



ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**«ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ»**

Διπλωματική εργασία

Αφροδίτη Κυριαζή

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Βενιέρη Δανάη (επιβλέπουσα)

Στεφανάκης Αλέξανδρος

Ψυλλάκη Ελευθερία

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ, 2022

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

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο «Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας» στα πλαίσια του Προγράμματος Προπτυχιακών Σπουδών της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα. Βενιέρη Δανάη, για την ανάθεση του θέματος, την άψογη συνεργασία μας και για την πολύτιμη καθοδήγηση της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Επιπλέον, ιδιαίτερες ευχαριστίες, οφείλω στην κα. Γουνάκη Ιωσηφίνα, Ε.Δ.Ι.Π., η οποία υπέδειξε υπομονή και επιμονή, διαθέτοντας μεγάλο μέρος του χρόνου της, έτσι ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα και να με κάνει να αγαπήσω το εργαστήριο και ότι αυτό συνεπάγεται.

Ευχαριστώ πολύ, ακόμα, τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον κ. Στεφανάκη Αλέξανδρο και την κα. Ψυλλάκη Ελευθερία για την παρουσία τους και για το χρόνο που διέθεσαν στην αξιολόγηση της εργασίας.

Πέραν αυτών, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και στον αδερφό μου, που μου στάθηκαν και υπερασπίστηκαν όλες τις επιλογές μου όλα αυτά τα χρόνια σε όλους τους τομείς της ζωής μου.

Τέλος, ευχαριστώ όλη την οικογένειά μου, τις παιδικές μου φίλες στη Θεσσαλονίκη, αλλά και όλες τις φίλες και τους φίλους που απέκτησα καθ' όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων που με γέμισαν εμπειρίες, αλλά και προσφέροντάς μου αξέχαστες στιγμές στην πρώτη ενήλικη περίοδο της ζωής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το νερό αποτελεί ύψιστο αγαθό για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη μας, καλύπτοντας περίπου τα 2/3 της Γης στις διάφορες μορφές του. Παρόλα αυτά, αποτελεί έναν ανανεώσιμο, αλλά όχι και ανεξάντλητο φυσικό πόρο με την κλιματική αλλαγή να φέρνει ξηρασίες και λειψυδρία, τη στιγμή που η παγκόσμια ζήτηση για γλυκό νερό αυξάνεται ραγδαία με τον πληθυσμό. Ταυτόχρονα, μεγάλο μέρος αυτού έχει ανεπαρκή πρόσβαση σε πόσιμο νερό, καθιστώντας τα προβλήματα που συνεπάγονται τα ύδατα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα της εποχής μας.

Παράλληλα, βέβαια, με τη μείωση της ποσότητας, υποβαθμίζεται και η ποιότητα των υδατικών πόρων, με υδατογενείς ασθένειες που τεκμηριώνονται παγκοσμίως και η ακαταλόγιστη ταχύτητα μετάδοσή τους μέσω της κατανάλωσης μολυσμένου νερού, καταδεικνύουν τη σημασία της αποτελεσματικής αδρανοποίησης παθογόνων μικροοργανισμών. Έτσι, σήμερα περισσότερο από ποτέ κρίνεται απαραίτητη τόσο η σωστή χρήση των υδάτινων πόρων, όσο και η επαναχρησιμοποίησή των υδάτων, θέτοντας τα θεμέλια σε νέους τρόπους διαχείρισης, επεκτείνοντας τις μεθόδους επεξεργασίας του, αλλά και βελτιώνοντας τις ήδη υπάρχουσες εξ' αυτών.

Λαμβάνοντας υπόψη τις περιβαλλοντικές συνθήκες και ανάγκες που προκύπτουν όσον αφορά τα διάφορα ύδατα της γης, προκύπτει η ανάγκη της μελέτης της μικροβιολογικής ποιότητάς τους. Στα πλαίσια, λοιπόν, της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας της απολύμανσης τόσο με την καθιερωμένη μέθοδο της ακτινοβολίας UVC, όσο και με την ανερχόμενη ενεργοποίηση του υπερθειικού άλατος με ιόντα σιδήρου. Σκοπός είναι η αδρανοποίηση παθογόνων βακτηρίων και δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης στις επιλεγμένες υδατικές μήτρες, αλλά και η μελέτη της επίδρασης της μήτρας στην αποδοτικότητα της απολύμανσης.

Ως υδατικές μήτρες επιλέχθηκαν το απιονισμένο νερό, το εμφιαλωμένο νερό, το νερό της βρύσης, νερό από λίμνη και μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο, ενώ τα *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* και *Vibrio parahaemolyticus* χρησιμοποιήθηκαν ως βακτηριακοί δείκτες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ανά ζεύγη μήτρας – βακτηρίου σε προκαθορισμένες ελεγχόμενες συνθήκες. Συγκεκριμένα, για τη μέθοδο της ακτινοβολίας UVC η ένταση της λάμπας ανερχόταν στα 30W, ενώ για την ενεργοποίηση του υπερθειικού άλατος με ιόντα σιδήρου οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ήταν 150mg/L ως προς τη θειική ρίζα και 30mg/L ως προς το δισθενή σίδηρο αντίστοιχα. Τέλος, η αρχική βακτηριακή συγκέντρωση σε κάθε πείραμα ήταν 10^6 CFU/mL.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η μέθοδος που αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική για όλα τα βακτήρια και σε όλες της υδατικές μήτρες είναι αυτή της ακτινοβολίας UVC, καθώς η τάξη μείωσης των βακτηριακών πληθυσμών ανέρχεται σε 6 Logs σε περίπου 30 s. Η επίδραση της μήτρας έγκειται κυρίως στο χρόνο αδρανοποίησης των βακτηρίων, με το νερό της βρύσης, το εμφιαλωμένο και το απιονισμένο νερό να δίνουν σταθερά χαμηλότερους χρόνους, ενώ το νερό της λίμνης και το απόβλητο να χρειάζονται μέχρι και διπλάσιους χρόνους προς την πλήρη θανάτωση των βακτηριακών πληθυσμών. Ο *E.faecalis* παρουσιάζει τη μικρότερη ανθεκτικότητα στο νερό της λίμνης, ενώ στις υπόλοιπες υδατικές μήτρες τα αποτελέσματα είναι παρεμφερή στα τρία βακτήρια.

Όσον αφορά τη μέθοδο απολύμανσης με υπερθειικό νάτριο ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου τα ποσοστά θανάτωσης και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι εμφανώς μικρότερα, με εξαίρεση τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε απιονισμένο νερό, όπου και επέρχεται η πλήρης αδρανοποίηση και των τριών βακτηρίων στα 60 min. Γενικά, η *E.coli* παρουσιάζει τα μεγαλύτερα ποσοστά θνησιμότητας σε όλες τις υδατικές μήτρες, με το απόβλητο να έχει το μικρότερο ποσοστό αδρανοποίησης, αλλά και συντελεστή κ. Ο *E.faecalis* πέραν του απιονισμένου νερού δεν παρουσιάζει διακυμάνσεις με το νερό της βρύσης να δίνει τα χαμηλότερα αποτελέσματα. Ο *V.parahaemolyticus* φαίνεται πως παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα, αφού ο πληθυσμός του μειώνεται αισθητά μόνο στο απιονισμένο νερό, ενώ στο εμφιαλωμένο νερό και στο απόβλητο τα ποσοστά είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Αξίζει να αναφερθεί πως σε αυτή τη μέθοδο οι συντελεστές δεν συμβαδίζουν απόλυτα με τα ποσοστά θνησιμότητας κατά σειρά επίδρασης των υδατικών μητρών, καθώς οι βακτηριακοί πληθυσμοί μειώνονται αρχικά σε διαφορετικούς ρυθμούς αλλά στη συνέχεια σταθεροποιούνται για μεγάλα χρονικά διαστήματα έως το τέλος των πειραμάτων.

Συνοψίζοντας, η επίδραση της υδατικής μήτρας στην αδρανοποίηση των βακτηρίων είναι εμφανής, με το απόβλητο και το νερό της λίμνης να συμβάλλουν αρνητικά σε αυτή, ενώ το απιονισμένο νερό να παρέχει τις κατάλληλες συνθήκες προς την πλήρη θανάτωση των πληθυσμών.

ABSTRACT

Water is a basic unit for sustaining life on our planet, covering, in its various forms, about 2/3 of the Earth's surface. Nevertheless, it is a renewable, yet not inexhaustible natural resource since climate change is bringing about droughts and water scarcity, at a time when global demand for fresh water is growing rapidly and proportionately with the population. At the same time, a great part of the world's population has insufficient access to drinking water, establishing issues deriving from water as some of the most important environmental problems of our time.

