} = \frac{t_{30W} 30A}{V_t}$

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Ο ρυθμός της απολύμανσης έγινε με την χρήση του μοντέλου της Chick, σύμφωνα με το οποίο η απολύμανση θεωρείται αντίδραση 1^{ης} τάξης.

Εξίσωση 5 $\log\left(\frac{N}{N_0}\right) = -k \cdot t$

όπου N_0 ο αρχικός βακτηριακός πληθυσμός, N ο βακτηριακός πληθυσμός την χρονική στιγμή t ή t_{30W} και k η κινητική σταθερά της αντίδρασης.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η στατιστική ανάλυση και τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων έγιναν στα προγράμματα Microsoft Excel και SigmaStat 4.0.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Εκροή Εσχάρωσης

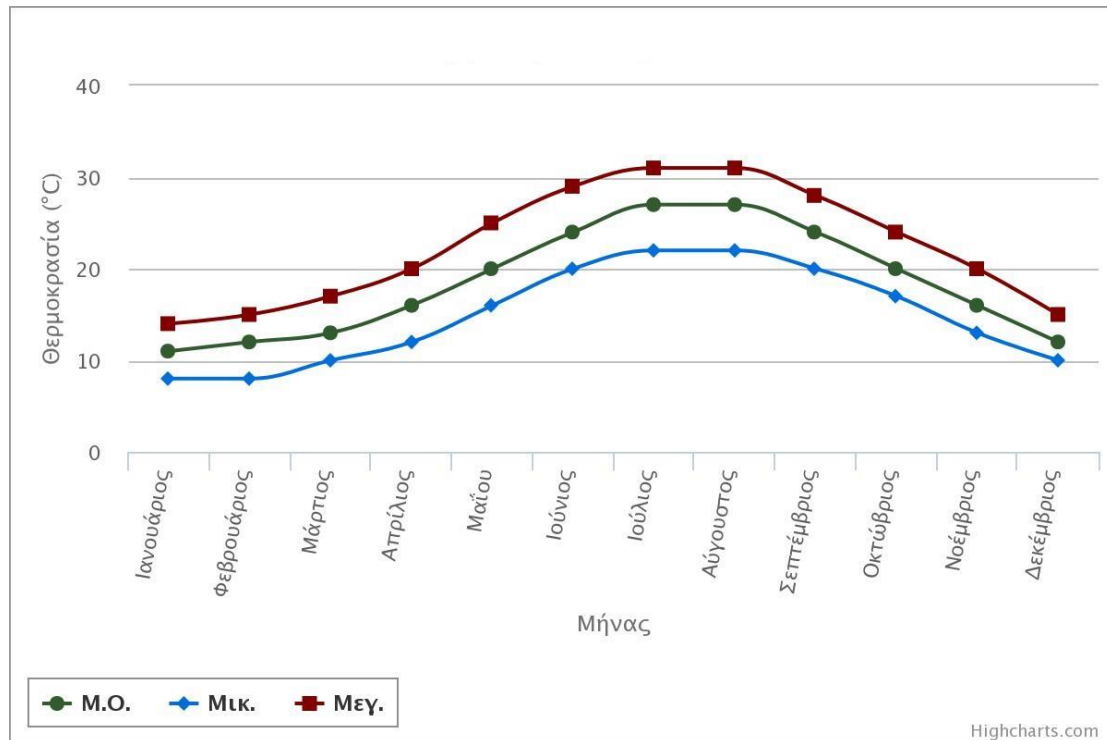
Η συγκέντρωση των *E. coli* και *Enterococci* στην εκροή της εσχάρωσης ήταν κατά μέσο όρο 5×10^6 CFU/100 mL καθόλη την διάρκεια της χρονιάς, εκτός από τους καλοκαιρινούς μήνες που ήταν και για τους δύο βακτηριακούς δείκτες 8×10^5 CFU/100 mL. Σε αυτό το στάδιο, το αστικό απόβλητο δεν έχει ακόμη υποστεί επεξεργασία, πλην της απομάκρυνσης των μεγαλύτερων στερεών. Η μειωμένη συγκέντρωση κατά την διάρκεια του καλοκαιριού πιθανόν οφείλεται στην αραιώση του αποβλήτου λόγω της μεγαλύτερης χρήσης νερού από τους κατοίκους της περιοχής που συμβαίνει κατά την διάρκεια της θερμής θερινής περιόδου και οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού του «γκρίζου υγρού αποβλήτου» επί της συνολικής ποσότητας που οδηγείται στο αποχετευτικό δίκτυο. Η συγκέντρωση των MS2 κολιφάγων παρακολουθήθηκε από τον Σεπτέμβριο του 2016 έως το Μάρτιο του 2017 και ήταν κατά μέσο όρο 3×10^5 PFU/100 mL, χωρίς σημαντική μηνιαία διακύμανση.

Εκροή δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης

Η συγκέντρωση του *E. coli* στην έξοδο της δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης ήταν 5×10^3 CFU/100 mL, με χαμηλότερη μέση τιμή το καλοκαίρι ($8,6 \times 10^2$ CFU/100 mL) και υψηλότερη το φθινόπωρο ($1,2 \times 10^4$ CFU/100 mL). Για τα *Enterococci*, η μέση τιμή κατά την διάρκεια του έτους ήταν $3,3 \times 10^3$ CFU/100 mL. Το καλοκαίρι η μέση συγκέντρωση ήταν χαμηλότερη (7×10^2 CFU/100 mL) και το φθινόπωρο υψηλότερη (8×10^3 CFU/100 mL). Δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των άλλων εποχών [All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method), $P < 0,050$]. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σημειώθηκαν κατά το διάστημα Οκτωβρίου-Νοεμβρίου (μέγιστη τιμή: $3,2 \times 10^4$ CFU/100mL *E. coli* και $2,6 \times 10^4$ CFU/100mL *Enterococci*) παρατηρήθηκε όμως και διακύμανση (± 1 Log) σε εβδομαδιαία βάση. Η εποχιακή έξαρση ίσως οφείλεται στις ήπιες καιρικές συνθήκες που επικρατούν κατά το φθινόπωρο στα Χανιά. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του χειμώνα, οι ακραίες θερμοκρασίες πιθανόν εμποδίζουν τον πολλαπλασιασμό των βακτηρίων στην δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης. Οι εβδομαδιαίες διακυμάνσεις είναι αναμενόμενες και συνδέονται με τις βροχοπτώσεις αλλά και τις αυξομειώσεις στο μικροβιακό φορτίο της εισροής. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των βακτηριακών συγκεντρώσεων ανά εποχή και στο Διάγραμμα 4.1 οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του έτους στα Χανιά. MS2 κολιφάγοι δεν ανιχνεύθηκαν σε όλο το διάστημα του Σεπτεμβρίου/Οκτωβρίου, οι επόμενες όμως μετρήσεις έως και το τέλος Μαρτίου ήταν 50-200 PFU/100 mL.

Πίνακας 4. 1: Μ.Ο. συγκέντρωσης βακτηριακών δεικτών (CFU/100mL) στην εκροή της δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης κατά την διάρκεια ενός έτους

ΒΙΟΔΕΙΚΤΗΣ	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ 2016	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ 2016	ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2017	ΑΝΟΙΞΗ 2017
<i>E. coli</i>	$8,6 \times 10^2$	$1,2 \times 10^4$	$2,2 \times 10^3$	$5,4 \times 10^3$
<i>Enterococci</i>	$7,3 \times 10^2$	8×10^3	$1,2 \times 10^3$	$3,5 \times 10^3$



Διάγραμμα 4. 1: Μέσος όρος θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του έτους, στα Χανιά, σύμφωνα με το ιστορικό καιρού των τελευταίων 10 ετών. Πηγή: navihellas

Δεξαμενή χλωρίωσης

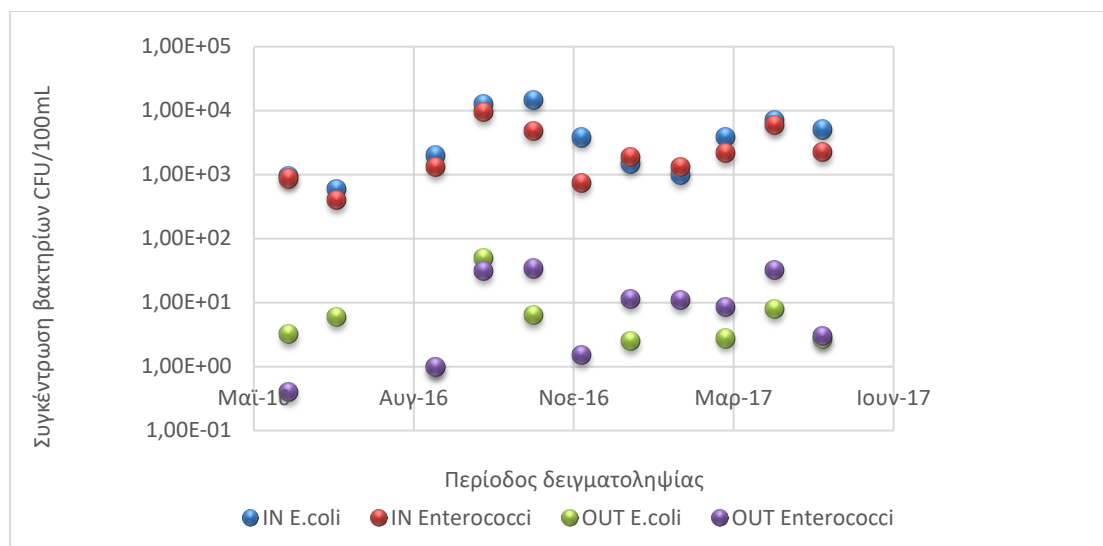
Στην δεξαμενή χλωρίωσης βρέθηκαν κατά μέσο όρο 51 CFU/100 mL και 50 CFU/100 mL για το *E. coli* και τα *Enterococci*, αντίστοιχα. MS2 κολιφάγοι δεν ανιχνεύθηκαν.

4.2. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΟΝ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟ

Η τροφοδοσία του υδροβιοτόπου έγινε με την εκροή της δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης.

Η συγκέντρωση των *E. coli* στην έξοδο του υδροβιοτόπου ήταν κατά μέσο όρο 5 CFU/100 mL και η μέγιστη τιμή που μετρήθηκε ήταν 34 CFU/100 mL. Η συγκέντρωση των *Enterococci* ήταν κατά μέσο όρο 13 CFU/100 mL και η μέγιστη τιμή που μετρήθηκε ήταν 69 CFU/100 mL. Σε αρκετές δειγματοληψίες η μείωση των βακτηριακών δεικτών ήταν ολική.

Με εξαίρεση τους φθινοπωρινούς μήνες, ανάμεσα στις τρεις εποχές δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη βακτηριακή αδρανοποίηση [All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method), $P < 0,050$]. Η μέση συγκέντρωση των *E. coli* (με εξαίρεση τους φθινοπωρινούς μήνες) στην εκροή του υδροβιοτόπου ήταν 3 CFU/100 mL και στο 88% των δειγματοληψιών ≤ 10 CFU/100 mL. Η μέγιστη τιμή που ανιχνεύθηκε ήταν 15 CFU/100 mL. Για τα *Enterococci*, η συγκέντρωση ήταν κατά μέσο όρο 5 CFU/100 mL και στο 81% των δειγματοληψιών ≤ 10 CFU/100 mL, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 16 CFU/100 mL. Οι συγκεντρώσεις στο διάστημα Σεπτέμβριος-Νοέμβριος ήταν αρκετά υψηλότερες με μέσο όρο 12 CFU/100 mL (τυπική απόκλιση 11 CFU/100 mL) για το *E. coli* και 29 CFU/100 mL (τυπική απόκλιση 24 CFU/100 mL) για τα *Enterococci*. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.2, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι σταθερά άνω του 99% καθόλη τη διάρκεια του έτους και για τους δύο βακτηριακούς δείκτες, οπότε πιθανόν η ελαφρώς αυξημένη συγκέντρωση κατά το φθινόπωρο οφείλεται στην ανάλογη αύξηση στο βακτηριακό φορτίο της εισροής. Η αυξημένη συγκέντρωση κοπρανωδών και ολικών κολοβακτηριοειδών (FC και TC) κατά το τέλος της άνοιξης και του φθινοπώρου έχει αναφερθεί και σε άλλες αντίστοιχες μελέτες (Thurston et al. 2001).



Διάγραμμα 4. 2: Συγκέντρωση των βακτηριακών δεικτών *E. coli* και *Enterococci* στην είσοδο και έξοδο του υδροβιότοπου κατά την διάρκεια ενός έτους (CFU/100mL)

Στην συγκέντρωση των MS2 κολιφάγων υπήρξε 100% μείωση (με συγκέντρωση στην είσοδο 50-200 PFU/100 mL). Οι βακτηριοφάγοι έχουν χρησιμοποιηθεί ως δείκτες ικής μόλυνσης σε τεχνητούς υδροβιότοπους και από άλλους ερευνητές. Σε πολυειδικό υδροβιότοπο (*Typha*, *Scirpus*, *Salix* και *Populus* sp) υποεπιφανειακής ροής, με τροφοδοσία από δευτεροβάθμιο λύμα και χρόνο παραμονής 4 d, έχει παρατηρηθεί μείωση στους κολιφάγους της τάξης του 95,2% με αρχική συγκέντρωση $2,5 \times 10^4$ PFU/100 mL και τελική 5 PFU/100 mL (Thurston et al. 2001). Η αυξημένη συγκέντρωση σε σχέση με την παρούσα μελέτη, οφείλεται και στο ότι η μέθοδος καλλιέργειας που επιλέχθηκε ανιχνεύει σωματικούς και F-specific κολιφάγους.

Στους Πίνακες 4.2 και 4.3 φαίνονται τα ποσοστά μείωσης στις συγκεντρώσεις των μικροβιακών δεικτών και οι μέσες συγκεντρώσεις ανά εποχή.

Πίνακας 4. 2: Ποσοστά % μείωσης της συγκέντρωσης των βακτηριακών δεικτών: *E. coli* και *Enterococci* και των βακτηριοφάγων: MS2 κολιφάγοι, κατά την περίοδο Ιούνιος 2016-Μάιος 2017

	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΑΝΟΙΞΗ
<i>E. coli</i>	99,26	99,74	99,93	99,88
<i>Enterococci</i>	99,99	99,22	99,33	99,51
MS2	-	100	100	100

Πίνακας 4. 3: Μέση συγκέντρωση *E. coli* και *Enterococci* (CFU/100 mL) στην εκροή του υδροβιότοπου

	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ 2016	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ 2016	ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2017	ΑΝΟΙΞΗ 2017
<i>E. coli</i>	4	12	1	5
<i>Enterococci</i>	0,3	29	7	16

4.3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΟΥ ΛΥΜΑΤΟΣ ΣΤΟΝ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟ

Για το διάστημα από 11/7/2016 έως 27/7/2016, ο υδροβιότοπος τροφοδοτούταν με λύμα προερχόμενο από την εκροή της εσχάρωσης. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν 2 d. Οι μικροβιακοί δείκτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της απολυμαντικής ικανότητας του υδροβιότοπου ήταν τα βακτήρια *E. coli*, *Enterococci* και ολικά κολοβακτηριοειδή (TC) και οι βακτηριοφάγοι MS2. Το ποσοστό μείωσης στη συγκέντρωση τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4. 4: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των μικροβιακών δεικτών κατά τη λειτουργία του υδροβιότοπου με πρωτοβάθμιο λύμα.

		ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (CFU/100mL, PFU/100mL)	
ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΟΣ ΔΕΙΚΤΗΣ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %	ΕΙΣΡΟΗ	ΕΚΡΟΗ
<i>E. coli</i>	97,92	$9,3 \times 10^5$	$1,5 \times 10^4$
<i>Enterococci</i>	92,26	2×10^5	$4,8 \times 10^3$
TC	98,94	$5,5 \times 10^5$	7×10^3
MS2	92,81	$3,3 \times 10^4$	$9,2 \times 10^2$

Η μείωση των *Enterococci* ήταν 92,26%, ενώ για τα Gram αρνητικά *E. coli* και TC 97,92% και 98,94%, αντίστοιχα. Η μείωση της συγκέντρωσης των κολιφάγων ήταν 92,81%. Παρά την σημαντική μείωση σε όλους τους μικροβιακούς δείκτες, οι συγκεντρώσεις παρέμειναν υψηλές, λόγω του υψηλού αρχικού μικροβιακού φορτίου, και η εκροή ήταν ακατάλληλη για αρδευτική χρήση. Για την ικανοποιητική απολύμανση του λύματος σε υδροβιότοπο, απαιτούνται ενδιάμεσα στάδια επεξεργασίας, όπως η χώνευση σε δεξαμενή αερισμού. Με αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη μικροβιακή αδρανοποίηση, όπως αναφέρεται σε δημοσίευση των Hench et al. (2003). Σε υδροβιότοπο υποεπιφανειακής ροής, με φυτά των γενών *Typha*, *Scirpus* και *Juncus*, υδραυλικό χρόνο παραμονής 6 d και τροφοδοσία με πρωτοβάθμιο λύμα, παρατήρησαν >99% μείωση στην συγκέντρωση των *Enterococci*, όμως και εκεί η τελική συγκέντρωση ήταν αρκετά υψηλή (5000 CFU/100 mL). Η μείωση των κολιφάγων ήταν 90%, με συγκέντρωση $1,5 \times 10^5$ PFU/100 mL στην εισροή και 3×10^3 PFU/100 mL στην εκροή (Hench et al. 2003).

4.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Οι φωτοκαταλύτες αξιολογήθηκαν ως προς το απολυμαντικό τους δυναμικό σε συνθήκες τεχνητού και φυσικού φωτισμού. Η συγκέντρωση του καταλύτη, σε όλες τις περιπτώσεις, ήταν 20 mg/L. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

4.4.1. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

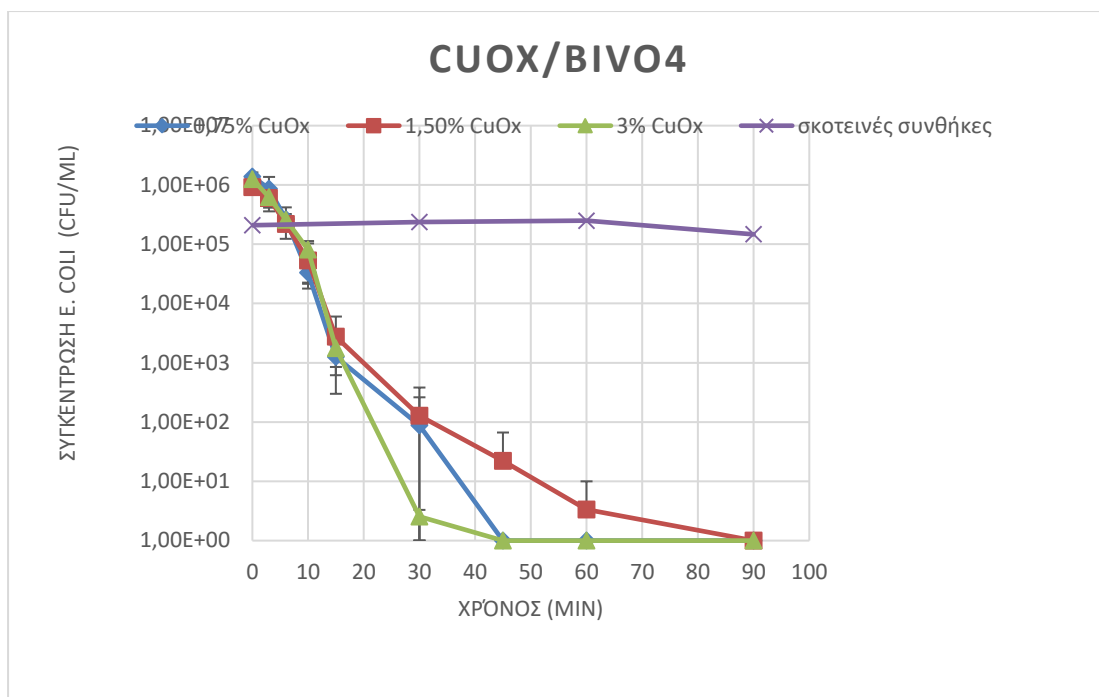
$\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές της απολύμανσης (k) για τους δύο βακτηριακούς δείκτες, με την χρήση του $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ με συγκεντρώσεις Cu: 0,75/1,5 και 3 wt%, και του P25, στις εργαστηριακές δοκιμές. Η συνολική διάρκεια των πειραμάτων ήταν από 60 έως 90min. Στην τέταρτη στήλη που σημειώνεται με *, φαίνονται οι κινητικές σταθερές που υπολογίστηκαν για τα 30 πρώτα λεπτά της δοκιμασίας του *E. faecalis* με τους καταλύτες $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ 1,5 και 3 wt%. Παρατηρήθηκε ότι σε αυτές τις περιπτώσεις η αδρανοποίηση των κυττάρων ξεκίνησε γρήγορα όμως στην συνέχεια μειώθηκε η ταχύτητα της απολύμανσης. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην ήδη πολύ χαμηλή συγκέντρωση ζωντανών κυττάρων μετά από 30 min επεξεργασίας. Υπολογίστηκαν δύο διαφορετικές τιμές k για να περιγραφεί πιο αντιπροσωπευτικά η ταχύτητα της αντίδρασης. Το φαινόμενο απεικονίζεται πιο ξεκάθαρα στο Διάγραμμα 4.3.

Η απόδοση του καταλύτη φαίνεται να μην επηρεάζεται από την συγκέντρωση του χαλκού, γεγονός αναμενόμενο εφόσον το ενεργειακό χάσμα ήταν παρόμοιο και στους τρεις τύπους. Πραγματοποιήθηκε το στατιστικό τεστ one-way anova για τις κινητικές σταθερές στο *E. coli* ($P=0,993$) και δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις διαφορετικές συγκεντρώσεις χαλκού. Για την συγκέντρωση του *E. faecalis*, πραγματοποιήθηκε το στατιστικό τεστ Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks ($P=0,200$) και επίσης δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές.

Πίνακας 4. 5: Εργαστηριακή κλίμακα: κινητικές σταθερές για την αδρανοποίηση του *E. coli* και *E. faecalis*

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΟΚΙΜΗ					
	<i>E. coli</i>		<i>E. faecalis</i> (45-60min)		<i>E. faecalis</i> (30min)*
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	k (min ⁻¹)	R ²	k(min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹) R ²
CuOx 0,75%	0,42	0,95	0,33	0,89	
CuOx 1,5%	0,36	0,96	0,36	0,90	0,45 0,98
CuOx 3%	0,42	0,97	0,29	0,90	0,38 0,98
P25	0,12	0,97	0,05	0,98	



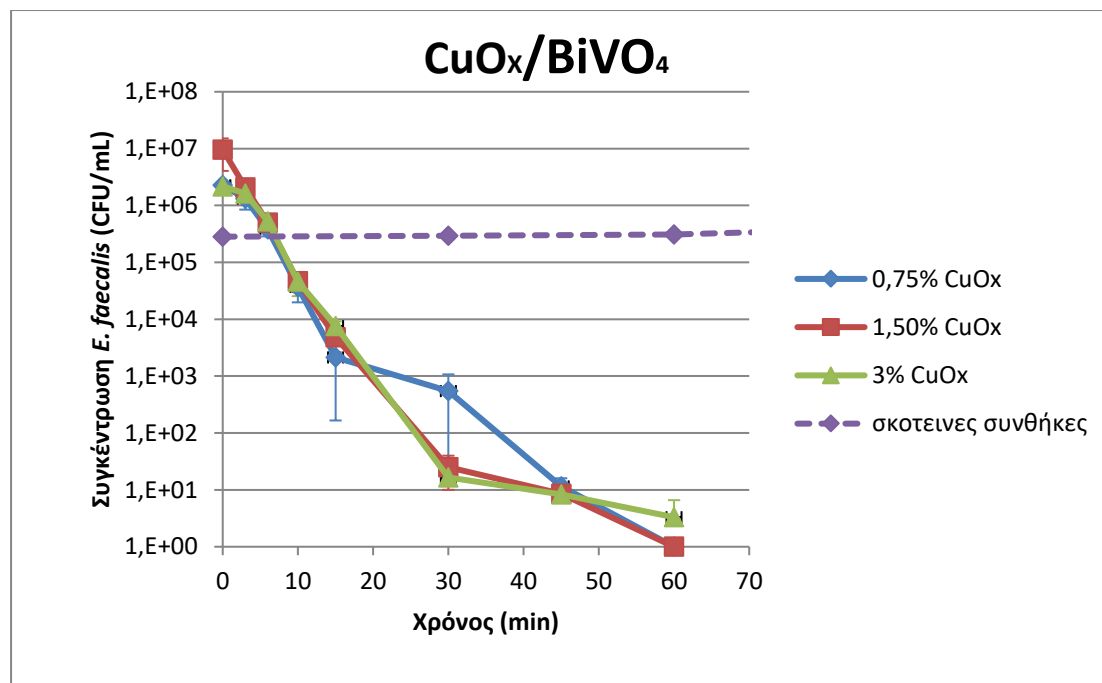
Διάγραμμα 4. 3: Αδρανοποίηση *E. coli* σε εργαστηριακή κλίμακα με CuOx/BiVO₄ (0,75/ 1,5 και 3 wt%) (CFU/mL)

Μετά από 45 min ακτινοβολήσης, ο πληθυσμός του *E. coli*, και για τις τρεις συγκεντρώσεις χαλκού, είχε μείωση μεγαλύτερη του 99,99 % και στο 89% των δοκιμασιών είχε μηδενιστεί. Η έντονη φωτοκαταλυτική και απολυμαντική δράση, φαίνεται πως οφείλεται στην προσθήκη οξειδίων χαλκού στο σχετικά αδρανές m-BiVO₄. Το ενεργειακό χάσμα δεν έχει επηρεαστεί σημαντικά, οπότε η ενεργότητα του συμπλόκου αποδίδεται στην ικανότητα των CuO_x να παγιδεύουν τα φορτία στην επιφάνεια του κρυστάλλου του BiVO₄ και να καθυστερούν τον ανασυνδυασμό τους. Η περιορισμένη έρευνα που έχει γίνει σχετικά με την απολυμαντική ικανότητα του BiVO₄, επιβεβαιώνει ότι η χαμηλή φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα, δεν προκαλεί ταχεία αδρανοποίηση στα βακτήρια. Σε πείραμα των Sharma et al. (2016), η αδρανοποίηση του *E. coli* σε υγρό θρεπτικό μέσο με 20 mg/L m-BiVO₄, ήταν της τάξης του 80% μετά από έκθεση 2 h σε προσομοιωτή ηλιακού φωτός. Σε άλλη εργασία αναφέρεται πως σε διάλυμα με m-BiVO₄ (2 mg/mL) και *E. coli* 10⁷ CFU/mL, μετά από ακτινοβολήση με ορατό φως (>420 nm) για 6 h, η συγκέντρωση των βακτηρίων είχε μειωθεί μόλις στο 4,5x10⁵ CFU/mL. Με προσθήκη νανοσωματιδίων Ag (19,7 wt%) στον καταλύτη, επιτεύχθηκε ολική αδρανοποίηση σε 3 h, που οφείλεται στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας μέσω της παγίδευσης ηλεκτρονίων από τον άργυρο και όχι στην τοξικότητα του μετάλλου. Με τον ίδιο καταλύτη (Ag/BiVO₄ 19,7 wt %) και υπό φυσικό φωτισμό, η αδρανοποίηση πραγματοποιήθηκε σε 90 min, χάρη στην UV ακτινοβολία (Booshehri et al. 2014).

Μετά από επώαση του δείγματος σε σκοτεινές συνθήκες η συγκέντρωση των κυττάρων που επανενεργοποιήθηκαν ήταν κατά μέσο όρο: 46 CFU/mL για το

CuO_x/BiVO₄ 0,75 wt% , 19 CFU/mL για το CuO_x/BiVO₄ 1,5 wt% και 14 CFU/mL για το CuO_x/BiVO₄ 3 wt%. Οι τιμές αυτές ξεπερνούν το ανώτατο όριο για την επαναχρησιμοποίηση νερού (200 CFU/100 mL για περιορισμένη άρδευση).

Μετά από 60 min ακτινοβολήσης ο πληθυσμός του *E. faecalis*, και για τις τρεις συγκεντρώσεις χαλκού, είχε μείωση μεγαλύτερη του 99,99 % και στο 67 % των δοκιμασιών υπήρξε πλήρης εξόντωση του (Διάγραμμα 4.4).



Διάγραμμα 4. 4: Αδρανοποίηση *E. faecalis* σε εργαστηριακή κλίμακα με CuO_x/BiVO₄ (0,75, 1,5 και 3 wt%) (CFU/mL)

Ωστόσο, υπήρξε αρκετά έντονη επανενεργοποίηση μετά από επώαση 24 h, σε σκοτεινές συνθήκες, με αποτέλεσμα να μετρηθούν κατά μέσο όρο οι συγκεντρώσεις 763 CFU/mL και 563 CFU/mL για το CuO_x/BiVO₄ 0,75 wt% και CuO_x/BiVO₄ 1,5 wt% αντίστοιχα. Με συγκέντρωση χαλκού 3 wt% στο CuO_x/BiVO₄ η επανενεργοποίηση ήταν μικρότερη κι ο πληθυσμός που μετρήθηκε ήταν κατά μέσο όρο 23 CFU/mL. Από την μελέτη της ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, δεν φαίνεται να υπάρχει υπεροχή του καταλύτη ανάλογη της υψηλότερης συγκέντρωσης χαλκού, οπότε η πιο πιθανή εξήγηση για την «υπολειμματική» δράση του CuO_x/BiVO₄ 3 wt% είναι ότι οφείλεται στην απελευθέρωση μεγαλύτερης συγκέντρωσης Cu²⁺. Λόγω της σχετικά χαμηλής διαλυτότητας των οξειδίων χαλκού, είναι πιθανόν να συνέχισαν να απελευθερώνονται και κατά τη διάρκεια της σκοτεινής επώασης. Ωστόσο, υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι η μικροβιακή αδρανοποίηση κατά την διάρκεια της έκθεσης στην ακτινοβολία, οφείλεται σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και όχι στην τοξικότητα του καταλύτη. Η συγκέντρωση του χαλκού στο εναιώρημα (0,15-0,6 mg/L) είναι πολύ

μικρή για να επιτύχει την ολική αδρανοποίηση βακτηρίων με συγκέντρωση 10^6 CFU/mL. Επίσης, οι διαφορετικές συγκεντρώσεις χαλκού δεν είχαν ανάλογη επίδραση στην ταχύτητα της απολύμανσης. Με την χρήση τεχνητού φωτισμού, η αδρανοποίηση ξεκίνησε ταυτόχρονα με την έναρξη της ακτινοβολήσης και υπήρξε 50% μείωση στην συγκέντρωση των βακτηρίων στα 3 πρώτα λεπτά της διεργασίας, γεγονός που δεν μπορεί να οφείλεται στην τοξικότητα των Cu^{2+} λόγω του χαμηλού ρυθμού απελευθέρωσης τους από τα CuO_x . Τέλος, στα πειράματα με φυσικό φωτισμό παρατηρήθηκε ότι η απολυμαντική ικανότητα είναι ανάλογη της έντασης της ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας ότι οφείλεται κυρίως στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$.

ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ TiO_2

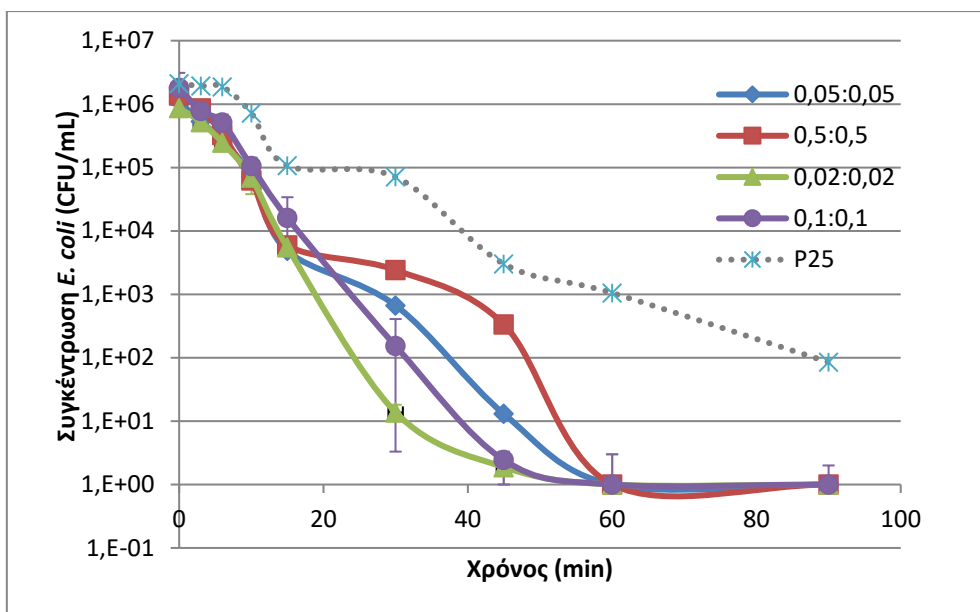
Φωτοκαταλύτες TiO_2 διμερώς ενισχυμένοι με 4 διαφορετικούς συνδυασμούς μετάλλων (In/Fe, Mn/Co, Al/Fe, Al/Mn) αξιολογήθηκαν σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα με βάση την ικανότητα αδρανοποίησης του *E. coli*, *E. faecalis* και το σύνολο των *Enterococcus* sp.