At the same time, of course, proportionately with the reduction of the quantity the quality of the water resources is degraded, along with water-borne diseases that are documented worldwide and their unaccountable speed of transmission through the consumption of polluted water, all of which demonstrate the importance of the effective inactivation of pathogenic microorganisms. Thus, today more than ever both the proper use of water resources and the reuse of water are considered essential, laying the foundations for new ways of management, the expansion of the methods of processing it as well as the improvement of the existing ones.

Considering the environmental conditions and needs that arise regarding the various types of the Earth's waters, the need to study their microbiological quality emerges. Therefore, in the context of this dissertation, the control of the effectiveness of disinfection was examined both with the established method of UVC radiation and with the ascending activation of the sodium persulfate with ferric ions. The purpose is to inactivate pathogenic bacteria and faecal infection indexes in the selected aqueous matrices, but also to study the effect of the matrix on the efficiency of disinfection.

Deionized water, bottled water, tap water, lake water and partially treated wastewater were selected as aqueous matrices, whereas *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* and *Vibrio parahaemolyticus* were used as bacterial indexes. The experiments were conducted in matrix-bacterial pairs under predetermined controlled conditions. Specifically, for the method of UVC radiation the intensity of the lamp was 30W, while for the activation of sodium persulfate with ferric ions the concentrations of the solutions were 150mg / L with respect to the sulfate radical and 30mg / L with respect to divalent iron respectively. Finally, the initial bacterial concentration in each experiment was 10⁶ CFU / mL.

According to the experimental results, the method that proved to be most effective for all bacteria and in all aqueous matrices is that of UVC radiation, as the rate of reduction of bacterial populations amounts to 6 Logs in about 30 s. The effect of the matrix lies mainly in the inactivation time of the bacteria, with tap water, bottled and deionized water giving consistently less times, while lake water and wastewater taking up to twice as long to completely kill the bacterial populations. *E. faecalis* shows the lowest resistance to lake water, while in other aqueous matrices the results are similar to all three bacteria.

As far as the method of disinfection with sodium persulfate activated with ferric ions is concerned, the extermination rates and the reaction rate are significantly lower, with the exception of experiments performed in deionized water, where the complete

inactivation of all three bacteria occurs in 60 min. In general, *E. coli* shows the highest mortality rates in all aqueous matrices, with the waste having the lowest inactivation rate, but also a factor of k . *E. faecalis*, apart from deionized water, does not show fluctuations with tap water giving the lowest results. *V. parahaemolyticus* seems to show the greatest resistance, since its population is significantly reduced only in deionized water, while in bottled water and in wastewater the rates are extremely low. It is worth mentioning that in this method the rates are not fully in line with the mortality rates in order of effect of the aqueous matrices, as the bacterial populations initially decrease at different rates but subsequently stabilize for long periods until the end of the experiments.

In summary, the effect of the aqueous matrix on the inactivation of the bacteria is obvious; the wastewater and the lake water contribute negatively to it, whereas the deionized water provides the appropriate conditions for the complete extermination of the populations.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|----|
| ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ | 2 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 3 |
| ABSTRACT | 5 |
| ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ | 7 |
| ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ | 9 |
| ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ | 10 |
| ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ | 11 |
| 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 13 |
| 1.1.Η σημασία του νερού | 13 |
| 1.2.Απολύμανση | 13 |
| 1.2.1.Επιλογή μεθόδου απολύμανσης..... | 14 |
| 1.2.2.Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης | 14 |
| 1.2.3.Χαρακτηριστικά ιδανικού απολυμαντικού..... | 15 |
| 1.2.4. Νόμος Chick-Watson..... | 17 |
| 1.3. Υπεριώδης ακτινοβολία..... | 18 |
| 1.3.1.Μηχανισμός δράσης UVC | 19 |
| 1.3.2.Τρόπος εφαρμογής | 19 |
| 1.3.3.Βιοκτόνος δόση | 19 |
| 1.3.4.Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα UVC ακτινοβολίας ως μέσο απολύμανσης..... | 20 |
| 1.4. Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced oxidation processes-AOPs) | 20 |
| 1.4.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης | 22 |
| 1.5 Υπερθειικό άλας- Sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) | 23 |
| 1.5.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες | 23 |
| 1.5.2. Τρόπος σχηματισμού υπερθειικών ανιόντων και η αποσύνθεσή τους | 24 |
| 1.5.3. Ενεργοποίηση υπερθειικού άλατος..... | 25 |
| 1.5.4. Ενεργοποίηση με ιόντα σιδήρου | 25 |
| 1.6. Βακτηριακά στελέχη | 26 |
| 1.6.1. Μικροβιολογική ποιότητα υδάτων και δείκτες..... | 27 |
| 1.6.2. <i>Escherichia coli</i> | 28 |
| 1.6.3. <i>Enterococcus faecalis</i> | 29 |
| 1.6.4. <i>Vibrio parahaemolyticus</i> | 30 |
| 1.6.5. Νομοθετικό πλαίσιο στην Ελλάδα | 31 |
| 2.ΣΚΟΠΟΣ | 33 |

| | |
|--|----|
| 3.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ | 34 |
| 3.1.Υλικά..... | 34 |
| 3.2. Χημική σύσταση υδατικών μητρών | 35 |
| 3.3.Πειραματική διαδικασία | 36 |
| 3.3.1.Παρασκευή θρεπτικού υλικού | 36 |
| 3.3.2.Απολύμανση με ακτινοβολία UVC | 36 |
| 3.3.2.1.Προετοιμασία..... | 37 |
| 3.3.2.2.Πειραματική διαδικασία..... | 37 |
| 3.3.3.Απολύμανση με ενεργοποίηση υπερθεικού άλατος | 37 |
| 3.3.3.1.Προετοιμασία..... | 38 |
| 3.3.3.2.Πειραματική διαδικασία..... | 38 |
| 4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ | 40 |
| 4.1.Αποτελέσματα ακτινοβολίας UVC | 40 |
| 4.2.Αποτελέσματα ενεργοποίησης υπερθεικού άλατος με σίδηρο | 44 |
| 4.3. Κινητική σταθερά αδρανοποίησης..... | 54 |
| 4.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα..... | 59 |
| 4.5.Συσχέτιση αδρανοποίησης με χημικούς παράγοντες | 64 |
| 5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 69 |
| 6.ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ | 70 |
| 7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 71 |

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

| | |
|--|----|
| Εικόνα 1: Ιδιότητες των κυριότερων μεθόδων απολύμανσης συγκριτικά με το ιδανικό απολυμαντικό. | 16 |
| Εικόνα 2: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ακτινοβολίας. | 18 |
| Εικόνα 3: Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται σύμφωνα με τις αναγραφόμενες ΠΟΜΑ. (Cheng et.al, 2015). | 21 |
| Εικόνα 4: Χημική ένωση Υπερθεικού Νατρίου. | 24 |
| Εικόνα 5: Τρόπος δράσης ενεργοποίησης υπερθεικού άλατος από ιόντα σιδήρου. (Zhu et al., 2016). | 26 |
| Εικόνα 6: Απεικόνιση βακτηρίου <i>E. coli</i> | 28 |
| Εικόνα 7: Απεικόνιση βακτηρίου <i>E. faecalis</i> | 29 |
| Εικόνα 8: Απεικόνιση βακτηρίου <i>V. parahaemolyticus</i> | 30 |
| Εικόνα 9: Νομοθετικά όρια σύμφωνα με την ΚΥΑ 145116/2011 (Μέρος 1). | 31 |
| Εικόνα 10: Νομοθετικά όρια σύμφωνα με την ΚΥΑ 145116/2011 (Μέρος 2). | 32 |
| Εικόνα 11: Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. | 38 |
| Εικόνα 12: Καταμέτρηση αποικιών. | 39 |

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|--|----|
| Πίνακας 1: Ιδιότητες $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ | 23 |
| Πίνακας 2: Ενδεικτικοί χημικοί παράγοντες ανά υδατική μήτρα. | 36 |
| Πίνακας 3: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε απιονισμένο νερό. | 54 |
| Πίνακας 4: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε εμφιαλωμένο νερό. | 55 |
| Πίνακας 5: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε νερό λίμνης. | 55 |
| Πίνακας 6: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε νερό βρύσης. | 55 |
| Πίνακας 7: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο. | 56 |
| Πίνακας 8: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / FeSO_4 σε απιονισμένο νερό. | 56 |
| Πίνακας 9: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / FeSO_4 σε εμφιαλωμένο νερό. | 57 |
| Πίνακας 10: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / FeSO_4 σε νερό λίμνης. | 57 |
| Πίνακας 11: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / FeSO_4 σε νερό βρύσης..... | 57 |
| Πίνακας 12: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / FeSO_4 σε μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο..... | 58 |
| Πίνακας 13: Συντελεστές συσχέτισης Pearson ανά ζεύγη υδατικής μήτρας / βακτηριακού στελέχους. | 64 |