Στα πειράματα εργαστηρίου, ο κάθε συνδυασμός μετάλλων-ενισχυτών δοκιμάστηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (wt%), όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2, ενώ στην πιλοτική κλίμακα, οι καταλύτες είχαν συγκέντρωση μετάλλων 0,2 wt% (0,1 wt% για κάθε μέταλλο). Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων.

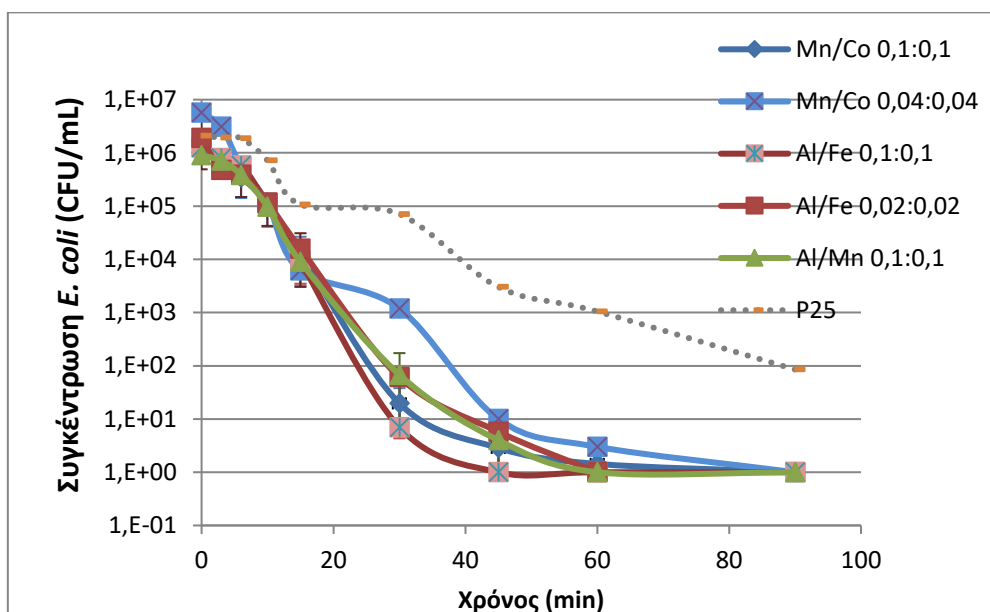
Πίνακας 4. 6: Κινητικές σταθερές για την αδρανοποίηση του *E. coli* και *E. faecalis*, σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΟΚΙΜΗ				
	<i>E. coli</i>		<i>E. faecalis</i>	
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
In/Fe (0,05:0,05)	0,25	0,98		
In/Fe (0,02:0,02)	0,31	0,97	0,31	0,96
In/Fe (0,1:0,1)	0,31	0,96	0,11	0,88
In/Fe (0,5:0,5)	0,22	0,94		
Mn/Co (0,04:0,04)	0,27	0,93		
Mn/Co (0,1:0,1)	0,36	0,94	0,14	0,96
Al/Fe (0,02:0,02)	0,30	0,97	0,13	0,88
Al/Fe (0,1:0,1)	0,36	0,95	0,12	0,89
Al/Mn (0,1:0,1)	0,29	0,97	0,11	0,89
P25	0,12	0,97	0,05	0,98

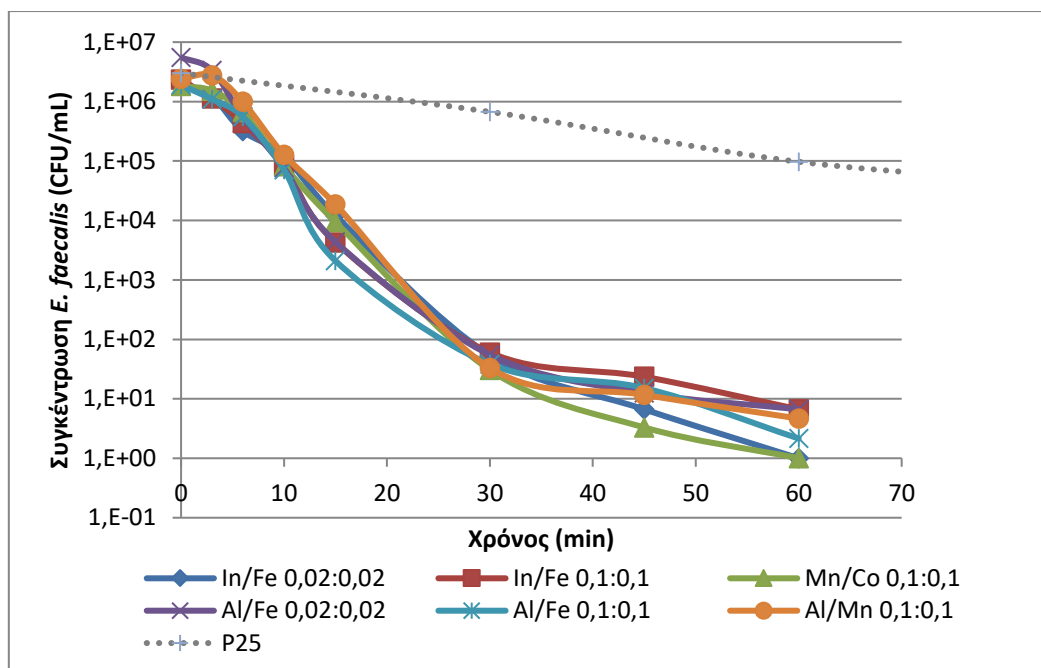
Η διαφορά στη συγκέντρωση των μετάλλων-ενισχυτών In/Fe και Al/Fe (0,02:0,02 και 0,1:0,1 wt%) δεν φάνηκε να επηρεάζει την απόδοση του καταλύτη και δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις κινητικές σταθερές της αδρανοποίησης του *E. coli* (paired t-test, $P=0,557$ για το TiO_2 Al/Fe και $P=0,925$ για το TiO_2 In/Fe). Δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές ούτε μεταξύ του συνόλου των καταλυτών, παρά μόνο σε σχέση με το απλό TiO_2 που επιβεβαίωσαν την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης χάρη στην ενίσχυση με μέταλλα. Όλοι οι ενισχυμένοι καταλύτες προκάλεσαν μείωση 6 Log στο *E. coli* και στο *E. faecalis* μετά από 60 min, ενώ με το P25 η αντίστοιχη μείωση ήταν 4 Log, όπως φαίνεται και στα Διάγραμμα 4.5-7.



Διάγραμμα 4. 5: Αδρανοποίηση *E. coli* σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με In/Fe σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (CFU/mL)



Διάγραμμα 4. 6: Αδρανοποίηση *E. coli* σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (CFU/mL)



Διάγραμμα 4. 7: Αδρανοποίηση *E. faecalis* σε εργαστηριακή κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (CFU/mL)

Η συγκέντρωση του *E. coli* μηδενίστηκε ή μειώθηκε στις <5 CFU/mL (μείωση μεγαλύτερη του 99,99%), μετά από 60 min έκθεσης στο φως, με όλους τους καταλύτες. Το *E. faecalis*, φάνηκε πως είναι πιο ανθεκτικό και μηδενίστηκε μόνο με το TiO_2 -In/Fe 0,02:0,02 και το TiO_2 -Mn/Co 0,1:0,1, ενώ με τους υπόλοιπους καταλύτες μειώθηκε σε συγκεντρώσεις 5-15 CFU/mL (μείωση μεγαλύτερη του 99,99%). Τα αντίστοιχα ποσοστά για την απλή τιτάνια, ήταν 99,95% και 96,77%. Η μεγάλη βελτίωση στην απόδοση του καταλύτη μέσω της ενίσχυσης με binary doping φαίνεται και από τις κινητικές σταθερές και τα διαγράμματα λογαριθμικής μείωσης της συγκέντρωσης των βακτηρίων.

Μετά από επώαση 24 h σε σκοτεινές συνθήκες, οι αποικίες του *E. coli* που μετρήθηκαν ήταν κατά μέσο όρο 21 CFU/mL, με ένα αρκετά μεγάλο εύρος τιμών, από 3 έως 193 CFU/mL, χωρίς να υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στους διάφορους καταλύτες. Η επανενεργοποίηση του *E. faecalis* ήταν πολύ έντονη και η συγκέντρωση του έφτασε μέχρι και τις 2×10^4 CFU/mL, με μέσο όρο 5×10^3 CFU/mL, χωρίς πάλι να υπάρχουν στατιστικές διαφορές ανάμεσα στις ομάδες.

Η μεγαλύτερη ενεργοποίηση του *E. faecalis* σε σχέση με το *E. coli*, επιβεβαιώνει την αναγκαιότητα επιλογής δεικτών από διαφορετικές μικροβιολογικές ομάδες για την ασφαλή αξιολόγηση της απολύμανσης. Παρόλο που και τα δύο βακτήρια αδρανοποιήθηκαν με παρόμοιο ρυθμό, το Gram θετικό *E. faecalis* φάνηκε πως διαθέτει ισχυρούς μηχανισμούς επιδιόρθωσης και είναι ικανό να ανταπεξέλθει στο οξειδωτικό στρες της φωτοκατάλυσης. Η σημασία του επαναληπτικού ελέγχου μετά από επώαση μερικών ωρών τονίζεται από τις παρατηρήσεις και των δύο οργανισμών,

αφού οι συγκεντρώσεις τους στο επεξεργασμένο λύμα, μετά από 24 h, ήταν απαγορευτικές για αρδευτική χρήση. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι καταλύτες $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ είχαν μικρότερα επίπεδα επανενεργοποίησης σε σχέση με τα ενισχυμένα TiO_2 . Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αυτό πιθανόν οφείλεται στην διαρροή Cu^{2+} , που είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των CuO_x . Η υπόθεση για την υπολειμματική τους δράση επαληθεύεται από την μεγαλύτερη επανενεργοποίηση των μικροοργανισμών όταν επεξεργάστηκαν με καταλύτες που δεν περιείχαν οξείδια χαλκού. Η απολυμαντική δράση των οξειδίων χαλκού έχει αποδειχτεί και σε πειράματα που δεν περιλάμβαναν φωτοκαταλυτική οξείδωση. Οι Yoosefi Booshehri et al. (2015), ανακίνησαν χαρτί κυτταρίνης εμποτισμένο με CuO_x και κατόπιν έλεγξαν την απολυμαντική ικανότητα του εναιωρήματος (αφού αφαίρεσαν το χαρτί) στο *E. coli* και το Gram θετικό *Staphylococcus aureus*, με αρχική συγκέντρωση 10^7 CFU/mL. Παρατηρήθηκε ολική αδρανοποίηση μετά από 180 min για το *E. coli* και 150 min για το *S. aureus*. Η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα ήταν 0,98–1,28 mg/L.

Η επανενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, πιθανόν παρουσιάζεται διογκωμένη στην συγκεκριμένη μελέτη, δεδομένου ότι οι δοκιμές έγιναν σε λύμα και όχι σε νερό ή άλλη ολιγοτροφική υδατική μήτρα. Τα αστικά λύματα αφθονούν σε οργανικές ενώσεις που εξυπηρετούν ως θρεπτικά στοιχεία για τους μικροοργανισμούς και ευνοούν τον πολλαπλασιασμό τους. Συνεπώς η αυξημένη συγκέντρωση των βακτηρίων οφείλεται εν μέρει στην επανενεργοποίηση ορισμένων ατόμων αλλά και στον πολλαπλασιασμό τους κατά τη διάρκεια της εικοσιτετράωρης επώασης.

Σε πείραμα που έγινε με σκοπό την εκτίμηση του κινδύνου επανενεργοποίησης του *E. coli* σε λύμα που χρησιμοποιήθηκε σε άρδευση μαρουλιών, μετά από την επεξεργασία του με φυσικό φως (χωρίς καταλύτη), δεν ανιχνεύθηκαν βακτήρια, στην πλειοψηφία των δειγμάτων, ενώ όλα τα δείγματα που ποτίστηκαν με λύμα που δεν είχε υποστεί φωτόλυση ήταν θετικά σε *E. coli*. Επίσης, στο επεξεργασμένο απόβλητο που επώαστηκε στο σκοτάδι για 48 h βρέθηκε συγκέντρωση *E. coli* της τάξης 10^2 CFU/mL (Bichai et al. 2012). Η αποθήκευση του επεξεργασμένου λύματος πριν την χρήση σε άρδευση πρέπει να αποφεύγεται σε κάθε περίπτωση, αφού ακόμη και μία μικρή αρχική συγκέντρωση μπορεί να αυξηθεί σε απαγορευτικές τιμές εντός ολίγων ωρών. Ωστόσο, φαίνεται πως όταν η επαναχρησιμοποίηση γίνει άμεσα, οι χαμηλές συγκεντρώσεις παθογόνων δεν αποτελούν κίνδυνο, αφού καταπολεμούνται από τα φυτά και την ηλιακή ακτινοβολία. Ωστόσο, για την ασφάλεια της δημόσιας υγείας, χρειάζονται περισσότερες εργαστηριακές και πιλοτικές δοκιμές πριν την πραγματική εφαρμογή.

Συγκρίνοντας την απόδοση όλων των καταλυτών που δοκιμάστηκαν, φαίνεται πως το $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ 3 wt% είναι πιο αποτελεσματικό στην αδρανοποίηση του *E. coli*, από ότι οι καταλύτες ενισχυμένου TiO_2 (paired t-test με διάστημα εμπιστοσύνης 95%). Στην

αδρανοποίηση του *E. faecalis*, η υψηλότερη τιμή k μετρήθηκε με την χρήση του $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ 1,5 wt%, χωρίς όμως στατιστικά σημαντική διαφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους.

4.4.2. ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ (CPC)

Στην πιλοτική κλίμακα, οι δύο βακτηριακοί δείκτες εξετάστηκαν ταυτόχρονα. Οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι αρκετές λογαριθμικές τάξεις χαμηλότερες από ότι στα εργαστηριακά πειράματα, καθώς πρόκειται για τους φυσικούς πληθυσμούς που εντοπίζονται στο λύμα. Οι κινητικές σταθερές και τα διαγράμματα μεταβολής του βακτηριακού πληθυσμού έγιναν με βάση τον κανονικοποιημένο χρόνο ακτινοβόλησης t_{30W} . Όλοι οι καταλύτες δοκιμάστηκαν με ροή λύματος 10 L/h και 20 L/h. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.7-12 και τα Διαγράμματα 4.8-15.

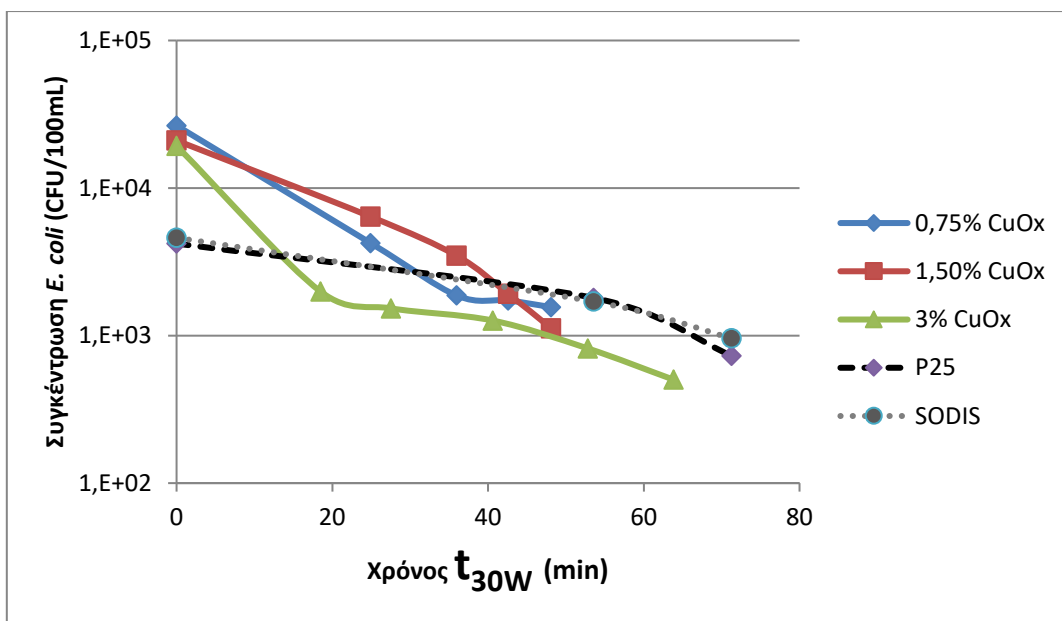
Οι δειγματοληψίες έγιναν ανά 30 min και η συνολική διάρκεια των πειραμάτων ήταν 150 min, όμως μετά την κανονικοποίηση του χρόνου δεν ήταν δυνατόν να υπάρξει σύμπτωση των χρονικών σημείων των δειγματοληψιών. Η συνολική διάρκεια των πειραμάτων αντιστοιχεί σε 48 έως 104 min διορθωμένου χρόνου (t_{30W}), γεγονός που δυσχεραίνει την σύγκριση μεταξύ της απόδοσης των καταλυτών στα τελευταία στάδια της διεργασίας.