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

| | |
|---|----|
| Γράφημα 1: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με ακτινοβολία UVC σε απιονισμένο νερό..... | 40 |
| Γράφημα 2: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με ακτινοβολία UVC σε εμφιαλωμένο νερό. | 41 |
| Γράφημα 3: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με ακτινοβολία UVC σε νερό λίμνης. | 41 |
| Γράφημα 4: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemolyticus</i> με ακτινοβολία UVC σε νερό βρύσης. | 42 |
| Γράφημα 5: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με ακτινοβολία UVC σε απόβλητο..... | 43 |
| Γράφημα 6: Πείραμα ελέγχου <i>E.coli</i> με υπερθειικό νάτριο στις πέντε υδατικές μήτρες. | 45 |
| Γράφημα 7: Πείραμα ελέγχου <i>E.faecalis</i> με υπερθειικό νάτριο στις πέντε υδατικές μήτρες..... | 45 |
| Γράφημα 8: Πείραμα ελέγχου <i>V.parahaemolyticus</i> με υπερθειικό νάτριο στις πέντε υδατικές μήτρες. | 46 |
| Γράφημα 9: Πείραμα ελέγχου <i>E.coli</i> με ιόντα σιδήρου στις πέντε υδατικές μήτρες. | 46 |
| Γράφημα 10: Πείραμα ελέγχου <i>E.faecalis</i> με ιόντα σιδήρου στις πέντε υδατικές μήτρες... | 47 |
| Γράφημα 10: Πείραμα ελέγχου <i>V. parahaemolyticus</i> με ιόντα σιδήρου στις πέντε υδατικές μήτρες. | 47 |
| Γράφημα 12: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε απιονισμένο νερό..... | 48 |
| Γράφημα 13: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε εμφιαλωμένο νερό..... | 49 |
| Γράφημα 14: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε νερό λίμνης. | 50 |
| Γράφημα 15: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε νερό βρύσης. | 51 |
| Γράφημα 16: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών <i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> και <i>V.parahaemoliticus</i> με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο..... | 52 |
| Γράφημα 17: Απεικόνιση χρόνων αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους <i>E.coli</i> σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης με ακτινοβολία UVC. | 59 |
| Γράφημα 18: Απεικόνιση χρόνων αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους <i>E.faecalis</i> σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης με ακτινοβολία UVC. | 60 |

| | |
|---|----|
| Γράφημα 19: Απεικόνιση χρόνων αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους <i>V.parahaemolyticus</i> σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης με ακτινοβολία UVC..... | 60 |
| Γράφημα 20: Απεικόνιση ποσοστών αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους <i>E.coli</i> σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ | 61 |
| Γράφημα 21: Απεικόνιση ποσοστών αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους <i>E.faecalis</i> σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ | 62 |
| Γράφημα 22: Απεικόνιση ποσοστών αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους <i>V.parahaemolyticus</i> σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ | 62 |
| Γράφημα 23: Αναπαράσταση ποσοστών θανάτωσης βακτηριακών στελεχών ανά υδατική μήτρα στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ | 63 |
| Γράφημα 24: Αδρανοποίηση <i>E.coli</i> με ακτινοβολία UVC στις πέντε υδατικές μήτρες. | 65 |
| Γράφημα 25: Αδρανοποίηση <i>E.faecalis</i> με ακτινοβολία UVC στις πέντε υδατικές μήτρες..... | 65 |
| Γράφημα 26: Αδρανοποίηση <i>V. parahaemolyticus</i> με ακτινοβολία UVC στις πέντε υδατικές μήτρες. | 66 |
| Γράφημα 27: Αδρανοποίηση <i>E.coli</i> με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ στις πέντε υδατικές μήτρες. | 67 |
| Γράφημα 28: Αδρανοποίηση <i>E.faecalis</i> με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ στις πέντε υδατικές μήτρες. | 67 |
| Γράφημα 29: Αδρανοποίηση <i>V. parahaemolyticus</i> με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ στις πέντε υδατικές μήτρες. | 68 |

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.Η σημασία του νερού

Το νερό είναι ένα ανεκτίμητο στοιχείο για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη μας. Αποτελεί ζωτικό πόρο για τα οικοσυστήματα, ενώ καλύπτει βασικές ανάγκες για τον ανθρώπινο πληθυσμό, αποτελώντας κλειδί για την ανάπτυξη στη γεωργία, στην αλιεία, στην παραγωγή ενέργειας, στη βιομηχανία, στις μεταφορές και στον τουρισμό. Η επιφάνεια της Γης καλύπτεται κατά τα 2/3 περίπου από τους ωκεανούς, που αποτελούν το 97% του συνολικού όγκου του νερού στη Γη. Αυτός ο όγκος είναι 1.350 εκατομμύρια κυβικά χιλιόμετρα και ονομάζεται υδρόσφαιρα. Από το γλυκό νερό του πλανήτη, που αντιστοιχεί μόνο στο 3% της υδρόσφαιρας, περισσότερο από το μισό (τα $\frac{3}{4}$) βρίσκεται εγκλωβισμένο στα χιόνια ή τους πάγους. Έτσι, το νερό που μπορεί να αντλήσει ο άνθρωπος αντιστοιχεί μόλις στο 1% της υδρόσφαιρας, ενώ τα επιφανειακά γλυκά νερά (ποτάμια, λίμνες) αποτελούν μόνο το 0,3% του γλυκού νερού στον πλανήτη (Ξανθόπουλος Θεμιστοκλής, 2010). Επομένως, εύκολα γίνεται αντιληπτό πως το νερό είναι ένας ανανεώσιμος, αλλά όχι και ανεξάντλητος, φυσικός πόρος. Η φαινομενική αφθονία του έχει απόρροια την αντιμετώπισή του ως δεδομένου αγαθού που παρέχεται και αντικαθίσταται από τη φύση δωρεάν, με συνέπεια την αλόγιστη χρήση και ρύπανσή του (Δρ. Μαρία-Χριστίνα Φράγκου, 2010). Έτσι, σήμερα περισσότερο από ποτέ κρίνεται απαραίτητη τόσο η σωστή χρήση των υδάτινων πόρων, όσο και η επαναχρησιμοποίησή των υδάτων, θέτοντας τα θεμέλια σε νέους τρόπους διαχείρισης, επεκτείνοντας τις μεθόδους επεξεργασίας του, αλλά και βελτιώνοντας τις ήδη υπάρχουσες εξ' αυτών.

1.2.Απολύμανση

Απολύμανση είναι ο καθαρισμός του νερού (ή λυμάτων) από παθογόνους μικροοργανισμούς. Έχει σκοπό την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών, δηλαδή την παρεμπόδιση της ανάπτυξης κι αναπαραγωγής τους. Ωστόσο η έννοια της απολύμανσης δεν θα πρέπει να συγχέεται με αυτήν της αποστείρωσης, η οποία προβλέπει την θανάτωση των μικροβίων (Χρυσικόπουλος, 2013).

Νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση πρέπει να είναι απαλλαγμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη συνεχή παρακολούθηση των μικροβιολογικών του χαρακτηριστικών. Η απολύμανση του νερού που προορίζεται για πόσιμο δεν έχει σαν στόχο την εξυγίανση του από τυχόν ρύπανση, αλλά αποτελεί ένα μέτρο προφύλαξης του νερού από παθογόνους μικροοργανισμούς. Η απολύμανση του νερού είναι η αφαίρεση, αδρανοποίηση ή θανάτωση παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό και μπορεί να συμβεί είτε με χημικά είτε με φυσικά μέσα (Qia et. al., 2019). Οι πιο γνωστές μέθοδοι για την αδρανοποίηση και την πρόληψη της ανάπτυξης μικροοργανισμών περιλαμβάνουν τη χρήση χημικών ουσιών, ακτινοβολίας ή ακόμα και διήθησης που απομακρύνει φυσικά τους οργανισμούς με αποκλεισμό μεγέθους (Malato et al., 2009), με πιο ευρέως διαδεδομένες την χλωρίωση, τον οζονισμό και την έκθεση σε ακτινοβολίες UV.

1.2.1.Επιλογή μεθόδου απολύμανσης

Η φθορά του κυτταρικού τοιχώματος, η μεταβολή της κυτταρικής διαπερατότητας, η μεταβολή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος, η μεταβολή του DNA ή RNA των οργανισμών και η παρεμπόδιση της ενζυμικής δράσης αποτελούν τους βασικούς μηχανισμούς με τους οποίους δρα η απολύμανση. Η μέθοδος επιλογής για την απολύμανση του νερού εξαρτάται από διάφορους παράγοντες (Shuler et al., 2005; Symons et al., 1977), οι οποίοι περιλαμβάνουν:

- την αποτελεσματικότητά του κατά των μεταφερόμενων παθογόνων (βακτήρια, ιοί, πρωτόζωα και έλμινθες),
- την ακρίβεια με την οποία μπορεί να παρακολουθείται και να ελέγχεται η διαδικασία,
- την ικανότητά του να παράγει ένα κατάλοιπο που παρέχει ένα πρόσθετο μέτρο προστασίας από πιθανή μόλυνση μετά την αγωγή που οφείλεται σε σφάλματα στο σύστημα διανομής,
- την αισθητική ποιότητα του επεξεργασμένου νερού και
- τη διαθεσιμότητα της τεχνολογίας για την υιοθέτηση της μεθόδου στην κλίμακα που απαιτείται για τη δημόσια παροχή νερού.

1.2.2.Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης

Το είδος και η ποιότητα του ακατέργαστου νερού, η επεξεργασία του νερού πριν από την απολύμανση και ο τρόπος με τον οποίο το απολυμαντικό εφαρμόζεται στο νερό επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητά του. Εκτός από τους πιθανούς παθογόνους παράγοντες, το ακατέργαστο νερό μπορεί να περιέχει μολυσματικούς παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τη διαδικασία απολύμανσης ή μπορεί να είναι ανεπιθύμητοι στο τελικό προϊόν. Αυτοί οι μολυσματικοί παράγοντες περιλαμβάνουν ανόργανα και οργανικά μόρια, σωματίδια και άλλους οργανισμούς, όπως ασπόνδυλα. Οι διακυμάνσεις μεταξύ αυτών των μολυσματικών ουσιών προκύπτουν από διαφορές στην περιφερειακή γεωχημεία και μεταξύ πηγών εδάφους και επιφανειακών υδάτων (NCBI Committee, 1980). Πιο συγκεκριμένα:

- Άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού, εκτός του μικροβιολογικού του περιεχομένου, που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης είναι:
 - Η θολότητα, η οποία εμποδίζει την απολύμανση, επειδή τα σωματίδια που την αποτελούν μπορούν να περιβάλλουν και να προστατέψουν τους μικροοργανισμούς από τη δράση του απολυμαντικού μέσου (Μήτρακας, 2016). Η παρουσία αιωρούμενης ύλης θα μειώσει την αποδοτικότητα των απολυμαντικών με την απορρόφηση του απολυμαντικού και με την προστασία των παγιδευμένων βακτηρίων (Metcalf & Eddy, 2007).
 - Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να μειώσουν την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης, καθώς προσκολλώνται στην επιφάνεια των κυττάρων, με αποτέλεσμα να εμποδίζουν τη δράση του αντιδρώντος με το απολυμαντικό μέσο και να σχηματίζουν ενώσεις με ασθενέστερες ή και καθόλου μικροβιοκτόνες ιδιότητες (Μήτρακας, 2016).
 - Η επίδραση του pH στην απολύμανση, μπορεί ανάλογα με το απολυμαντικό μέσο, να είναι διαφορετική. Για παράδειγμα, αυξημένες τιμές pH ενισχύουν

την απολυμαντική δράση ενώσεων του αμμωνίου ενώ μειώνουν εκείνη των υποχλωριωδών, των φαινολών και του ιωδίου (Φραγγεδάκη, 2014).

- ο «Η θερμοκρασία επηρεάζει το ρυθμό αντίδρασης σε ορισμένα στάδια της απολύμανσης, όπως τη διάχυση του απολυμαντικού διαμέσου των κυτταρικών τοιχωμάτων ή το ρυθμό της αντίδρασης με ένζυμα – κλειδιά, επηρεάζοντας έτσι το ρυθμό απολύμανσης.» (Μήτρακας, 2016)
- Μεγάλο ρόλο στην αποτελεσματικότητα παίζουν και τα χαρακτηριστικά του μέσου απολύμανσης, όπως το δυναμικό οξειδωσης, η διάχυση μέσα στο κύτταρο, η διαπερατότητα του κυττάρου και οι μικροβιοκτόνες ικανότητες, οι οποίες εξαρτώνται από το μοριακό βάρος, το φορτίο και άλλα χαρακτηριστικά της ένωσης (Μήτρακας, 2016).
- Ο χρόνος επαφής είναι μία από τις σημαντικότερες μεταβλητές στην διεργασία της απολύμανσης, παρόλο που είναι ελεγχόμενος. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις, οι οποίες δείχνουν ότι η καταστροφή ενός ποσοστού συγκεκριμένου μικροοργανισμού μπορεί να επιτευχθεί με τη ρύθμιση του χρόνου επαφής και της συγκέντρωσης του απολυμαντικού (Rubin, 1974).
- Το βιοφίλμ, δηλαδή η ύπαρξη μικροβιακής κοινότητας που έχει προσκολληθεί σε κάποια επιφάνεια (π.χ. δίκτυο ύδρευσης, αντιδραστήρες) σε μορφή υμένα, φαίνεται ότι δυσχεραίνει τη διαδικασία της απολύμανσης. Οι ποικίλοι μικροοργανισμοί, που δημιουργούν το βιοφίλμ προστατεύονται ως ένα βαθμό από τη δράση των απολυμαντικών μέσων εκκρίνοντας πολυσακχαρίτες, καθώς αυτά δυσκολεύονται να διεισδύσουν στο εσωτερικό του υμένα. Ταυτόχρονα, η επιβίωση των προσκολλημένων μικροβίων διευκολύνεται τόσο από την ανάπτυξη συμβιωτικών σχέσεων μεταξύ των διαφορετικών ειδών μικροοργανισμών όσο και λόγω της ύπαρξης κατάλληλων συνθηκών προς πολλαπλασιασμό που επικρατούν στον υμένα σε σχέση με το ευρύτερο περιβάλλον τους, καθιστώντας τη διαδικασία της απολύμανσης ακόμη πιο δύσκολη (Φραγγεδάκη, 2014).
- Σύμφωνα με τον Herbert Watson η σταθερά του ρυθμού αδρανοποίησης σχετίζεται με τη συγκέντρωση του απολυμαντικού ως ακολούθως (Metcalf & Eddy, 2007) :

$$k = k' Cn$$

Όπου :

k = σταθερά ρυθμού αδρανοποίησης

k' = σταθερά θανάτωσης

C = συγκέντρωση του απολυμαντικού

n = συντελεστής διάλυσης

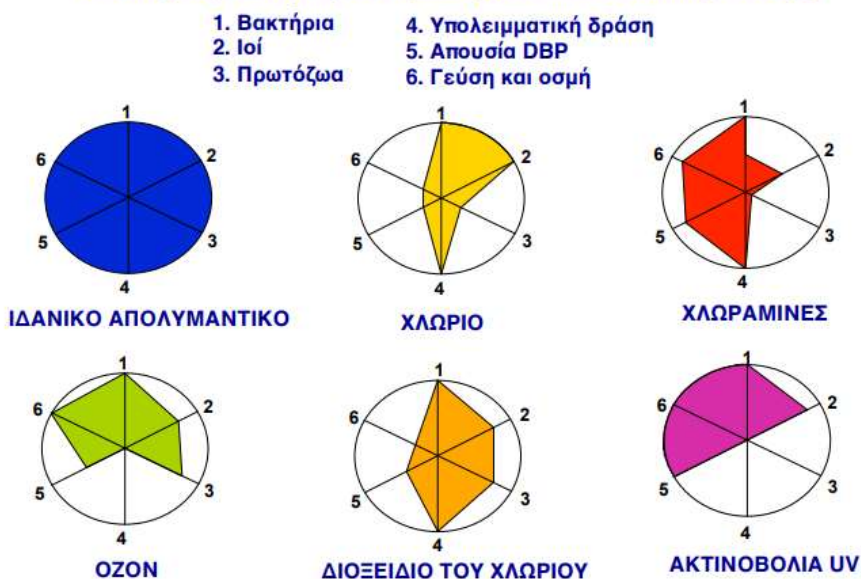
1.2.3.Χαρακτηριστικά ιδανικού απολυμαντικού

Έτσι, προκύπτουν οι παρακάτω ιδιότητες που χρειάζεται να έχει ένα απολυμαντικό (Droste et al, accessed May 2021):

- Ευρύ αντιμικροβιακό φάσμα.
- Γρήγορη δράση: θα πρέπει να προκαλεί γρήγορη θανάτωση.