$\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$

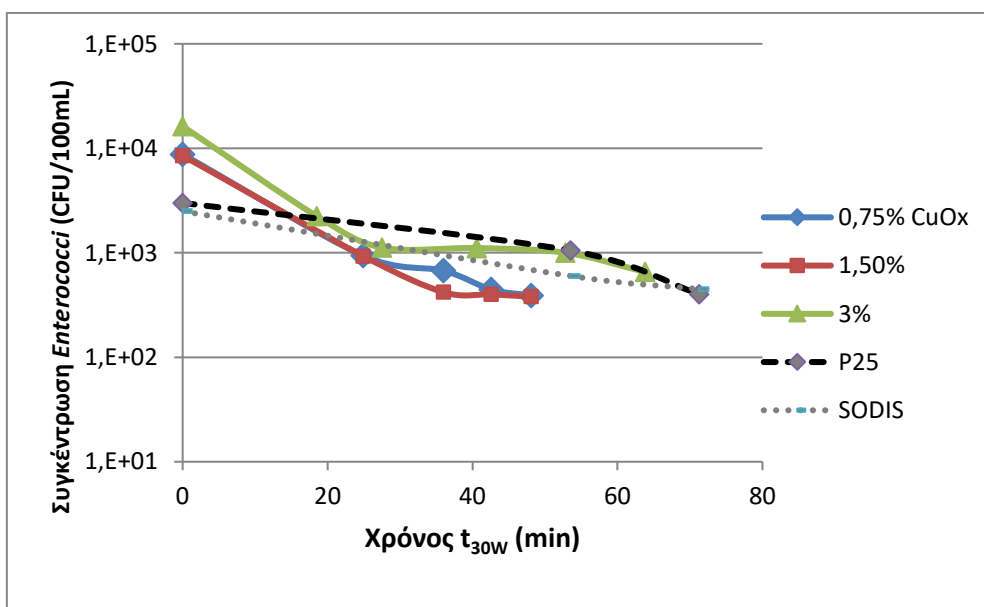
Στους Πίνακες 4.7-8 και τα Διαγράμματα 4.8-11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πιλοτικών δοκιμών με την χρήση του καταλύτη $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ (0,75/1,5 και 3 wt%).

Πίνακας 4. 7: Κινητικές σταθερές απολύμανσης με $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ (0,75, 1,5, 3 wt%), P25 και απουσία καταλύτη (SODIS) στον CPC με ροή 10L/h

ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΗ 10 L/h				
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	<i>E. coli</i>		<i>Enterococci</i>	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
CuO _x 0,75%	0,07	0,96	0,07	0,95
CuO _x 1,5%	0,06	0,97	0,07	0,93
CuO _x 3%	0,06	0,74	0,05	0,73
P25	0,02	0,95	0,02	0,92
SODIS	0,04	0,97	0,03	0,98
				T (°C)
				22,5
				22,5
				19,9
				18,1
				22



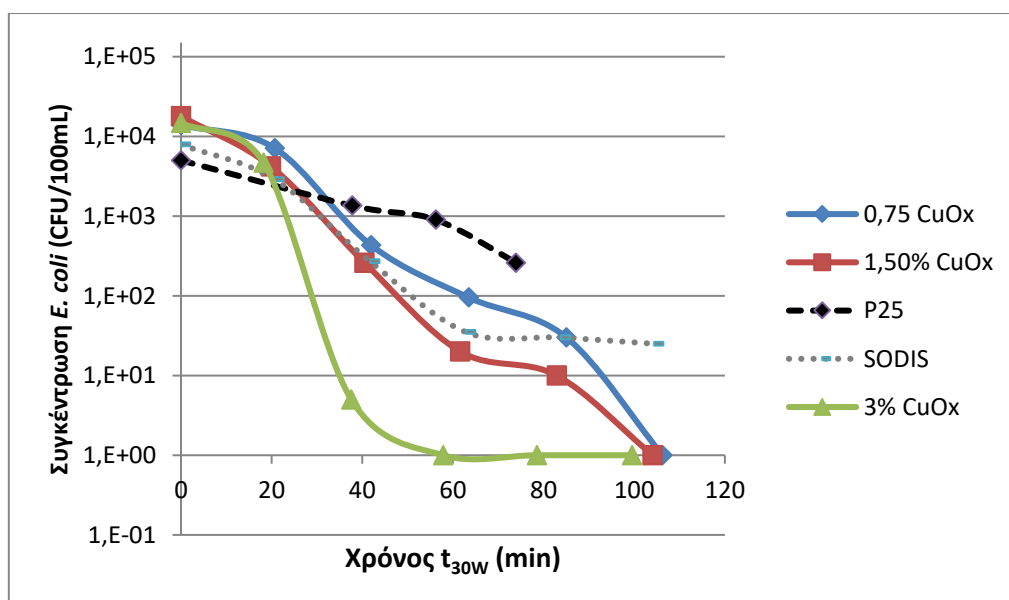
Διάγραμμα 4. 8: Αδρανοποίηση *E. coli* με $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ (0,75, 1,5, 3 wt%) %, P25 και απουσία καταλύτη (SODIS) στον CPC με ροή 10L/h (CFU/100mL)



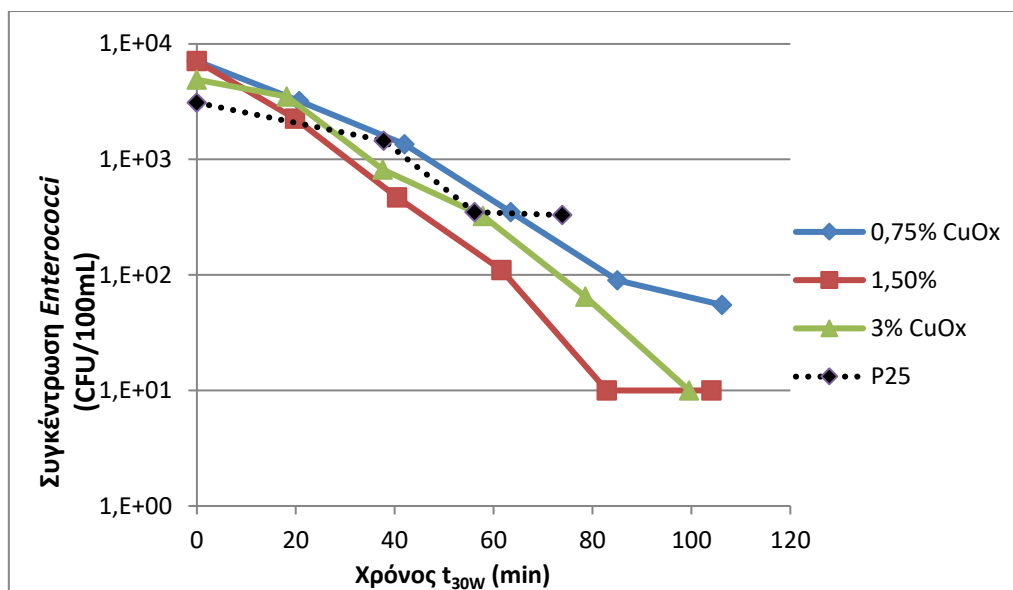
Διάγραμμα 4. 9: Αδρανοποίηση *Enterococcus sp.* με $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ (0,75, 1,5, 3 wt%), P25 και απουσία καταλύτη (SODIS) στον CPC με ροή 10L/h (CFU/100mL)

Πίνακας 4. 8: Κινητικές σταθερές του CuO_x/BiVO₄ (0,75, 1,5, 3 wt%) και P25 στον CPC με ροή 20L/h

ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΗ 20L/h					
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	<i>E. coli</i>		<i>Enterococci</i>		T (°C)
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
CuOx 0,75%	0,09	0,93	0,05	0,99	24,3
CuOx 1,5%	0,10	0,98	0,07	0,97	23,4
CuOx 3%	0,17	0,90	0,06	0,96	23,4
P25	0,04	0,96	0,03	0,90	18,2



Διάγραμμα 4. 10: Αδρανεοποίηση *E. coli* με CuO_x/BiVO₄ (0,75, 1,5, 3 wt%) %, P25 και απουσία καταλύτη (SODIS) στον CPC με ροή 20L/h (CFU/100mL)



Διάγραμμα 4. 11: Αδρανοποίηση *Enterococcus* sp. με $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ (0,75, 1,5, 3 wt%) και P25 στον CPC με ροή 20L/h (CFU/100mL)

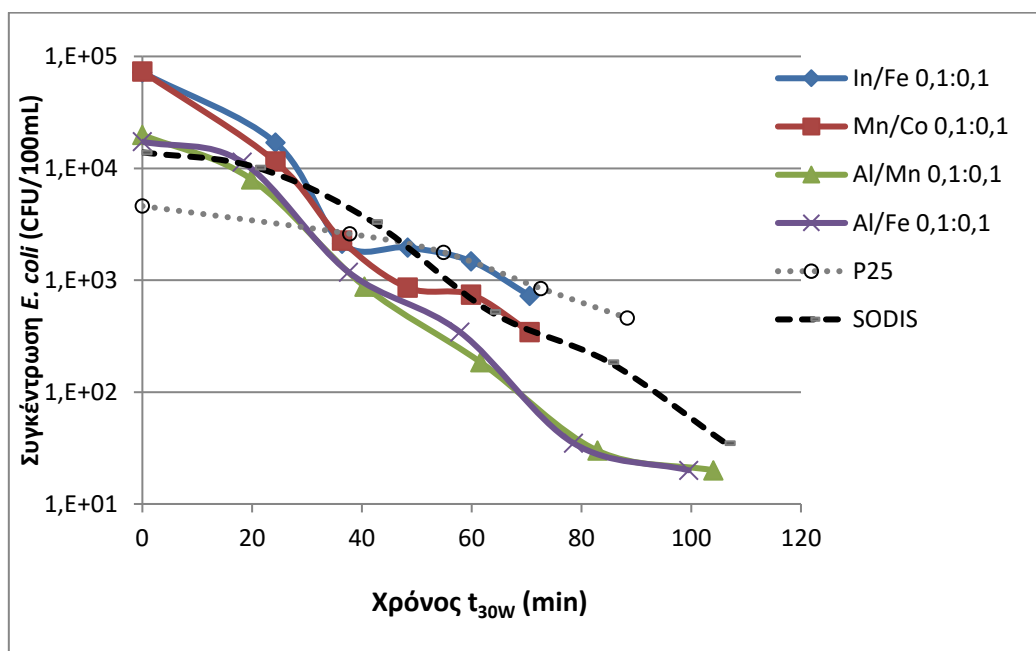
Όπως και στα εργαστηριακά πειράματα, η απόδοση των καταλυτών ήταν παρόμοια, παρά τη διαφορετική συγκέντρωση χαλκού, με εξαίρεση την αδρανοποίηση του *E. coli*, με ροή 20L/h, η οποία με την χρήση του $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ 3wt% έγινε σχεδόν δύο φορές ταχύτερα (1,8-1,95) σε σχέση με τους άλλους δύο καταλύτες. Ο μικρός αριθμός επαναλήψεων των πειραμάτων δεν αποκλείει την πιθανότητα τυχαίας διακύμανσης. Σε σχέση με το P25, η απόδοση του $\text{CuO}_x/\text{BiVO}_4$ ήταν αυξημένη κατά 2,4-4,7 φορές για το *E. coli* και 1,5-3,4 φορές για το *Enterococcus* sp.

ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ TiO_2

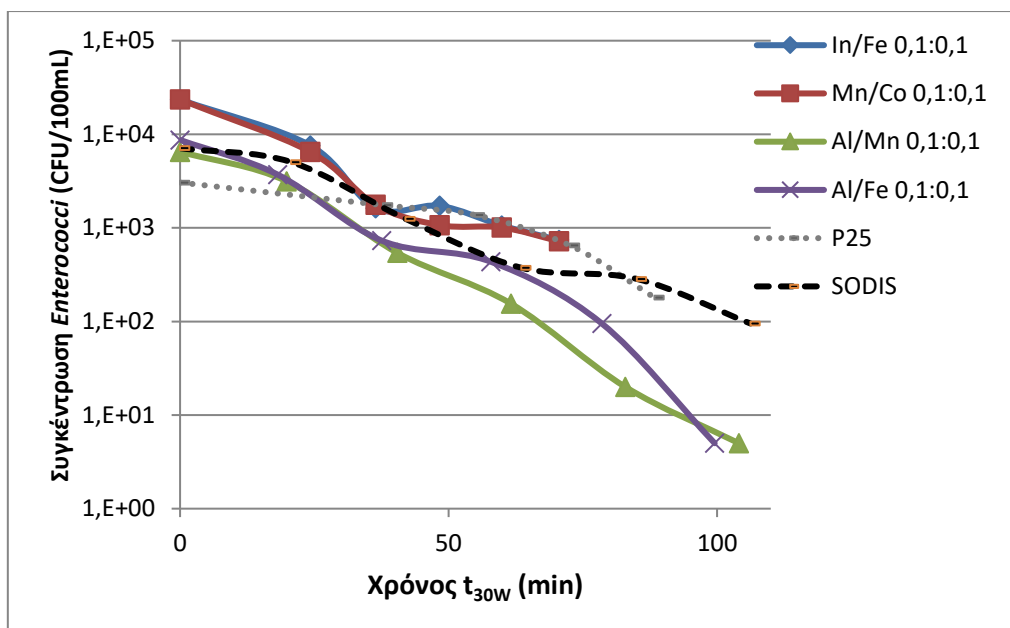
Στους Πίνακες 4.9-10 και τα Διαγράμματα 4.12-15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πιλοτικών δοκιμών με την χρήση TiO_2 διμερώς ενισχυμένου με Al/Fe, In/Fe, Mn/Co, Al/Mn (0,1:0,1 wt%).

Πίνακας 4. 9: Κινητικές σταθερές για την αδρανοποίηση του *E. coli* και *Enterococcus* sp. σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, με συγκέντρωση 0,1:0,1 wt%. Ροή λύματος: 10L/h.

ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΗ 10L/h					
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	<i>E. coli</i>		<i>Enterococci</i>		T (°C)
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
In/Fe (0,1:0,1)	0,07	0,92	0,05	0,92	30,4
Mn/Co (0,1:0,1)	0,08	0,96	0,06	0,92	30,4
Al/Fe (0,1:0,1)	0,07	0,97	0,07	0,94	23,4
Al/Mn (0,1:0,1)	0,07	0,98	0,07	0,98	23,4
P25	0,02	0,95	0,02	0,92	18,1
SODIS	0,04	0,97	0,03	0,98	22



Διάγραμμα 4. 12: Αδρανοποίηση του *E. coli* σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, με συγκέντρωση 0,1:0,1 wt%. Ροή λύματος: 10L/h



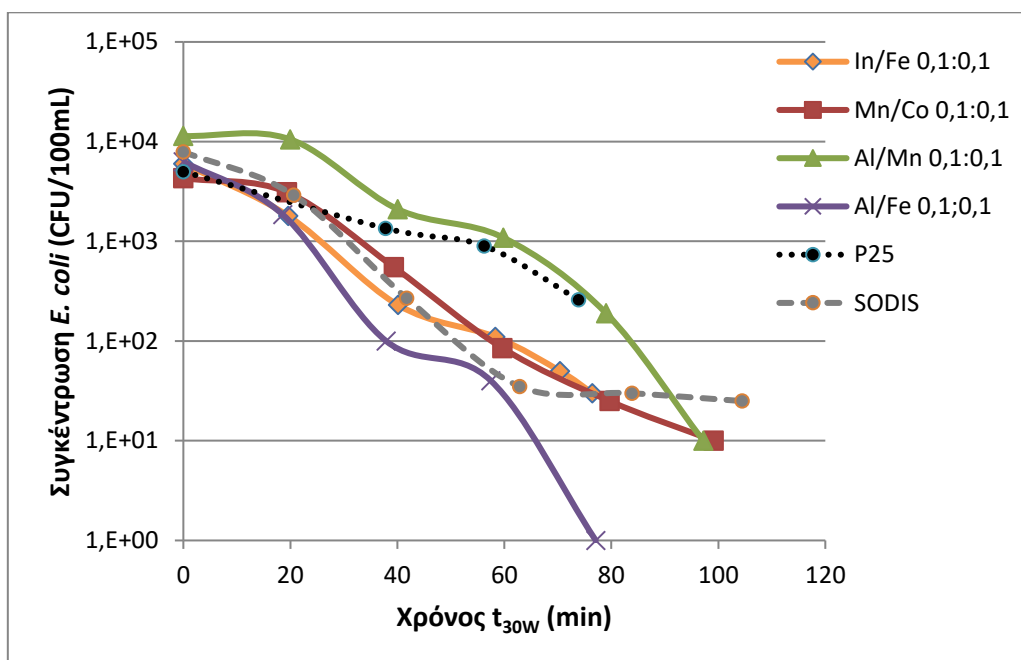
Διάγραμμα 4. 13: Αδρανοποίηση του *Enterococcus* sp σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, με συγκέντρωση 0,1:0,1 wt%. Ροή λύματος: 10L/h

Η απόδοση όλων των καταλυτών ήταν παρόμοια, με μέσο όρο $k=0,07\text{min}^{-1}$ ($\pm 0,011$) για το *E. coli* και $k=0,06\text{min}^{-1}$ ($\pm 0,007$) για το *Enterococcus* sp.