- Να μην επηρεάζεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες: πρέπει να είναι ενεργό παρουσία οργανικής ύλης (π.χ. κόπρωνα) και αποδοτικό σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.
- Μη τοξικό: δεν πρέπει να είναι επιβλαβές για τον άνθρωπο ή τους υπόλοιπους υδρόβιους οργανισμούς.
- Συμβατότητα επιφάνειας: δεν πρέπει να διαβρώσει τα όργανα και τις επιφάνειες με τις οποίες θα έρθει σε επαφή.
- Υπολειμματική επίδραση
- Οικονομικό: δεν πρέπει να έχει απαγορευτικά υψηλό κόστος ή περιορισμένη διαθεσιμότητα στην αγορά, καθώς και χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης.
- Σταθερότητα: πρέπει να είναι σταθερό σε συμπίκνωμα και αραίωση κατά τη χρήση, διατηρώντας την απολυμαντική του ικανότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Χαμηλή δραστηριότητα με ουσίες που περιέχονται στο νερό και χαμηλή παραγωγή επικινδύνων παραπροϊόντων.
- Μηδενικός κίνδυνος κατά τη χρήση του.
- Εύκολη και αξιόπιστη ανιχνευσιμότητα στο νερό.
- Εύκολη και ασφαλής αποθήκευση και μεταφορά.
- Ομοιογένεια
- Φιλικό προς το περιβάλλον: δεν πρέπει να προκαλεί ζημιά στο περιβάλλον κατά τη διάθεσή του.

Ιδιότητες των κυριότερων μεθόδων απολύμανσης



Εικόνα 1: Ιδιότητες των κυριότερων μεθόδων απολύμανσης συγκριτικά με το ιδανικό απολυμαντικό.

(http://www.chemistry.uoc.gr/xhm405/10_Ximiki%20epeksergasia%20limmaton%20apoli%20mansi-2019.pdf, accessed June 2021)

1.2.4. Νόμος Chick-Watson

Η απολύμανση αποτελεί μια σύνθετη διεργασία και ο σχεδιασμός της απαιτεί την γνώση του ρυθμού καταστροφής των μικροοργανισμών δεικτών από το απολυμαντικό. Η Harriette Chick εργαζόμενη στην Αγγλία του 1900 παρατήρησε ότι για μία συγκεκριμένη συγκέντρωση απολυμαντικού, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής, τόσο μεγαλύτερη είναι η θανάτωση των μικροοργανισμών. Ο Νόμος της Chick περιγράφει την απολυμαντική δράση ενός απολυμαντικού μέσου και δίνεται από την εξής σχέση (Metcalf & Eddy, 2007):

$$\frac{dN_t}{dt} = -kN_t$$

όπου:

$\frac{dN_t}{dt}$: Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών με το χρόνο

k : Σταθερά ρυθμού αδρανοποίησης

N_t : Αριθμός μικροοργανισμών σε χρόνο t

t : Χρόνος

Ωστόσο, το πιο διαδεδομένο μοντέλο κινητικής της απολύμανσης σήμερα είναι αυτό των Chick – Watson, το οποίο εκφράζει την ταχύτητα καταστροφής των μικροοργανισμών με τη σχέση χημικής αντίδρασης πρώτης τάξης (Μήτρακας, 2016). Έτσι, αν N_0 είναι ο αριθμός των οργανισμών όταν t ισούται με το μηδέν, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να ολοκληρωθεί σε :

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-kt}$$

ή

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

όπου:

N_0 = ο αρχικός αριθμός μικροοργανισμών στο σύστημα

N_t = ο αριθμός των μικροοργανισμών μετά από χρόνο t της απολύμανσης

Τέλος, ο Watson (1908) πρότεινε, με βάση πειραματικά δεδομένα, μία εμπειρική σχέση, η οποία περιλαμβάνει και τις μεταβολές στη συγκέντρωση του απολυμαντικού (Μήτρακας, 2016):

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\Lambda C^n t$$

όπου:

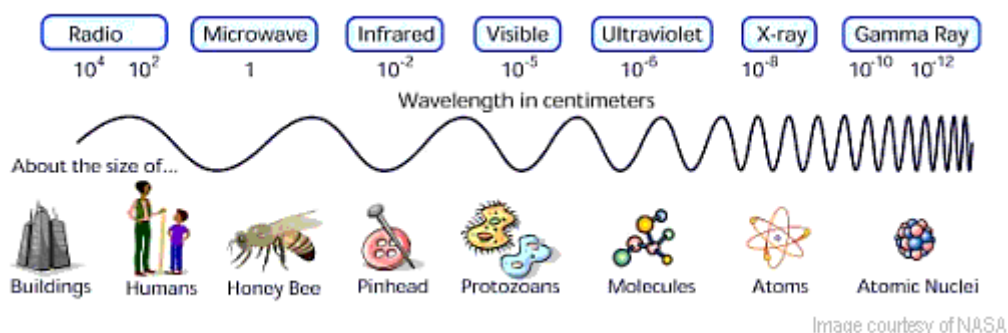
C: συγκέντρωση απολυμαντικού

Λ: συντελεστής θνησιμότητας

n: συντελεστής διάλυσης (Η τιμή του εξαρτάται από το είδος του απολυμαντικού και από την τιμή του pH, αν και συνήθως παίρνει την τιμή 1.)

1.3. Υπεριώδης ακτινοβολία

Όλη η ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας, η περισσότερη από την οποία είναι αόρατη στο ανθρώπινο μάτι και μετριέται σε επιστημονική κλίμακα, που ονομάζεται ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.



Εικόνα 2: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ακτινοβολίας.

(<http://www.physics4u.gr/faq/em.html>, accessed June 2021)

Φάσμα του ηλιακού φωτός αποτελεί την πιο κοινή μορφή της υπεριώδους ακτινοβολίας, παράγοντας τρεις κύριους τύπους ακτίνων UV: UVA, UVB και UVC. Οι ακτίνες UVA έχουν τα μεγαλύτερα μήκη κύματος, ακολουθούμενες από τις ακτίνες UVB και UVC που έχουν τα μικρότερα μήκη κύματος. Οι ακτίνες UVA και UVB μεταδίδονται μέσω της ατμόσφαιρας, ενώ όλες οι ακτίνες UVC και ορισμένες ακτίνες UVB απορροφώνται από τη στιβάδα του όζοντος της Γης. Έτσι, η UVA ακτινοβολία αντιστοιχεί στο 95% της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης, διαπερνώντας τα σύννεφα, το γυαλί και την επιδερμίδα, χωρίς όμως να κρίνονται ιδιαίτερα επικίνδυνες. Αντιθέτως, η UVB ακτινοβολία αποτελεί το υπολειπόμενο 5% της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης και προκαλεί πόνο εισχωρώντας πολύ βαθιά και φτάνοντας τα κύτταρα της επιδερμίδας, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει ακόμα και καρκίνο του δέρματος.(US Food and Drugs Administration, accessed May 2021).

Η ακτινοβολία UVC είναι το υψηλότερο ενεργειακό τμήμα του φάσματος ακτινοβολίας UV και κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 100 και 280 nm. Είναι το πιο επικίνδυνο είδος της υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς με αυτήν έχουν επιτευχθεί εργαστηριακά μεταλλάξεις (Chen et al., 2007). Ακόμα, καθώς δεν φτάνει στην επιφάνεια της Γης, ο μόνος τρόπος με τον οποίο οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν σε ακτινοβολία UVC είναι από μια τεχνητή πηγή όπως μια λάμπα ή ένα λείζερ.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, σε μήκη κύματος από 240 έως 280 nm, είναι ένας αποτελεσματικός παράγοντας για τη θανάτωση βακτηρίων και άλλων μικροοργανισμών στο νερό, αλλά και μία από τις διαδεδομένες μεθόδους απολύμανσης (Luckiesh and Holladay, 1944).

1.3.1.Μηχανισμός δράσης UVC

Η μέθοδος απολύμανσης του νερού με υπεριώδη ακτινοβολία είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην καταστροφή μονοκύτταρων μικροοργανισμών, όπως είναι τα παθογόνα μικρόβια. Η καταστροφή των μικροοργανισμών οφείλεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από το γενετικό υλικό των κυττάρων, προκαλώντας μια μοριακή αναδιάταξη ενός ή περισσότερων από τα βιοχημικά συστατικά που είναι απαραίτητα για τη λειτουργία του οργανισμού. Η κύρια θέση της απορρόφησης UV στους μικροοργανισμούς είναι τα συστατικά πουρίνης και πυριμιδίνης των νουκλεοπρωτεϊνών, όπως εξέτασε ο Witkin (1976). Όταν το γενετικό υλικό των κυττάρων απορροφά την ενέργεια από την υπεριώδη ακτινοβολία σχηματίζονται διμερή πυριμιδίνης μεταξύ γενετικών βάσεων πυριμιδίνης στην ίδια αλυσίδα DNA (Μήτρακας, 2016).

Η μέγιστη καταστροφική ικανότητα της υπεριώδους ακτινοβολία επιτυγχάνεται σε μήκος κύματος περίπου 265 nm, όπου αναφέρεται η μέγιστη απορρόφησή της από τα νουκλεϊκά οξέα.

1.3.2.Τρόπος εφαρμογής

Για την επίτευξη απολύμανσης του νερού χρησιμοποιούνται συνήθως ειδικές συσκευές ακτινοβολήσής του σε δύο διαφορετικές διατάξεις με επαφή ή χωρίς, κατά τις οποίες η ροή του νερού μπορεί να έχει κατεύθυνση είτε παράλληλα με τις λάμπες UV είτε κάθετα σε αυτές. Στη διάταξη επαφής τοποθετείται μια σειρά λαμπτήρων που περικλείονται από χαλαζία, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις ψύξης των λυμάτων, αφού όπως προκύπτει και από το όνομα της διάταξης τα λύματα έρχονται σε άμεση επαφή με το σύστημα. Αντίθετα, η διάταξη που δεν απαιτεί επαφή οι λαμπτήρες αιωρούνται έξω από ένα διαφανή αγωγό, ο οποίος μεταφέρει τα προς απολύμανση λύματα (U.S. EPA, 1999). Η τελευταία περίπτωση, ωστόσο, δεν προτιμάται, καθώς η ανοιχτή φύση της δομής μπορεί να επιτρέψει μόλυνση και πρέπει να λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το αλουμίνιο προτιμάται λόγω της υψηλής ανακλαστικότητάς του για το μικροβιοκτόνο μήκος κύματος 253,7-nm (Luckiesh and Taylor, 1946).

1.3.3.Βιοκτόνος δόση

Η δόση, D , της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εφαρμόζεται σε ένα διάλυμα μετρείται συνήθως ως η ένταση της εισερχόμενης ενέργειας ακτινοβολίας, I_0 , στην επιφάνεια του λαμπτήρα ή σε κάποια δεδομένη απόσταση από τη λάμπα (I_0 εκφράζεται ως $\mu W / cm^2$), πολλαπλασιασμένος επί το χρόνο έκθεσης, t , σε δευτερόλεπτα (Luckiesh and Holladay, 1944):

$$D = I_0 * t$$

Η βιοκτόνος δόση της υπεριώδους ενέργειας συνίσταται στην ένταση της υπεριώδους ενέργειας που απορροφάται εντός του μικροοργανισμού κατά τη διάρκεια της

αλληλεπίδρασης και εξαρτάται από την τιμή εισόδου της ενέργειας από την πηγή UV στο διάλυμα, το βάθος του υγρού, την απόσταση από την πηγή, τον χρόνο που εκτίθεται ο μικροοργανισμός σε αυτή, την απορροφητικότητα από τον μικροοργανισμό και την αντανάκλαση του υπεριώδους φωτός στη διάταξη (Childs, 1962; Atci et al. 2020; Linden & Mohseni, 2014).

1.3.4.Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα UVC ακτινοβολίας ως μέσο απολύμανσης

Η απολύμανση με ακτινοβολία UV έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις την καθιστούν αποδοτικότερη σε σχέση με άλλες μεθόδους απολύμανσης, όπως : (U.S. EPA, 1999; Metcalf & Eddy, 2007)

- Μη υπολειμματική τοξικότητα που μπορεί να επηρεάσει τον άνθρωπο ή τα υδρόβια οικοσυστήματα.
- Μεγάλο εύρος αποδοτικότητας στην καταστροφή ιών, σπόρων και κυστών σε σχέση με το χλώριο.
- Αποτελεί φυσική διαδικασία, προσφέροντας μεγαλύτερη ασφάλεια σε σχέση με τις χημικές μεθόδους, όπου προκύπτει η ανάγκη χειρισμού, μεταφοράς ή αποθήκευσης τοξικών ή/και διαβρωτικών χημικών ουσιών.
- Αποδοτικότητα στην καταστροφή των ανθεκτικών οργανικών συστατικών όπως η NDMA (*N*-Nitrosodimethylamine).
- Ο απαιτούμενος εξοπλισμός καταλαμβάνει λιγότερο χώρο σε σχέση με άλλες μεθόδους.
- Έχει μικρότερο χρόνο επαφής συγκριτικά με άλλες μεθόδους, άρα απολυμαίνει και μεγαλύτερο όγκο λυμάτων σε μικρότερο χρόνο.

Παρόλα τα παραπάνω δεν εκλείπουν και τα μειονεκτήματα που προκύπτουν κατά την επιλογή συστήματος απολύμανσης με UV ακτινοβολία :

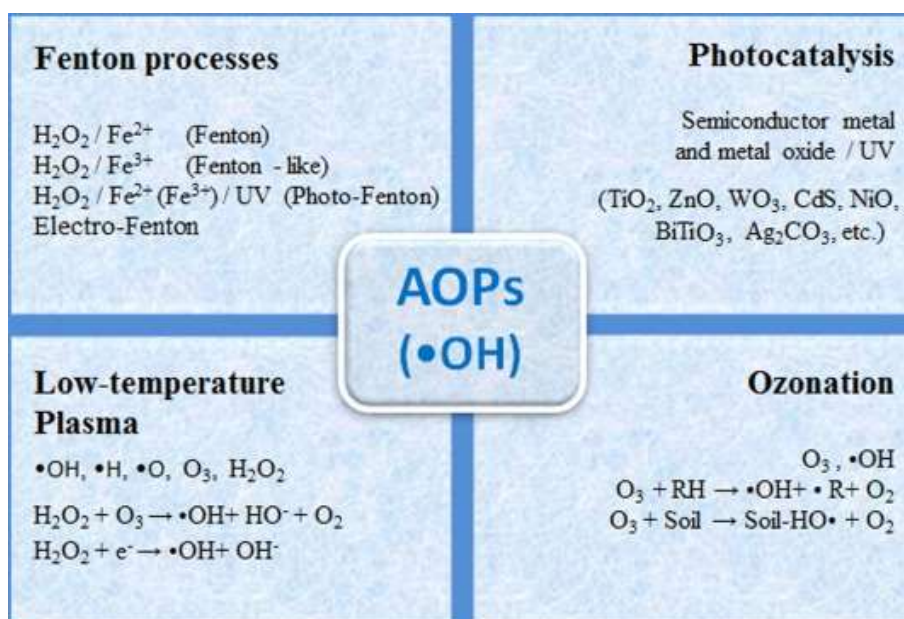
- Υψηλό κόστος εφαρμογής και συντήρησης του συστήματος απολύμανσης, καθώς οι λαμπτήρες απαιτούν συχνό καθαρισμό ή/και αντικατάσταση.
- Μικρή δόση ακτινοβολίας μπορεί να μην απενεργοποιήσει επιτυχώς όλους τους μικροοργανισμούς.
- Μη άμεση μέτρηση για τον έλεγχο της επιτυχίας της απολύμανσης.
- Κάποιες φορές παρατηρούνται τα αντίθετα αποτελέσματα, καθώς οι μικροοργανισμοί μπορούν να επιδιορθώσουν τη ζημιά που τους έχει προκαλέσει, φαινόμενο που παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τον Kelner (1949) και είναι γνωστό ως φωτοενεργοποίηση (Witkin, 1976) ή ακόμα σε συνθήκες απουσίας φωτός ως «αποκατάσταση σε σκότος».

1.4. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (Advanced oxidation processes-AOPs)

Οι ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι απολύμανσης, όπως η χλωρίωση και η ακτινοβολία UVC, παρότι κρίνονται ιδιαίτερα αποτελεσματικές παρουσιάζουν κάποια χαρακτηριστικά, τα οποία δημιουργούν προβλήματα. Αυτά μπορούν να αφορούν είτε τη μεγάλη οικονομική επιβάρυνση, είτε στην περίπτωση της χλωρίωσης τα δημιουργούμενα

παραπροϊόντα αυτής, που ενοχοποιούνται ως μεταλλαξιογόνα και σε κάποιες περιπτώσεις ως καρκινογόνα (Yang and Cheng, 2007; Lu et al., 2013). Έτσι, δημιουργείται η ανάγκη εύρεσης και υιοθέτησης νέων εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης χωρίς επιβάρυνση για την ανθρώπινη υγεία, όπου και έγκεινται οι προηγμένες οξειδωτικές μέθοδοι απολύμανσης (ΠΟΜΑ) ως μία καινοτόμος τεχνολογία με αυξανόμενο ενδιαφέρον από τις απαρχές του 1980 (Huang et al., 1993).