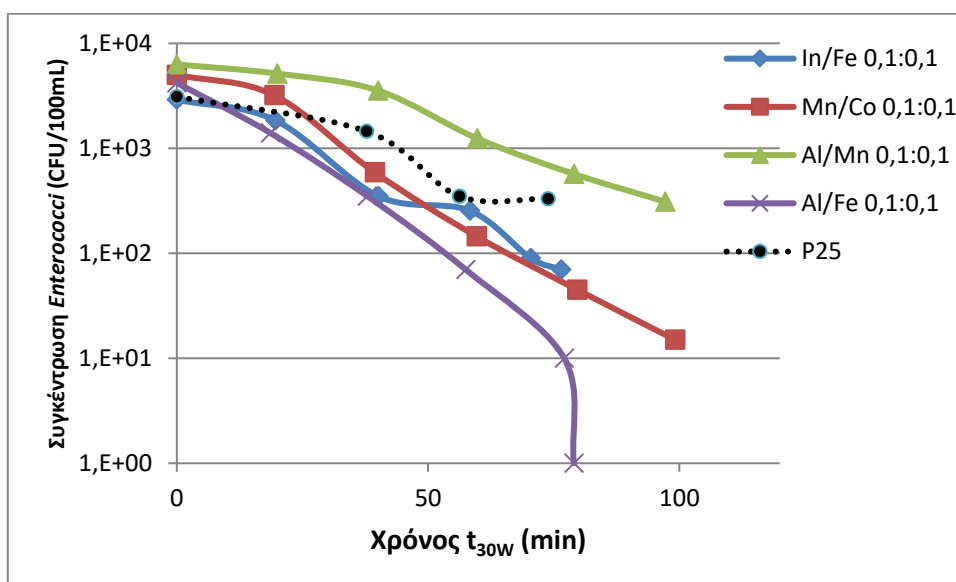
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων με ροή λύματος 20L/h.

Πίνακας 4. 10: Κινητικές σταθερές για την αδρανοποίηση του *E. coli* και *Enterococcus* sp. σε πιλοτική κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, με συγκέντρωση 0,1:0,1 wt%. Ροή λύματος: 20L/h

ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΗ 20L/h					
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	<i>E. coli</i>		<i>Enterococci</i>		T(°C)
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
In/Fe (0,1:0,1)	0,07	0,99	0,05	0,96	22
Mn/Co (0,1:0,1)	0,06	0,97	0,06	0,98	22,1
Al/Fe (0,1:0,1)	0,10	0,96	0,07	0,99	21,4
Al/Mn (0,1:0,1)	0,06	0,86	0,03	0,93	20
P25	0,04	0,96	0,03	0,9	18,2



Διάγραμμα 4. 14: Αδρανοποίηση του *E. coli* σε πιλοτική κλίμακα σε απουσία καταλύτη (SODIS) και με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, με συγκέντρωση 0,1:0,1 wt%. Ροή λύματος: 20L/h



Διάγραμμα 4. 15: Αδρανοποίηση του *Enterococcus sp* σε πιλοτική κλίμακα με την χρήση P25 και διμερώς ενισχυμένου TiO_2 με διάφορους συνδυασμούς μετάλλων, με συγκέντρωση 0,1:0,1 wt%. Ροή λύματος: 20L/h

Με ροή 20 L/h, το TiO_2 Al/Fe 0,1:0,1 wt% ήταν πιο δραστικό και για τους δύο βακτηριακούς δείκτες με $k=0,103 \text{ min}^{-1}$ για το *E. coli* και $k=0,073 \text{ min}^{-1}$ για το *Enterococcus sp*. Οι υπόλοιποι καταλύτες είχαν παρόμοια απόδοση για το *E. coli* με μέσο όρο $k=0,06 \text{ min}^{-1}$ ($\pm 0,006$). Η απόδοση του Al/Mn 0,1:0,1 wt% για το

Enterococcus sp ήταν αρκετά χαμηλή $k=0,028 \text{ min}^{-1}$, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το P25 ήταν $k=0,031 \text{ min}^{-1}$. Σε όλες τις άλλες μετρήσεις των πιλοτικών πειραμάτων, η απόδοση των ενισχυμένων καταλυτών αυξήθηκε σε σχέση με το P25 2,5-3,7 φορές για το *E. coli* και 1,5-2,8 φορές για το *Enterococcus* sp.

Μετά από 150min έκθεσης στο ηλιακό φως, σε όλα τα πειράματα, παρατηρήθηκε μείωση στους μικροβιακούς δείκτες από 94,11 έως 99,99 %. Τα ποσοστά μείωσης και οι τελικές συγκεντρώσεις των βακτηρίων σε σύγκριση με την απλή τιτάνια (P25), φαίνονται στους Πίνακες 4.11-12. Τα στοιχεία των πινάκων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως γενική ένδειξη της απολυμαντικής ικανότητας των φωτοκαταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στον CPC αντιδραστήρα, δεν είναι όμως κατάλληλα για την σύγκριση μεταξύ των καταλυτών καθώς η ένταση της ακτινοβολίας δεν ήταν ίση ανάμεσα στα πειράματα.

Πίνακας 4. 11: Ποσοστά % μικροβιακής αδρανοποίησης στα πιλοτικά πειράματα μετά από 150min έκθεσης στο ηλιακό φως

POH		TiO ₂				CuOx/BiVO ₄			P25
		In/Fe	Mn/Co	Al/Mn	Al/Fe	Cu 0,75	Cu 1,5	Cu 3	
	<i>E. coli</i>	98,99	99,53	99,90	99,88	94,11	94,67	97,60	89,05
10L/h	<i>Enterococci</i>	96,85	96,94	99,92	99,94	95,54	95,53	95,97	94,00
20L/h	<i>E. coli</i>	99,50	99,77	99,91	99,98	99,99	99,89	99,99	94,80
	<i>Enterococci</i>	97,59	99,70	95,08	99,98	99,23	98,45	93,37	89,35

Πίνακας 4. 12: Συγκεντρώσεις των βακτηριακών δεικτών στο τέλος της διεργασίας (150min) (CFU/100mL)

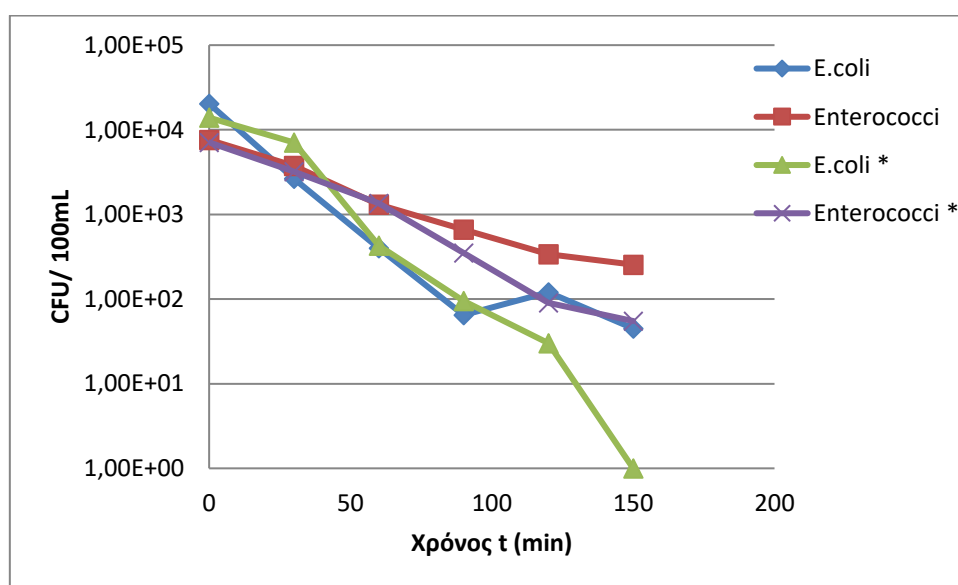
	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	CuOx/BiVO ₄			In/Fe	Mn/Co	Al/Fe	Al/Mn	P25
	ΕΝΙΣΧΥΤΗΣ wt%	0,75	1,5	3	0,1:0,1	0,1:0,1	0,1:0,1	0,1:0,1	
10L/h	<i>E. coli</i>	1560	1120	450	725	345	20	20	460
	<i>Enterococci</i>	390	380	655	740	720	5	5	180
20L/h	<i>E. coli</i>	1	1	1	50	10	1	10	260
	<i>Enterococci</i>	55	10	10	30	15	1	310	330

4.4.3. Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας

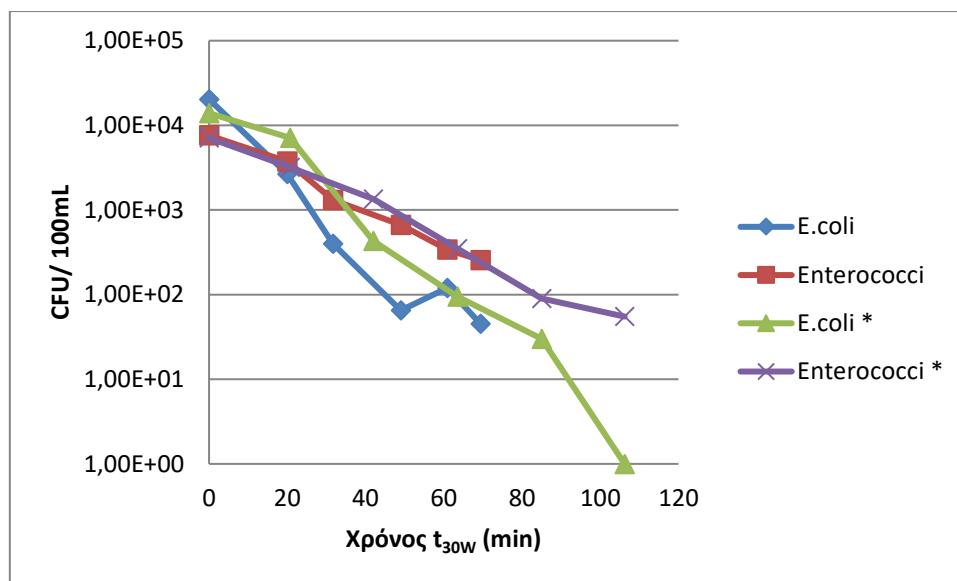
Η ένταση της ακτινοβολίας είναι καθοριστική για την επιτυχία της απολύμανσης με φωτοκατάλυση, γι' αυτό και οι δυνατότητες εφαρμογής ηλιακής φωτοκατάλυσης περιορίζονται σε περιοχές έντονη και συχνή ηλιοφάνεια. Η επίδραση της εποχής διακρίνεται με παρατήρηση των Διαγραμμάτων 4.12-13 και του Πίνακα 4.12, όπου

φαίνεται η πολύ μικρότερη τελική συγκέντρωση παθογόνων στις δοκιμές με Al/Fe, Al/Mn και SODIS που πραγματοποιήθηκαν Μάιο, σε σχέση με τις δοκιμές με In/Fe και Mn/Co που πραγματοποιήθηκαν Νοέμβριο (10L/h). Η διαφορά αποδίδεται στη μεταβολή της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς δεν παρατηρείται αντίστοιχη διαφορά μεταξύ των καταλυτών στις εργαστηριακές δοκιμές καθώς και στα πιλοτικά πειράματα με ροή 20 L/h, που πραγματοποιήθηκαν όλα κατά το διάστημα Απριλίου-Μαΐου.

Στα πειράματα με φυσικό φωτισμό, η ένταση της ακτινοβολίας είναι μεταβαλλόμενος παράγοντας και καθορίζει την ελάχιστη διάρκεια της διεργασίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η δοκιμασία που πραγματοποιήθηκε στις 16/5/2017 με τον καταλύτη $\text{CuO}_x\text{BiVO}_4$, 0,75 wt%, με ροή 20 L/h, ενώ υπήρχε αραιή συννεφιά, οπότε η διαδικασία επαναλήφθηκε στις 31 του ίδιου μήνα με καθαρή ηλιοφάνεια. Η διάρκεια και των δύο πειραμάτων ήταν 150 min και οι κινητικές σταθερές της απολύμανσης παρουσιάζονται σε πραγματικό και διορθωμένο χρόνο στα Διαγράμματα 4.16-17 και στον Πίνακα 4.13:



Διάγραμμα 4. 16: Αδρανοποίηση *E. coli* και *Enterococci* σε σχέση με τον πραγματικό χρόνο. Όπου *, το πείραμα της 31/5 (ηλιόλουστη ημέρα).



Διάγραμμα 4. 17: Αδρανοποίηση *E. coli* και *Enterococci* σε σχέση με τον διορθωμένο χρόνο. Όπου *, το πείραμα της 31/5 (ηλιόλουστη ημέρα)

Πίνακας 4. 13: Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης *E. coli* και *Enterococci*, στα δύο πειράματα υπολογισμένες με βάση τον πραγματικό και διορθωμένο χρόνο

		16-Μαΐ		31-Μαΐ	
		k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
t_{30w}	<i>E. coli</i>	0,10	0,90	0,08	0,96
	<i>Enterococci</i>	0,05	0,99	0,05	0,99
t	<i>E. coli</i>	0,05	0,82	0,06	0,96
	<i>Enterococci</i>	0,02	0,97	0,03	0,98

Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα, 150 min της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, μία ηλιόλουστη ημέρα αρκούν για 99,99% και 99,22% αδρανοποίηση του *E. coli* και *Enterococcus* sp αντίστοιχα, όμως με αραιή συννεφιά, τα ποσοστά αδρανοποίησης μειώθηκαν σε 99,77% και 96,64%, αντίστοιχα. Συνεπώς η χρονική διάρκεια της απολύμανσης με φωτοκατάλυση δεν μπορεί να τυποποιηθεί όταν χρησιμοποιείται φυσικός φωτισμός. Από την άλλη μεριά, στο διάγραμμα 4.17 φαίνεται ότι η συγκέντρωση των μικροοργανισμών μειώνεται με τον ίδιο ρυθμό και στις δύο δοκιμές, σε σχέση με τον κανονικοποιημένο χρόνο. Αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι η αδρανοποίηση δεν εξαρτάται τόσο από την ένταση της ακτινοβολίας μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή αλλά από την συνολική ληφθείσα ενέργεια. Την χρονική στιγμή $t_{30w}=70$ min, που αντιστοιχεί σε πραγματικό χρόνο σε $t_{16/5}=150$ min και $t_{31/5}=100$ min, η ενέργεια που έχει ληφθεί από το σύστημα μέχρι εκείνη την στιγμή (σύμφωνα με την Εξίσωση 3) είναι 70 kJoule/L και η μείωση στην συγκέντρωση των παθογόνων είναι σχεδόν ταυτόσημη. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι για την ασφαλή τυποποίηση της απολύμανσης με φωτοκατάλυση, χρειάζεται να μελετηθεί

τόσο η ελάχιστη χρονική διάρκεια της διεργασίας όσο και η ελάχιστη ενέργεια που χρειάζεται να ληφθεί από τον ήλιο. Επίσης, η προσθήκη αισθητήρων στους αντιδραστήρες CPC με δυνατότητα να μετρούν τη ληφθείσα ενέργεια και να ρυθμίζουν αναλόγως την διάρκεια επεξεργασίας, μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη για την επιβεβαίωση ότι η απολύμανση έχει ολοκληρωθεί.

4.4.5. Επίδραση της ροής στην αδρανοποίηση

Η αδρανοποίηση του *E. coli* έγινε γρηγορότερα όταν η ροή ήταν 20 L/h, εκτός από τους καταλύτες TiO₂-Al/Mn και TiO₂-Mn/Co. Η επίδραση της ροής στην απενεργοποίηση του *Enterococcus* sp, δεν ήταν τόσο ξεκάθαρη, όμως στην πλειοψηφία των περιπτώσεων ήταν θετική, με εξαίρεση τους CuOx/BiVO₄ 0,75 και 1,5 wt%, TiO₂-Al/Mn και TiO₂-In/Fe.