Οι ΠΟΜΑ χρησιμοποιούνται τόσο για την επεξεργασία πόσιμου νερού όσο και για την επεξεργασία διαφορετικών λυμάτων, αντιπροσωπεύοντας μια ομάδα χημικών διεργασιών που αποσκοπούν στην απομάκρυνση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων οι οποίοι δεν απομακρύνονται με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και αποβλήτων. Αυτές οι τεχνολογίες βασίζονται στην επί τόπου (*in situ*) δημιουργία ενδιάμεσων οξειδωτικών χημικών ειδών με υψηλή δράση, όπως H_2O_2 , OH^\cdot , O_2^\cdot , O_3 για την αποδόμηση οργανικών ενώσεων και παραπροϊόντων απολύμανσης και αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών. Τέτοια είδη είναι η φωτόλυση (UV-B,C), ο οζονισμός (O_3 , $\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), η ετερογενής φωτοκατάλυση ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$), το αντιδραστήριο Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και Photo-Fenton (ομοιογενής φωτοκατάλυση, $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η (καταλυτική ή μη) οξείδωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (Φραγγεδάκη, 2014; Oturan et al., 2014; Stefan et al., 2017).



Εικόνα 3: Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται σύμφωνα με τις αναγραφόμενες ΠΟΜΑ. (Cheng et.al, 2015).

Η απολύμανση χρησιμοποιώντας ΠΟΜΑ είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον καθαρισμό βιολογικώς τοξικών ή μη αποικοδομήσιμων υλικών όπως αρωματικά, φυτοφάρμακα, πετρελαϊκά συστατικά και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) τόσο στα λύματα, όσο και σε άλλα ύδατα. Τα μολυσματικά υλικά μετατρέπονται σε μεγάλο βαθμό σε σταθερές ανόργανες ενώσεις όπως νερό, διοξείδιο του άνθρακα και άλατα, δηλαδή υποβάλλονται σε ανοργανοποίηση (American Water Chemicals, accessed May 2021).

Αναλυτικότερα, οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης αφορούν το σχηματισμό και τη χρήση της ελεύθερης ρίζας υδροξυλίου (OH^\cdot) ως ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό μέσο για την καταστροφή των ενώσεων, οι οποίες δεν μπορούν να οξειδωθούν με τη χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων, όπως το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο. Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^\cdot και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Αυτές με τη σειρά τους προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 και H_2O , καθώς και 22 ανόργανα άλατα (Liang et al., 2004).

Στόχος του καθαρισμού των λυμάτων μέσω διαδικασιών AOP είναι η μείωση των χημικών προσμείξεων και η τοξικότητα σε τέτοιο βαθμό, ώστε τα επεξεργασμένα ύδατα μα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για διάφορους σκοπούς (American Water Chemicals, accessed May 2021).

1.4.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης

Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι ότι συντελούν στην διάσπαση των οργανικών ρύπων και όχι στην μεταφορά τους από τη μία φάση στην άλλη, συμπεριλαμβανομένου της απουσίας δευτερογενών αποβλήτων (ιλύος) και την ικανότητα χειρισμού κυμαινόμενων ρυθμών ροής σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων ή/και υδάτων. Επιπλέον, οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή την ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά (Δρόσου, 2007). Ακόμη, η επεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί, λόγω της δημιουργίας βιο-αποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων (Φραγγεδάκη 2014). Τέλος, οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον, έχοντας μικρότερο οικολογικό αποτύπωμα.

Παρόλα αυτά, οι AOPs δεν θα μπορούσαν να μην έχουν και μειονεκτήματα, καθώς χρειάζονται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια και παρουσιάζουν υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας. Επιπρόσθετα, παρατηρείται σχηματισμός άγνωστων ενδιάμεσων τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι πιο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις, ενώ οι ρίζες υδροξυλίου μπορεί να καταναλωθούν από εκτός στόχου ουσίες (scavenger), μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της μεθόδου (Φραγγεδάκη, 2014).

1.5 Υπερθειικό άλας- Sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$)

1.5.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Το υπερθειικό άλας είναι μια ανόργανη ένωση που περιλαμβάνει ιόντα $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Οι πιο γνωστές ενώσεις είναι το υπερθειικό κάλιο, το υπερθειικό αμμώνιο και το υπερθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$), με το οποίο και ασχοληθήκαμε.

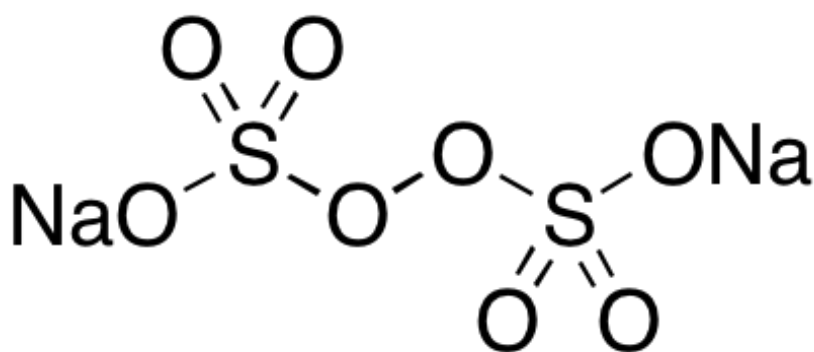
Πίνακας 1: Ιδιότητες $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$.

(https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2286013.html, accessed May 2021)

Υπερθειικό Νάτριο- $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| Φυσική μορφή | Στερεό κρυσταλλικό |
| Σημείο τήξης | 100°C |
| Σημείο βρασμού | Δεν εφαρμόζεται |
| Μοριακό βάρος | 238,1 g/mol |
| Χρώμα | Άσπρο προς κίτρινο |
| Οσμή | Άοσμο |
| Πυκνότητα | 2,4 g/cm ³ |
| Υδατοδιαλυτότητα (20°C) | 550g/L |
| pH | 2,5 – 4,0 |

Αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό, ενώ η επαφή με καύσιμο υλικό μπορεί να προκαλέσει φωτιά. Επιπλέον, είναι μη συμβατό με ισχυρούς αναγωγικούς παράγοντες, ισχυρές βάσεις, αλκοόλες, το αλουμίνιο και το μαγνήσιο. Τέλος χρειάζεται προστασία από την υγρασία και φυλάσσεται στους 15 - 25 °C.

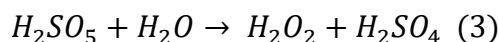
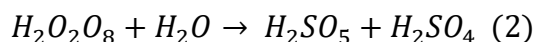


Εικόνα 4: Χημική ένωση Υπερθειικού Νατρίου.

(<https://cymitquimica.com/products/TR-S665900/7775-27-1/sodium-persulfate/>, accessed May 2021)

1.5.2. Τρόπος σχηματισμού υπερθειικών ανιόντων και η αποσύνθεσή τους

Τα υπερθειικά άλατα όταν βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα διαχωρίζονται για να σχηματίσουν το υπερθειικό ανιόν ($S_2O_8^{2-}$). Η αποσύνθεση του υπερθειικού ανιόντος σε υδατικά διαλύματα περιλαμβάνει τις ακόλουθες αντιδράσεις (Kolthoff et al., 2010):



Το υπερθειικό αποσυντίθεται σε αραιό οξύ, ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα σύμφωνα με την εξίσωση (1), ενώ σύμφωνα με τις εξισώσεις (2) και (3) σε ισχυρά όξινα διαλύματα (Kolthoff et al., 2010).

Το υπερθειικό ανιόν αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό, το οποίο μπορεί να αποσυνθέσει πολλούς περιβαλλοντικούς ρύπους (House et al., 1962).

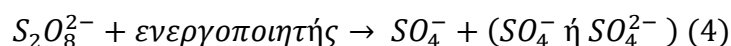
Παρόλα αυτά, έχει αργή κινητική οξειδωσης σε τυπικές θερμοκρασίες για τα περισσότερα μολυσματικά είδη και μπορεί να εφαρμοστεί σε έναν περιορισμένο αριθμό μολυσματικών παραγόντων (Tsitonaki et al., 2010) και γι' αυτό ακριβώς χρησιμοποιείται με την εφαρμογή ενεργοποιητών, όπως αναλύεται παρακάτω με βάση την εξίσωση (4). Η εφαρμογή γίνεται στην ενεργοποιημένη ρίζα του υπερθειικού $S_2O_8^{2-}$ η οποία πραγματοποιείται μέσω της χρήσης αυξημένων θερμοκρασιών, με ιόντα σιδήρου, με ακτινοβολία, με αυξημένο pH ή με υπεροξείδιο του υδρογόνου.