Για να γίνει ευκολότερη σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων, στον Πίνακα 4.14 παρουσιάζεται η μείωση στη συγκέντρωση των παθογόνων σε ποσοστά, μετά από ακτινοβολήση διάρκειας t_{30W}=50-60 min, που αντιστοιχεί σε πραγματικό χρόνο σε 90-120 min.

Πίνακας 4. 14: Ποσοστό αδρανοποίησης % των *E. coli* και *Enterococcus* sp, σε πιλοτική κλίμακα, με ροή 10 και 20L/h, για t_{30W}=50-60min

	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	CuOx/BiVO ₄			In/Fe	Mn/Co	Al/Mn	Al/Fe	P25	SODIS
	c ενισχυτή (wt%)	0,75	1,5	3	0,1/0,1	0,1/0,1	0,1/0,1	0,1/0,1		
ΠΑΡΟΧΗ	ΒΑΚΤΗΡΙΟ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ								
10L/h	<i>E. coli</i>	94,11	94,67	95,76	97,94	98,99	99,07	98,01	81,30	63,04
	<i>Enterococcus</i> sp	95,54	95,53	91,57	95,49	95,70	97,62	95,00	78,69	76,00
20L/h	<i>E. coli</i>	99,32	99,89	99,99	98,17	98,02	90,44	99,37	94,80	98,07
	<i>Enterococcus</i> sp	95,07	98,45	93,37	91,21	97,10	80,32	98,33	89,35	94,14

Σε όλες τις δοκιμές, η αδρανοποίηση ήταν μεγαλύτερη του 90% (εκτός από το TiO₂-Al/Mn, 20 L/h για το *Enterococcus* sp). Κατά μέσο όρο, η αδρανοποίηση του *E. coli* και του *Enterococcus* sp ήταν μεγαλύτερη με την αυξημένη ροή. Ωστόσο, δεν φάνηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην απόδοση μεταξύ των δύο συνθηκών, σύμφωνα με το τεστ Mann-Whitney Rank Sum (βαθμός σημαντικότητας: P=0,097 για το *E. coli* και P=0,902 για το *Enterococcus* sp). Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η ροή είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της φωτοκατάλυσης στους CPC αντιδραστήρες, λόγω της διαμόρφωσης του χρόνου έκθεσης στο φως αλλά και της μηχανικής εξασθένισης των κυττάρων (McGuigan et al. 2012). Σε συστήματα με ανακυκλοφορία, η αυξημένη ροή μπορεί να έχει θετική ή αρνητική επίδραση στην

μικροβιακή αδρανοποίηση, όταν η συνολική ποσότητα ακτινοβολίας που λαμβάνεται ανά επιφάνεια λύματος είναι σταθερή. Κατά την ανακυκλοφορία, το λύμα εξερχόμενο από τους μαιανδρικούς σωλήνες, παραμένει για κάποιο διάστημα σε σκιά μέχρις ότου περάσει από τον σωλήνα εξόδου και την δεξαμενή ανακυκλοφορίας. Η διακοπτόμενη ακτινοβολία, σύμφωνα με ορισμένες μελέτες, επιτρέπει στους μικροοργανισμούς να ενεργοποιήσουν τους σκοτεινούς μηχανισμούς επιδιόρθωσης και να προσαρμοστούν στην ακτινοβολία και τις ενεργές μορφές οξυγόνου. Ιδιαίτερα όταν η διακοπή είναι κατά τα πρώτα λεπτά της δοκιμασίας, οι περισσότερες βλάβες είναι ακόμη αναστρέψιμες και οι μηχανισμοί που ενεργοποιούνται ενισχύουν την άμυνα τους. Γίνεται ταχεία σύνθεση του ενζύμου δισμουτάση του υπεροξειδίου η οποία καταλύει τις ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου σε υπεροξείδιο του υδρογόνου και οξυγόνου, τα οποία είναι λιγότερο δραστικά (Rincón and Pulgarin 2003). Άλλες μελέτες υποστηρίζουν πως η ταχύτητα απολύμανσης μπορεί να ενισχυθεί εφαρμόζοντας διακοπτόμενη ακτινοβολία, καθώς όταν τα βακτήρια παραμένουν εκτεθειμένα στον ήλιο για παρατεταμένο χρονικό διάστημα και αν η ένταση της ακτινοβολίας που λαμβάνουν δεν είναι αρκετά ισχυρή για να προκαλέσει άμεσα αδρανοποίηση, τότε πιθανόν ενεργοποιούνται οι μηχανισμοί φωτοενεργοποίησης με αποτέλεσμα πάλι, την προσαρμογή στην επίδραση της UV ακτινοβολίας (Fernández et al. 2005). Επίσης έχει παρατηρηθεί διαφορετική απόκριση μεταξύ διαφορετικών ειδών. Για παράδειγμα, το βακτήριο *Bacillus pumilis* και ο βακτηριοφάγος MS2, φάνηκαν να είναι πιο ευαίσθητοι σε διακοπτόμενη έκθεση, διάφορα είδη *Enterococcus* δεν έδειξαν να επηρεάζονται από την συνέχεια ή μη της ακτινοβολίας, ενώ δοκιμές σε *E. coli* και *Bacteriodes fragilis* επιβεβαίωσαν πως η διακοπή της ακτινοβολίας εμποδίζει την αδρανοποίηση τους. Για κάποια είδη, η συχνότητα εναλλαγής φωτός-σκότους καθορίζει το εάν τελικά θα ενισχυθούν ή θα αποδυναμωθούν οι μηχανισμοί επιδιόρθωσης τους (Misstear et al. 2013).

Άλλη άποψη είναι πως, η επίτευξη της αδρανοποίησης εξαρτάται περισσότερο από τη συνολική δόση ενέργειας που λαμβάνεται από το σύστημα παρά από το αν είναι συνεχής ή διακοπτόμενη. Η παρουσία φωτοκαταλύτη, φαίνεται να μειώνει την ελάχιστη απαιτούμενη δόση και να αυξάνει την κινητική της απολύμανσης (Misstear et al. 2013).

Άλλη πιθανή εξήγηση της ενίσχυσης της απολύμανσης με αυξημένη ροή, είναι πως λόγω της καλύτερης ανάδευσης του λύματος, υπάρχει μικρότερη καθίζηση του καταλύτη στην δεξαμενή ανακυκλοφορίας και άρα μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη στους σωλήνες που εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία. Τα μέταλλα και τα μεταλλικά οξείδια που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλο μοριακό βάρος, συνεπώς χρειάζεται συνεχής ανάδευση ώστε να αποφευχθεί η καθίζηση τους και προσεκτικός σχεδιασμός της κυκλοφορίας του λύματος.

Επίσης, σε συστήματα που περιλαμβάνουν συνεχή ροή του λύματος, το μηχανικό στρες κατά την διάρκεια της διαδικασίας επηρεάζει την απόδοση της διαδικασίας. Πειράματα ελέγχου που έχουν διεξαχθεί σε αντιδραστήρες CPC, σε σκοτεινές συνθήκες και απουσία καταλύτη, απέδειξαν ότι ένα μεγάλο ποσοστό των βακτηρίων θανατώνονται λόγω μηχανικής εξασθένησης κατά την κίνηση του νερού στο μαιανδρικό σύστημα (Misstear et al. 2013).

Σε άλλο πείραμα με σκοπό την απολύμανση πραγματικού αστικού δευτεροβάθμιου απόβλητου, με φωτόλυση (απουσία καταλύτη), σε στατικό αντιδραστήρα CPC, δηλαδή χωρίς σύστημα ροής του λύματος, με φυσικό φωτισμό, παρατηρήθηκε μείωση του *E. coli* κατά 2 Log με δόση UV ακτινοβολίας 300-350 kJ/m² (Bichai et al. 2012). Στην παρούσα μελέτη, αντίστοιχη μείωση στο *E. coli*, χωρίς καταλύτη, στον αντιδραστήρα CPC, επιτεύχθηκε με δόση UV 150-200 kJ/m². Η ταχύτερη αδρανοποίηση πιθανόν οφείλεται στην μηχανική εξασθένηση των μικροοργανισμών λόγω της συνεχούς κίνησης του λύματος μέσα στον αντιδραστήρα και της εναλλαγής φωτός-σκότους.

4.4.6. Άλλοι Παράγοντες

Θερμοκρασία

Η μέγιστη θερμοκρασία του λύματος που μετρήθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων, ήταν 33,1°C, 2 h μετά την έναρξη του πειράματος και ενώ η θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν 23,4°C. Η τιμή αυτή βρίσκεται εντός του εύρους ανοχής των βακτηρίων που εξετάστηκαν, συνεπώς θεωρείται ότι δεν υπήρξε σημαντική θερμική μικροβιακή αδρανοποίηση.

Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

Η συγκέντρωση και ο κορεσμός διαλυμένου οξυγόνου στην αρχή του πειράματος ήταν κατά μέσο όρο 5 mg/L και 60% (1007 hPa). Μετά την έναρξη της κυκλοφορίας του λύματος, πιθανόν λόγω καλύτερου αερισμού αλλά και των φωτοκαταλυτικών οξειδώσεων, η συγκέντρωση αυξήθηκε στα 7,5 mg/L και ο κορεσμός έφτασε 96-104% (1007 hPa).

pH

Το pH του λύματος ήταν περίπου ουδέτερο (6,9-7,1) και δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη των καταλυτών. Ωστόσο, μία ώρα μετά την έναρξη της διεργασίας, παρατηρήθηκε αύξηση (pH 7,8-8) που πιθανόν οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων υδροξυλίου μέσω των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η μεταβολή του pH κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης είναι γνωστό φαινόμενο, όμως στα πλαίσια των τιμών 4-9 δεν φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση των αντιδράσεων (Rincón and Pulgarin 2004; Benabbou et al. 2007a).

Σύγκριση εργαστηριακής- πιλοτικής κλίμακας

Η βακτηριακή αδρανοποίηση στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας ήταν πολύ ταχύτερη απ' ό τι στα πιλοτικής, όπως φαίνεται και από τις κινητικές σταθερές που ήταν μέχρι και 5 φορές μεγαλύτερες. Οι κινητικές σταθερές στα πιλοτικά πειράματα με φυσικό φωτισμό υπολογίστηκαν με βάση τον κανονικοποιημένο χρόνο, δηλαδή περιγράφουν την ταχύτητα της απολύμανσης εάν η ηλιακή ακτινοβολία ήταν σταθερά 1000 W/m^2 , όσο είναι και η ένταση του προσομοιωτή ηλιακού φωτός. Ωστόσο, το ποσοστό της UV στη λάμπα είναι σταθερά 5%. Στο φυσικό φως δεν ήταν δυνατό να εξακριβώσουμε το ακριβές ποσοστό της UV όμως, με βάση την τοποθεσία και την εποχή στην οποία έλαβαν χώρα τα πειράματα, υπολογίζεται ότι κατά μέσο όρο είναι λιγότερο. Το χαμηλότερο ποσοστό της UV στα πιλοτικά πειράματα είναι πιθανόν να επιβράδυναν την δράση των καταλυτών. Επίσης, με την κανονικοποίηση του χρόνου επιτυγχάνεται η ομαλοποίηση των τιμών της έντασης ακτινοβολίας για ένα χρονικό διάστημα Δt . Οι ακραίες όμως τιμές που μπορεί να υπάρχουν σε αυτό το διάστημα επηρεάζουν την έκβαση της διεργασίας, ανάλογα με την ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών και την συγκέντρωση του καταλύτη. Δηλαδή, με την ένταση της ακτινοβολίας της λάμπας, που αντιστοιχεί στο μέγιστο μιας ηλιόλουστης καλοκαιρινής ημέρας, ενεργοποιείται ταυτόχρονα μεγαλύτερο ποσοστό του καταλύτη, παράγεται αυξημένη συγκέντρωση ROS και προκαλείται εντονότερο στρες στα κύτταρα. Αλλά και η ανθεκτικότητα στην υψηλή ακτινοβολία καθαυτή διαφέρει ανάμεσα στους μικροοργανισμούς (Rincón and Pulgarín 2003). Ακόμη, στα εργαστηριακά πειράματα, το σύνολο του δείγματος βρισκόταν υπό συνεχή έκθεση στην ακτινοβολία, ενώ στον αντιδραστήρα CPC η έκθεση ήταν διακοπτόμενη, λόγω της ροής του λύματος στον σωλήνα εξόδου και την δεξαμενή ανακυκλοφορίας. Η μαγνητική ανάδευση στο δοχείο ζέσεως που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο εξασφάλισε την συνεχή κίνηση των κυττάρων και των νανοσωματιδίων του καταλύτη αυξάνοντας την πιθανότητα για μεταξύ τους επαφή. Στο πιλοτικό πείραμα, η κίνηση του λύματος ήταν αρκετά πιο αργή. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, ο φυσικός μικροβιακός πληθυσμός του λύματος αναμένεται να είναι πιο ανθεκτικός από τα εργαστηριακά στελέχη. Η παρουσία και άλλων ζωντανών μικροοργανισμών πιθανόν να επηρέασε την ταχύτητα της αντίδρασης. Τέλος, η αρχική συγκέντρωση των κυττάρων στο εργαστηριακό πείραμα ήταν αρκετά μεγαλύτερη του πιλοτικού, επιτρέποντας μεγαλύτερη λογαριθμική μείωση και επηρεάζοντας τελικά και τις κινητικές σταθερές. Συμπερασματικά, η εκτίμηση του απολυμαντικού δυναμικού ενός φωτοκαταλύτη δεν μπορεί να είναι ολοκληρωμένη αν δεν ελεγχθεί και σε πιλοτική κλίμακα.

4.4.7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ

Τα τελευταία 20 χρόνια, η εξερεύνηση των δυνατοτήτων της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βρίσκεται στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος. Στον τομέα της απολύμανσης υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία σχετικά με την

αδρανοποίηση μεγάλης ποικιλίας παθογόνων μικροοργανισμών όπως βακτήρια, φάγοι και μύκητες με την χρήση απλού και τροποποιημένου, με διάφορες μεθόδους, TiO_2 και άλλων ημιαγώγιμων υλικών (Liga et al. 2010; Venieri et al. 2014b; Wang et al. 2015; Laxma Reddy et al. 2017) . Ωστόσο, οι δοκιμές σε αστικά απόβλητα είναι ακόμη περιορισμένες. Προς το παρόν, δεν υπάρχει βιβλιογραφία που να αναφέρεται σε απολύμανση πραγματικού λύματος, σε πιλοτική κλίμακα και με ενισχυμένους φωτοκαταλύτες, παρά μόνο με απλό TiO_2 . Όπως φάνηκε και στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, η εμπορική τιτάνια δεν είναι αρκετά δραστική στο ηλιακό φως ώστε να επιτευχθεί ασφαλής απολύμανση σε λύμα, σε χρονικό διάστημα τόσο σύντομο ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Η έρευνα για την απολυμαντική ικανότητα των φωτοκαταλυτών σε αστικό απόβλητο, με φυσικό φως περιλαμβάνει πολλές πειραματικές μεταβλητές που χρειάζεται να εξεταστούν ξεχωριστά, σε ελεγχόμενες συνθήκες αλλά και συνολικά, σε πιλοτική κλίμακα ώστε να αξιολογηθεί η δυνατότητα εφαρμογής. Η επίδραση των χαρακτηριστικών του νερού, η προσθήκη οξειδωτικών ή άλλων ουσιών, οι συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, ένταση ακτινοβολίας) έχουν μελετηθεί εκτενώς (Rincón and Pulgarin 2004; Fisher et al. 2008; Giannakis et al. 2015). Οι περισσότερες έρευνες συμφωνούν στο ότι η θολερότητα και η υψηλή συγκέντρωση οργανικών ενώσεων στα αστικά απόβλητα επιβραδύνουν την απολύμανση με φωτοκατάλυση, όμως με την χρήση ισχυρών φωτοκαταλυτών έχουν επιτευχθεί ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Η θερμότητα δρα συνεργιστικά με την ακτινοβολία προς αδρανοποίηση των μικροοργανισμών και η κατασκευή αντιδραστήρων που εκμεταλλεύονται αποδοτικά την ενέργεια του περιβάλλοντος (όπως η χρήση ανακλαστήρων στους CPC αντιδραστήρες) επιταχύνουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση των παθογόνων. Η πρόκληση μηχανικού στρες μέσω της συνεχούς κυκλοφορίας του λύματος είναι επίσης ευεργετική. Η διακοπτόμενη έκθεση στην ακτινοβολία, έχει επίσης μελετηθεί αρκετά, και φαίνεται πως η επίδραση της μπορεί να είναι θετική ή αρνητική αναλόγως με το είδος του μικροοργανισμού, από το πρότυπο της εναλλαγής φωτός-σκιάς αλλά και από την ένταση της ακτινοβολίας (Rincón and Pulgarin 2003; Navntoft et al. 2008; Misstear et al. 2013). Είναι συνεπώς, ένας παράγοντας που χρειάζεται να εξεταστεί περισσότερο. Η δυνατότητα φωτοενεργοποίησης των παθογόνων αποτελεί ίσως το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου. Η παρουσία φωτοκαταλύτη φαίνεται πως μειώνει αυτόν τον κίνδυνο, σε σχέση με τα πειράματα απλής φωτόλυσης (Rincón and Pulgarin 2007; McCullagh et al. 2007; Bichai et al. 2012). Επίσης, με μεγαλύτερη δόση ακτινοβολίας, που εξαρτάται από την ανθεκτικότητα του μικροβιακού είδους, επιτυγχάνεται μη αναστρέψιμη αδρανοποίηση (Rincón and Pulgarin 2003).

Η φυσική μορφή του καταλύτη είναι ένα ακόμη θέμα που απασχολεί τους ερευνητές. Η μεγαλύτερη επιφάνεια των κόνεων σε σχέση με τους σταθεροποιημένους καταλύτες, αυξάνει την επαφή τους με τα φωτόνια αλλά και τα οργανικά περιεχόμενα

του διαλύματος κι έτσι επιτυγχάνουν υψηλότερο ρυθμό οξειδωτικής δραστηριότητας. Από την άλλη, η διαδικασία ανάκτησης του καταλύτη όταν είναι σε μορφή σκόνης, απαιτεί ένα ακόμη εξειδικευμένο στάδιο στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που αυξάνει τόσο το κόστος όσο και την πολυπλοκότητα της (Venieri and Mantzavinos 2017). Η απόρριψη του καταλύτη μαζί με το λύμα μπορεί σε βάθος χρόνου να έχει επιβαρυντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και αυξημένο οικονομικό κόστος. Οι καταλύτες που είναι δεσμευμένοι σε σταθερές επιφάνειες, εντός του αντιδραστήρα, έχουν χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ιδίως όταν πρόκειται για απολύμανση λύματος, διότι οι οργανικές ενώσεις ανταγωνίζονται τους μικροοργανισμούς για τις ενεργές θέσεις του καταλύτη και περιορίζουν τα φωτόνια που διαπερνούν το σώμα του νερού και φτάνουν στην επιφάνεια του. Για την μείωση του *E. coli* κατά 4 Log σε λύμα, απαιτείται ο διπλάσιος χρόνος για ένα σύστημα με σταθερό καταλύτη από ότι με την ίδια συγκέντρωση σε σκόνη. Παρόλα αυτά, μπορεί να επιτευχθεί ολική αδρανοποίηση με πιο αργό, όμως σταθερό ρυθμό, χωρίς να μειώνεται η απόδοση ακόμη και μετά από αρκετούς πειραματικούς κύκλους (van Grieken et al. 2009). Η μελέτη της απολύμανσης με φωτοκαταλύτες σε μορφή σκόνης, μπορεί να θεωρηθεί το πρώτο βήμα για την κατανόηση και αξιολόγηση της διεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Μικροβιακή αδρανοποίηση στα συμβατικά στάδια επεξεργασίας

- Στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού και οι δύο βακτηριακοί δείκτες είχαν συγκέντρωση 10^5 - 10^6 CFU/100 mL και οι MS2 κολιφάγοι 10^5 PFU/100 mL. Μετά την επεξεργασία του αποβλήτου στην δευτεροβάθμια καθίζηση, έχει γίνει μείωση 2-3 Log σε όλους τους δείκτες. Μετά την χλωρίωση, η συγκέντρωση των *E. coli* και *Enterococci* είναι από 50 CFU/100 mL, ενώ δεν ανιχνεύθηκαν κολιφάγοι.

Μικροβιακή αδρανοποίηση στον υδροβιότοπο, με τροφοδοσία από την εκροή της δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης:

- Η αδρανοποίηση των MS2 κολιφάγων ήταν ολική.
- Η μείωση στους βακτηριακούς δείκτες ήταν >99% καθόλη την διάρκεια του έτους και οι συγκεντρώσεις στην εκροή ήταν κατά μέσο όρο: 5 CFU/100 mL για το *E. coli* και 13 CFU/100 mL για τα *Enterococci*.
- Οι συγκεντρώσεις των βακτηρίων ήταν κατά μέσο όρο υψηλότερες κατά τους φθινοπωρινούς μήνες σε σχέση με τους υπόλοιπους, σε συμφωνία με την αύξηση της συγκέντρωσης τους και στην εισροή του υδροβιοτόπου.
- Δεν παρατηρήθηκε διαφορά στην ανθεκτικότητα μεταξύ των Gram θετικών *Enterococci* και του Gram αρνητικού *E. coli*.

Μικροβιακή αδρανοποίηση στον υδροβιότοπο, με τροφοδοσία από την εκροή της εσχάρωσης:

- Υπήρξε μείωση άνω του 90% για όλους τους μικροβιακούς δείκτες, όμως οι συγκεντρώσεις τους παρέμειναν υψηλές (10^3 - 10^4 CFU/100 mL και 10^3 PFU/100 mL). Προηγούμενα ή επόμενα στάδια επεξεργασίας είναι απαραίτητα για την ικανοποιητική επεξεργασία του αστικού αποβλήτου.
- Η αδρανοποίηση των Gram θετικών *Enterococci* ήταν χαμηλότερη από των Gram αρνητικών *E. coli* και TC.

Υπάρχουν ήδη αρκετές εφαρμογές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τεχνητούς υδροβιότοπους. Στην παρούσα μελέτη επιβεβαιώνεται η υψηλή τους απολυμαντική ικανότητα ενάντια σε βακτήρια και ιούς. Καθόλη τη διάρκεια του έτους, οι συγκεντρώσεις των παθογόνων μικροοργανισμών που ανιχνεύθηκαν στην εκροή του Τ/Υ ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στη δεξαμενή χλωρίωσης, αποδεικνύοντας πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια ως απολυμαντικό στάδιο στην επεξεργασία αστικών λυμάτων. Η εκροή του Υ/Τ πληροί τις προϋποθέσεις του WHO (1989) για την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων και της ελληνικής νομοθεσίας για την επαναχρησιμοποίηση σε περιορισμένη άρδευση. Οι συγκεντρώσεις του *E. coli* ήταν εντός των ορίων και για απεριόριστη άρδευση, εκτός από το διάστημα Σεπτεμβρίου-Νοεμβρίου 2016. Πιθανόν με αύξηση του υδραυλικού χρόνου

παραμονής, για όσο διάστημα κρίνεται απαραίτητο, μπορούν να επιτευχθούν συγκεντρώσεις εντός των ορίων επαναχρησιμοποίησης και για απεριόριστη άρδευση.

Μικροβιακή αδρανοποίηση με φωτοκατάλυση

- Οι ενισχυμένοι φωτοκαταλύτες που δοκιμάστηκαν, προκάλεσαν ικανοποιητική μείωση στους μικροβιακούς πληθυσμούς τόσο σε εργαστηριακή (μείωση 99,99 % σε 60 min) όσο και σε πιλοτική κλίμακα, χωρίς έντονες διαφορές μεταξύ τους όμως με σημαντικά αυξημένη απόδοση σε σχέση με την συμβατική τιτάνια. Η μείωση στα πειράματα στον CPC ήταν 94,1-99,99 % για το *E. coli* και 93,3-99,98 % για το *Enterococcus* sp σε 150 min.
- Τα βακτήρια και ιδιαίτερα το Gram θετικό *E. faecalis*, έχουν την ικανότητα επανενεργοποίησης μετά από επώαση 24 h σε σκοτεινές συνθήκες.
- Η παρουσία οξειδίων χαλκού στο μίγμα του καταλύτη περιόρισε την επανενεργοποίηση των παθογόνων, με αποτελεσματικότητα ανάλογη της συγκέντρωσής τους.
- Σε πειράματα που βασίζονται στην ηλιακή ακτινοβολία, εκτός από την ελάχιστη διάρκεια της διεργασίας, χρειάζεται να εκτιμηθεί και η ελάχιστη δόση ηλιακής ακτινοβολίας για την απενεργοποίηση κάθε είδους παθογόνου. Η αναφορά της δόσης ενέργειας (Q) σε kJ/L ή kJ/m², από τους ερευνητές, μπορεί να βοηθήσει στην σύγκριση των αποτελεσμάτων διαφορετικών πειραμάτων.
- Ο εξοπλισμός των αντιδραστήρων με μετρητή της δόσης ακτινοβολίας που θα ρυθμίζει τον χρόνο παραμονής του λύματος, μπορεί να εξασφαλίσει μεγαλύτερη ασφάλεια στην απολύμανση.
- Η πρόοδος στον τομέα της ηλιακής φωτοκατάλυσης και η κατασκευή νέων καταλυτών που ενεργοποιούνται και στο ορατό φως, απαιτεί και την ανάλογη αναδιαμόρφωση στη μεθοδολογία ανάλυσης των αποτελεσμάτων ώστε αυτή να βασίζεται στο σύνολο της ακτινοβολίας και όχι μόνο στο τμήμα της UV.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Εκτίμηση των μεθόδων ως προς τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων

Η επεξεργασία υγρού αποβλήτου με ηλιακή φωτοκατάλυση και με τεχνητό υδροβιότοπο αξιολογήθηκαν ως προς την απολυμαντική τους απόδοση με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του αποβλήτου. Ικανοποιητικά χαμηλές συγκεντρώσεις βακτηρίων στην εκροή επιτεύχθηκαν και με τις δύο μεθόδους.

Όσον αφορά στην εφαρμογή σε κοινοτική κλίμακα, η επεξεργασία με υδροβιότοπο παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με την φωτοκατάλυση. Σε περιοχές με εύκρατο κλίμα, όπως τα Χανιά, ο τεχνητός υδροβιότοπος μπορεί να έχει υψηλή απόδοση καθόλη τη διάρκεια του χρόνου. Με την φωτοκατάλυση φάνηκε πως για να επιτευχθούν βακτηριακές συγκεντρώσεις αρκετά χαμηλές ώστε η εκροή να είναι ασφαλής για επαναχρησιμοποίηση, χρειάζονται 2,5-3 h έντονης και συνεχούς ακτινοβολίας. Κατά τους φθινοπωρινούς και χειμερινούς μήνες, ή και σε περίπτωση συννεφιασμένου καιρού το καλοκαίρι, η ακτινοβολία που προσπίπτει στην γη δεν επαρκεί για την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Επίσης, η λειτουργία του συστήματος μπορεί να γίνει μόνο κατά τις πρωινές και μεσημεριανές ώρες, ενώ τις υπόλοιπες θα πρέπει να γίνεται αποθήκευση του λύματος. Ένα ακόμη μειονέκτημα είναι η μεγάλη απαιτούμενη έκταση για να υπάρξει επαφή των φωτονίων με το σύνολο του λύματος για όσο χρόνο είναι απαραίτητο. Το οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος για την κατασκευή των αντιδραστήρων είναι υψηλότερο από ότι για την κατασκευή ενός τεχνητού υδροβιότοπου και το αποτέλεσμα αισθητικά κατώτερο. Οι τεχνητοί υδροβιότοποι είναι ημιφυσικά συστήματα που ακόμη και μετά από πιθανή διακοπή της λειτουργίας τους προσφέρουν οικολογικές και αισθητικές υπηρεσίες (εδαφογένεση, παραγωγή οξυγόνου, οικότοπος για την άγρια ζωή κ.α.). Επίσης, η φυτική βιομάζα που παράγεται μπορεί να αξιοποιηθεί – ανάλογα με το είδος του φυτού που έχει επιλεγεί- σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως χαρτοβιομηχανία, καύσιμη ύλη κ.α.

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι , μετά την εγκατάστασή τους, έχουν μηδαμινό κόστος λειτουργίας και χρειάζονται ελάχιστη ανθρώπινη παρέμβαση, σε αντίθεση με την φωτοκατάλυση που χρειάζεται συνεχή προμήθεια καταλυτών. Πριν την επαναχρησιμοποίηση του αποβλήτου, χρειάζεται η επιπρόσθετη διεργασία της ανάκτησης του καταλύτη για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους. Η χρήση σταθεροποιημένων καταλυτών απαλλάσσει από αυτό το τελικό στάδιο, όμως λόγω της μειωμένης απόδοσης, χρειάζεται περισσότερος χρόνος διεργασίας που δεν είναι πάντα διαθέσιμος λόγω των καιρικών συνθηκών. Ακόμη, χρειάζεται να ερευνηθεί το αν η διαρροή των φωτοκαταλυτών στο λύμα μπορεί μακροπρόθεσμα να αποτελέσει πηγή ρύπανσης και αν τυχόν παράγονται βλαβερές ουσίες από την οξειδωτική τους δράση.

Οι τεχνητοί υδροβιότοποι μετρούν ήδη αρκετές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Zdragas et al. 2002; Greenway 2005) και αποτελούν αξιόπιστη μέθοδο απολύμανσης. Η ετερογενής ηλιακή φωτοκατάλυση ως μέθοδος απολύμανσης αστικών αποβλήτων βρίσκεται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο και γνωρίζει συνεχή εξέλιξη στην σύνθεση πιο αποτελεσματικών φωτοκαταλυτών. Παράγοντες όπως ο κίνδυνος επανενεργοποίησης των μικροβίων, η αποτελεσματικότητα ενάντια σε πιο ανθεκτικούς οργανισμούς (όπως πρωτόζωα), η ελάχιστη διάρκεια της διεργασίας κ.α. είναι ακόμη υπό διερεύνηση.

Ωστόσο, φαίνεται πως η φωτοκατάλυση μπορεί να αποτελέσει μια βιώσιμη λύση σε οικιακές μονάδες επεξεργασίας, ιδιαίτερα σε θερινές απομακρυσμένες κατοικίες όπου η παραγωγή αποβλήτων είναι εποχιακή και περιορίζεται σε κάποια L ημερησίως. Σε αυτήν την περίπτωση, οι υδροβιότοποι δεν είναι πρακτικοί διότι για την επιβίωση των φυτών χρειάζεται μόνιμη τροφοδοσία με νερό. Επίσης, ένας αντιδραστήρας ηλιακής φωτοκατάλυσης μετά την εγκατάσταση του είναι έτοιμος για χρήση, σε αντίθεση με τους υδροβιότοπους, όπου από την πρώτη φύτευση μέχρι την τροφοδότηση με λύμα, χρειάζεται να περάσει κάποιο διάστημα ώστε να αναπτυχθούν τα φυτά, να καλύψουν την έκταση με τους βλαστούς αλλά και να εισχωρήσουν στο υπόστρωμα με τις ρίζες. Τέλος, ο όγκος της εκροής στην φωτοκατάλυση ισούται με τον όγκο της εισροής, αντίθετα στους υδροβιότοπους είναι απρόβλεπτος, λόγω της εξατμισοδιαπνοής. Τους πολύ θερμούς και ξηρούς καλοκαιρινούς μήνες είναι πιθανόν να μην υπάρχει καθόλου εκροή ή ακόμη και να χρειάζεται πρόσθετη τροφοδοσία με νερό για να διατηρηθεί η απαραίτητη για τα φυτά υγρασία στο υπόστρωμα.

Η εφαρμογή της ηλιακής φωτοκατάλυσης ως μέθοδος απολύμανσης αστικών αποβλήτων, ίσως είναι κατάλληλη σε ερημικές περιοχές. Μέχρι σήμερα, η πιο διαδεδομένη μέθοδος απόρριψης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων είναι η απόχυση στον κοντινότερο υδατικό αποδέκτη. Η ανεπαρκής απολύμανση έχει ως αποτέλεσμα συχνά κρούσματα κοπρανώδους μόλυνσης σε πόσιμο νερό. Η εισαγωγή νερού πλούσιου σε οργανικές ενώσεις στον υδροφόρα, υποβαθμίζει τα λιγοστά υδάτινα οικοσυστήματα τις ερήμου και δυσχεραίνει την πρόσβαση σε καθαρό πόσιμο νερό (Emongor and Ramolemana 2004). Άλλη μέθοδος που εφαρμόζεται ευρέως από τις ερημικές πολιτείες είναι η απόρριψη σε ανοικτές απομακρυσμένες εκτάσεις. Ο κίνδυνος προσβολής της δημόσιας υγείας ελαχιστοποιείται λόγω της αδρανοποίησης των παθογόνων μικροοργανισμών από την έντονη ακτινοβολία και την προσρόφηση τους στο έδαφος (Straub et al. 1992). Αυτού του είδους η διαχείριση όμως, συμβάλει στην εξάντληση των ήδη περιορισμένων ταμιευτήρων νερού. Η ανάγκη για επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων ίσως είναι ακόμη πιο επιτακτική στις ερήμους και θα μπορούσε να ωφελήσει τόσο στην εξοικονόμηση νερού όσο και στον εμπλουτισμό των φτωχών εδαφών με οργανικές ενώσεις και θρεπτικά. Υπάρχουν εφαρμογές αρδευτικής χρήσης του αστικού λύματος, χωρίς

όμως να προηγείται απολύμανση, θέτοντας σε κίνδυνο τόσο το προσωπικό που απασχολείται στις καλλιέργειες όσο και τους καταναλωτές των προϊόντων που παράγονται (Emongor and Ramolemana 2004). Μία διαδεδομένη τεχνική απολύμανσης στην έρημο, είναι τα φίλτρα αργής άμμου, που είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά ενάντια στους παθογόνους μικροοργανισμούς όμως απαλλάσσουν το νερό και από τα πολύτιμα για τις καλλιέργειες θρεπτικά στοιχεία (Juby 2008). Αντίθετα, με την ηλιακή φωτοκατάλυση μπορεί να παραχθεί ασφαλές υγρό απόβλητο χωρίς αλλοίωση της σύστασης του. Η ελάχιστη υγρασία της ατμόσφαιρας στις ερήμους επιτρέπει την ανεμπόδιστη διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ειδικότερα στις θερμές περιοχές, οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες κατά τους θερινούς μήνες, μπορούν να επιταχύνουν την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών. Σε αυτή την περίπτωση, ίσως οι τεχνητοί υδροβιότοποι δεν είναι βιώσιμη λύση για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, διότι σε έντονα ξηρές και θερμές συνθήκες υπάρχει αδυναμία λήψης εκροής και δυσκολία προσαρμογής των ελοφύτων.

Σημειώνεται ότι η υψηλή απόδοση της ηλιακής φωτοκατάλυσης σε λύμα, που είναι έντονα φορτισμένο με παθογόνους μικροοργανισμούς και διαλυμένες οργανικές και ανόργανες ενώσεις, δείχνει πως υπάρχει μεγάλη δυνατότητα εφαρμογής στην απολύμανση πόσιμου νερού.

Το γενικό συμπέρασμα αυτής της μελέτης είναι ότι η εγκατάσταση τεχνητών υδροβιοτόπων στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ως σύστημα απολύμανσης με σκοπό την αντικατάσταση της χλωρίωσης, είναι εφικτή, ασφαλής, και οικονομικά και περιβαλλοντικά ωφέλιμη. Η απολύμανση με ετερογενή ηλιακή φωτοκατάλυση είναι μια υποσχόμενη διεργασία που πιθανόν μπορεί να εφαρμοστεί σε οικιακές μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, εφόσον προϋπάρχουν στάδια πρωτοβάθμιας επεξεργασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ευγενίδου Ε (2005) Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοσφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδατικά διαλύματα. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας
- Ζουμπούλης Α, Πελέκα Ε, Τριανταφυλλίδης Κ (2015) Κεφάλαιο 7 - Η Κατάλυση ως βασική «Αρχή» της Πράσινης Χημείας. In: Πράσινη χημεία και τεχνολογία στη βιώσιμη ανάπτυξη. Εκδόσεις Κάλλιπος, pp 222–239
- Τσιμπουξή Α (2006) Βακτηριακή & ιογενής ρύπανση των οστρακοειδών, Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Πάτρας, Τμήμα Ιατρικής

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aguilera-Ruiz E, García-Pérez UM, De La Garza-Galván M, et al (2015) Efficiency of Cu₂O/BiVO₄ particles prepared with a new soft procedure on the degradation of dyes under visible-light irradiation. Appl Surf Sci 328:361–367. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.059
- Agulló-Barceló M, Polo-López MI, Lucena F, et al (2013) Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation. Appl Catal B Environ 136–137:341–350. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.01.069
- Bellinger EG, Sigeo DC (2010) Algae as Bioindicators. Freshw Algae 99–136. doi: 10.1002/9780470689554.ch3
- Benabbou AK, Derriche Z, Felix C, et al (2007a) Photocatalytic inactivation of Escherichia coli. Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. Appl Catal B Environ 76:257–263. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.05.026
- Benabbou AK, Derriche Z, Felix C, et al (2007b) Photocatalytic inactivation of Escherichia coli. Appl Catal B Environ 76:257–263. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.05.026
- Bichai F, Polo-López MI, Fernández Ibañez P (2012) Solar disinfection of wastewater to reduce contamination of lettuce crops by Escherichia coli in reclaimed water irrigation. Water Res 46:6040–6050. doi: 10.1016/j.watres.2012.08.024
- Boehm AB, Sassoubre LM (2014) Enterococci as Indicators of Environmental Fecal Contamination. Massachusetts Eye and Ear Infirmary
- Booshehri AY, Chun-Kiat Goh S, Hong J, et al (2014) Effect of depositing silver nanoparticles on BiVO₄ in enhancing visible light photocatalytic inactivation of bacteria in water. J Mater Chem A 2:6209–6217. doi: 10.1039/C3TA15392D
- Emongor VE, Ramolemana GM (2004) Treated sewage effluent (water) potential to be used for horticultural production in Botswana. Phys Chem Earth, Parts A/B/C 29:1101–1108. doi: 10.1016/J.PCE.2004.08.003
- Fernández P, Blanco J, Sichel C, Malato S (2005) Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. Catal Today 101:345–352. doi: 10.1016/j.cattod.2005.03.062
- Fisher MB, Keenan CR, Nelson KL, Voelker BM (2008) Speeding up solar disinfection (SODIS):

- Effects of hydrogen peroxide, temperature, pH, and copper plus ascorbate on the photoinactivation of *E. coli*. *J Water Health* 6:35–51. doi: 10.2166/wh.2007.005
- Giannakis S, Darakas E, Escalas-Cañellas A, Pulgarin C (2015) Solar disinfection modeling and post-irradiation response of *Escherichia coli* in wastewater. *Chem Eng J* 281:588–598. doi: 10.1016/j.cej.2015.06.077
- Gomes AI, Vilar VJP, Boaventura RAR (2009) Synthetic and natural waters disinfection using natural solar radiation in a pilot plant with CPCs. *Catal Today* 144:55–61. doi: 10.1016/j.cattod.2008.12.023
- Goslan EH, Gurses F, Banks J, Parsons SA (2006) An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. *Chemosphere* 65:1113–1119. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.04.041
- Greenway M (2005) The role of constructed wetlands in secondary effluent treatment and water reuse in subtropical and arid Australia. *Ecol Eng* 25:501–509. doi: 10.1016/j.ecoleng.2005.07.008
- Hassan MS, Amna T, Kim HY, Khil MS (2013) Enhanced bactericidal effect of novel CuO/TiO₂ composite nanorods and a mechanism thereof. *Compos Part B Eng* 45:904–910. doi: 10.1016/j.compositesb.2012.09.009
- Hench KR, Bissonnette GK, Sexstone AJ, et al (2003) Fate of physical, chemical, and microbial contaminants in domestic wastewater following treatment by small constructed wetlands. *Water Res* 37:921–927. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00377-9
- Jain A, Singh BN, Singh SP, et al (2010) Exploring biodiversity as bioindicators for water pollution. *Natl Conf Biodiversity, Dev Poverty Alleviation* 22nd May, 2010 50–56.
- Juby G (2008) Reverse Osmosis Recovery Maximization.
- Kanigariidou Y, Petala A, Frontistis Z, et al (2017) Solar photocatalytic degradation of bisphenol A with CuOx/BiVO₄: Insights into the unexpectedly favorable effect of bicarbonates. *Chem Eng J* 318:39–49. doi: 10.1016/j.cej.2016.04.145
- Laxma Reddy PV, Kavitha B, Kumar Reddy PA, Kim KH (2017) TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review. *Environ Res* 154:296–303. doi: 10.1016/j.envres.2017.01.018
- Li H, Hong W, Cui Y, et al (2014) Enhancement of the visible light photocatalytic activity of Cu₂O/BiVO₄ catalysts synthesized by ultrasonic dispersion method at room temperature. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 181:1–8. doi: 10.1016/j.mseb.2013.11.001
- Liga M V, Bryant EL, Colvin VL, Li Q (2010) Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment. *Water Res* 45:535–544. doi: 10.1016/j.watres.2010.09.012
- Luo Z, Poyraz AS, Kuo C, et al (2015) Crystalline Mixed Phase (Anatase / Rutile) Mesoporous Titanium Dioxides for Visible Light Photocatalytic Activity. *Chem Mater* 27:6–17. doi: 10.1051/0004-6361
- Malato R, Gálvez JB, Rubio MIM, et al (2004) Engineering of solar photocatalytic collectors. *Sol Energy* 77:513–524. doi: 10.1016/j.solener.2004.03.020

- Malato S, Blanco J, Alarcón DC, et al (2007) Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catal Today* 122:137–149. doi: 10.1016/j.cattod.2007.01.034
- Malato S, Blanco J, Vidal A, et al (2003) Applied studies in solar photocatalytic detoxification: An overview. *Sol Energy* 75:329–336. doi: 10.1016/j.solener.2003.07.017
- Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, et al (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal Today* 147:1–59. doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018
- Marugán J, van Grieken R, Sordo C, Cruz C (2008) Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Appl Catal B Environ* 82:27–36. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.01.002
- McCullagh C, Robertson JMC, Bahnemann DW, Robertson PKJ (2007) The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. *Res Chem Intermed* 33:359–375. doi: 10.1163/156856707779238775
- McGuigan KG, Conroy RM, Mosler HJ, et al (2012) Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. *J Hazard Mater* 235–236:29–46. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.053
- Metcalf B, Eddy (2003) *Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse*, 4th edn. McGraw-Hill Companies Inc
- Min S, Wang F, Jin Z, Xu J (2014) Cu₂O nanoparticles decorated BiVO₄ as an effective visible-light-driven p-n heterojunction photocatalyst for methylene blue degradation. *Superlattices Microstruct* 74:294–307. doi: 10.1016/j.spmi.2014.07.003
- Miranda-García N, Suárez S, Sánchez B, et al (2011) Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Appl Catal B Environ* 103:294–301. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.01.030
- Missteart DB, Murtagh JP, Gill LW (2013) The Effect of Dark Periods on the UV Photolytic and Photocatalytic Disinfection of *Escherichia coli* in a Continuous Flow Reactor. *J Sol Energy Eng* 135:21012. doi: 10.1115/1.4023179
- Navntoft C, Ubomba-Jaswa E, McGuigan KG, Fernández-Ibáñez P (2008) Effectiveness of solar disinfection using batch reactors with non-imaging aluminium reflectors under real conditions: Natural well-water and solar light. *J Photochem Photobiol B Biol* 93:155–161. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2008.08.002
- Oates PM, Shanahan P, Polz MF (2003) Solar disinfection (SODIS): Simulation of solar radiation for global assessment and application for point-of-use water treatment in Haiti. *Water Res* 37:47–54. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00241-5
- Pepper IL, Gerba CP, Brusseau ML (2006) *Environmental & pollution science*. Elsevier/Academic Press
- Pham TD, Lee BK (2015) Disinfection of *Staphylococcus aureus* in indoor aerosols using Cu-TiO₂ deposited on glass fiber under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem* 307–308:16–22. doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.04.002

- Polo-López MI, Fernández-Ibáñez P, Ubomba-Jaswa E, et al (2011) Elimination of water pathogens with solar radiation using an automated sequential batch CPC reactor. *J Hazard Mater* 196:16–21. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.052
- Rincón AG, Pulgarin C (2003) Photocatalytical inactivation of *E. coli*: Effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Appl Catal B Environ* 44:263–284. doi: 10.1016/S0926-3373(03)00076-6
- Rincón AG, Pulgarin C (2004) Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection. *Appl Catal B Environ* 51:283–302. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.03.007
- Rincón AG, Pulgarin C (2007) Absence of *E. coli* regrowth after Fe³⁺ and TiO₂ solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. *Catal Today* 124:204–214. doi: 10.1016/j.cattod.2007.03.039
- Sharma R, Singh S, Verma A, Khanuja M (2016a) Visible light induced bactericidal and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized BiVO₄ nano-octahedrals. *JPB* 162:266–272. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.06.035
- Sharma R, Uma, Singh S, et al (2016b) Visible light induced bactericidal and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized BiVO₄ nano-octahedrals. *J Photochem Photobiol B Biol* 162:266–272. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.06.035
- Stefanakis AI, Tsihrintzis VA (2009) Performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands treating simulated municipal wastewater: effect of various design parameters. *Desalination* 248:753–770. doi: 10.1016/j.desal.2009.01.012
- Stottmeister U, Wießner A, Kusch P, et al (2003) Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnol Adv* 22:93–117. doi: 10.1016/j.biotechadv.2003.08.010
- Straub TM, Pepper IL, Gerba CP (1992) Persistence of viruses in desert soils amended with anaerobically digested sewage sludge. *Appl Environ Microbiol* 58:636–41.
- Suib SL (2013) New and future developments in catalysis : catalysis for remediation and environmental concerns. Elsevier Ltd
- Thurston JA, Gerba CP, Foster KE, Karpiscak MM (2001) Fate of indicator microorganisms, giardia and cryptosporidium in subsurface flow constructed wetlands. *Water Res* 35:1547–1551. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00414-0
- van Grieken R, Marugán J, Sordo C, Pablos C (2009) Comparison of the photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors. *Catal Today* 144:48–54. doi: 10.1016/j.cattod.2008.11.017
- Venieri D, Fraggadaki A, Kostadima M, et al (2014a) Solar light and metal-doped TiO₂ to eliminate water-transmitted bacterial pathogens: Photocatalyst characterization and disinfection performance. *Appl Catal B Environ* 154–155:93–101. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.02.007
- Venieri D, Gounaki I, Binas V, et al (2014b) Inactivation of MS2 coliphage in sewage by solar photocatalysis using metal-doped TiO₂. *Appl Catal B Environ* 178:54–64. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.052

- Venieri D, Mantzavinos D (2017) Disinfection of Waters/Wastewaters by Solar Photocatalysis. In: Advances in Photocatalytic Disinfection. pp 177–198
- Vymazal J (2011) Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. Environ Sci Technol 45:61–69. doi: 10.1021/es101403q
- Vymazal J, Jan (2010) Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. Water 2:530–549. doi: 10.3390/w2030530
- Wang H, Lewis JP (2006) Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂. J Phys Condens Matter 18:421–434. doi: 10.1088/0953-8984/18/2/006
- Wang W, Huang G, Yu JC, Wong PK (2015) Advances in photocatalytic disinfection of bacteria : Development of photocatalysts and mechanisms ScienceDirect Invited article Development of photocatalysts and mechanisms. JES 34:232–247. doi: 10.1016/j.jes.2015.05.003
- Xu H, Li H, Wu C, et al (2008) Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded BiVO₄. J Hazard Mater 153:877–884. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.039
- Yin W, Wei S, Al-jassim MM, Yan Y (2011) Double-Hole-Mediated Coupling of Dopants and Its Impact on Band Gap Engineering in TiO₂. 66801:9–12. doi: 10.1103/PhysRevLett.106.066801
- Yoosefi Booshehri A, Wang R, Xu R (2015) Simple method of deposition of CuO nanoparticles on a cellulose paper and its antibacterial activity. Chem Eng J 262:999–1008. doi: 10.1016/j.cej.2014.09.096
- Yuan Q, Chen L, Xiong M, et al (2014) Cu₂O/BiVO₄ heterostructures: Synthesis and application in simultaneous photocatalytic oxidation of organic dyes and reduction of Cr(VI) under visible light. Chem Eng J 255:394–402. doi: 10.1016/j.cej.2014.06.031
- Zdragas A, Zalidis GC, Takavakoglou V, et al (2002) The Effect of Environmental Conditions on the Ability of a Constructed Wetland to Disinfect Municipal Wastewaters. Environ Manage 29:510–515. doi: 10.1007/s00267-001-0010-6

ΙΣΤΙΟΣΕΛΙΔΕΣ

ΔΕΥΑΧ Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Πόλεως Χανίων - ΔΕΥΑΧ.
http://www.deyax.org.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=181:egkat-astasi-epeksergasias-lymaton-poleos-xanion&catid=70&Itemid=524. Accessed 27 Sep 2017

US EPA Drinking Water Contaminants – Standards and Regulations.
<https://www.epa.gov/dwstandardsregulations>. Accessed 2 Sep 2017

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΕΙΚΟΝΩΝ

<https://www.navihellas.gr/>

Τριανταφύλλου Κ (2017) Απομάκρυνση αναδυόμενων οργανικών ρύπων από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα με χρήση υδροβιότοπου. Πολυτεχνείο Κρήτης