1.5.3. Ενεργοποίηση υπερθειικού άλατος

Παρόλο που το $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μπορεί να αντιδράσει πιο ισχυρά με την παρουσία διάφορων παραγόντων όπως θερμότητα, ακτινοβολία UVA, υπέρηχους, ιόντα σιδήρου, καθώς και συνδυασμούς των παραπάνω.

Χωρίς ενεργοποίηση, το υπερθειικό ανιόν αντιδρά λιγότερο προς την αδρανοποίηση των βακτηρίων συγκριτικά με την ενεργοποίηση του, λόγω της χαμηλότερου δυναμικού οξείδωσης (Oh et al., 2009).

Ακολουθώντας, λοιπόν, την εξίσωση (4), παρουσιάζεται η ενεργοποίηση του υπερθειικού άλατος (Zhao et al., 2015; Matzek and Carter, 2016).



Η θειική ρίζα έχει υψηλό δυναμικό οξείδωσης και είναι μη επιλεκτική (Neta et al., 1977; Bekris et al., 2017). Οι σχηματισμένες ρίζες, από την ενεργοποίηση του υπερθειικού άλατος, αντιδρούν με οργανικά συστατικά που προκαλούν μερική ή πλήρη αποδόμηση. Το ενεργοποιημένο υπερθειικό άλας έχει ευρεία εφαρμογή για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος (Li et al., 2015; Wanga et al., 2017) καθώς σχηματίζονται ρίζες που αντιδρούν με οργανικές χημικές ουσίες και προκαλούν είτε μερική είτε πλήρη αποδόμηση (Liang et al., 2008; Zhang et al., 2015).

1.5.4. Ενεργοποίηση με ιόντα σιδήρου

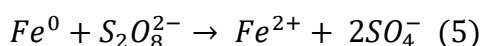
Το υπερθειικό ανιόν ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό με δυναμικό οξειδοαναγωγής 2,01 V. Ωστόσο, όταν αναμιγνύεται με σίδηρο (II), είναι ικανό να σχηματίσει τη θειική ρίζα (SO_4^-) που έχει ακόμη υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής ($E^\circ = 2,6 \text{ V}$) (Killian et al., 2007).

Η χρήση μεταλλικών ιόντων ως ενεργοποιητές παρέχει το πλεονέκτημα της επιτάχυνσης των χημικών αντιδράσεων υπερφωσφορικού σε θερμοκρασίες δωματίου μέσω της χρήσης ειδικών συμπλόκων μετάλλου και χηλικών ενώσεων, καθώς και σε περιβάλλοντα με συγκεκριμένες τιμές pH. Πέρα των προαναφερθέντων, ιόντα μεταβατικών μετάλλων όπως το Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , και ο Cu^{2+} φαίνεται να ενεργοποιούν το υπερθειικό άλας (Killian et al., 2007). Ωστόσο, ο χαλκός και ο άργυρος κρίνονται ακατάλληλα, λόγω της σπανιότητας και της πιθανής τοξικότητάς τους. Έτσι, ο δισθενής και τρισθενής σίδηρος είναι αυτοί που χρησιμοποιούνται ευρέως (Tan et al., 2012).

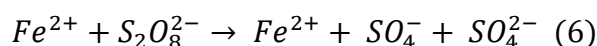
Παρόλο που το Fe^{2+} φαίνεται να είναι καλός ενεργοποιητής, εξακολουθεί να έχει ορισμένους περιορισμούς, όπως η επίδραση καθαρισμού της περίσσειας Fe^{2+} στο SO_4^- , η μετατροπή του Fe^{2+} σε καθίζηση υδροξειδίου του σιδήρου και σε όξινο pH του

διαλύματος. Το Fe^0 έχει μελετηθεί ευρέως ως εναλλακτική πηγή Fe^{2+} επειδή μπορεί σταδιακά να απελευθερώσει το σίδηρο (Yanjiao Gao et al., 2020).

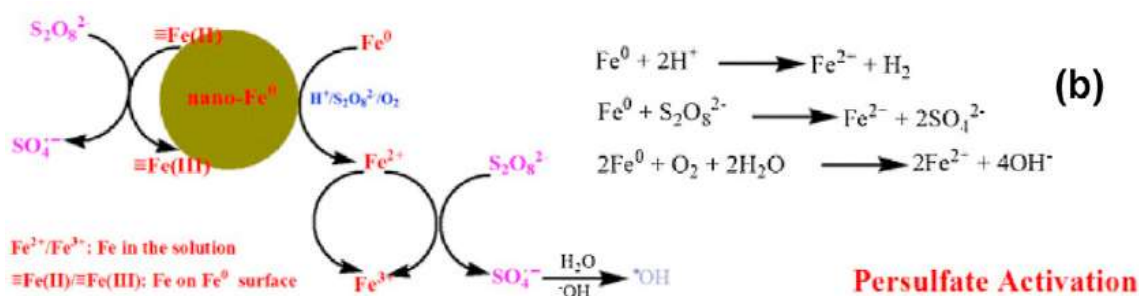
Το υδροξείδιο του Σιδήρου II (Fe^{2+}), αντιδρά με το υπερθειικό άλας για να σχηματίσει τη θειική ρίζα με ενέργεια ενεργοποίησης $50,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Fordham and Williams, 1951). Η σταθερά ρυθμού δεύτερης τάξης του σχηματισμού θειικών ριζών από σιδηρούχο σίδηρο αναφέρεται ως $2 \times 10^1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ στους 22°C (Liang., 2008). Έμμεση ενεργοποίηση του υπερθειικού άλατος με Fe^0 προχωρά μέσω της εξίσωσης (5).



Εν συνεχεία, το σχηματιζόμενο Fe^{2+} ενεργοποιεί το υπερθειικό άλας μέσω της χημικής εξίσωσης (6).



Η ανεπαρκής συγκέντρωση σιδήρου προκαλεί αναποτελεσματική χρήση υπερθειικών αλάτων, ενώ η υπερβολική ποσότητα Fe^{2+} έχει ως αποτέλεσμα τη περισυλλογή του σιδήρου με τη ρίζα θειικού άλατος μειώνοντας την αποτελεσματικότητά για απολύμανση (Lee et al., 2008; Vicente et al., 2011). Λόγος 1:1 υπερθειικών προς σιδήρου είναι συνήθως απαραίτητος για να επιτευχθεί στο μέγιστο η αφαίρεση αναλύτη (Zhang et al., 2015).



Εικόνα 5: Τρόπος δράσης ενεργοποίησης υπερθειικού άλατος από ιόντα σιδήρου. (Zhu et al., 2016)

1.6. Βακτηριακά στελέχη

Τα βακτήρια είναι μονοκύτταροι προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί, καθώς το γενετικό τους υλικό δεν περιβάλλεται από ειδική μεμβράνη. Εμφανίζονται ως ράβδοι, βάκιλοι, κόκκοι ή σπειρύλλια ανάλογα το σχήμα τους και σχηματίζουν αποικίες (Ντούγιας et al., 2012). Ορισμένοι τύποι βακτηρίων μπορούν να σχηματίσουν «ενδοσπόρια» , τα οποία περιέχουν ένα προστατευτικό στρώμα που μπορεί να θεωρηθεί ανθεκτικό στη θερμότητα και μπορεί να προστατεύσει τα βακτήρια από την έλλειψη υγρών και τροφίμων, έτσι ώστε όταν οι συνθήκες του περιβάλλοντος ξαναγίνουν ευνοϊκές, τα ενδοσπόρια βλαστάνουν δίνοντας το καθένα ένα βακτήριο (Lodish et al., 1995).

Τα βακτήρια πολλές φορές χρησιμοποιούνται ως δείκτες για την δημιουργία υδατικών ποιοτικών προτύπων ανάλογα τον τρόπο χρήσης των υδάτων και τα εκάστοτε νομοθετικά πλαίσια. Στην παρούσα διπλωματική ελέγχθηκε η αδρανοποίηση των *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* και *Vibrio parahaemolyticus*.

1.6.1. Μικροβιολογική ποιότητα υδάτων και δείκτες

Η μικροβιολογική ποιότητα των υδάτων αξιολογείται με την ανίχνευση της κοπρανώδους μόλυνσης, με τον έλεγχο της παρουσίας και συγκέντρωσης συγκεκριμένων μικροοργανισμών-δεικτών. Τέτοιοι μικροοργανισμοί-δείκτες είναι τα κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή και οι κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι. Μπορεί να σχετίζεται η παρουσία τους, άμεσα με κοπρανώδες υλικό, το οποίο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου αλλά και στο περιβάλλον, μιας και είναι πιθανό να περιέχει βακτήρια, ιούς και πρωτόζωα (Βενιέρη, 2017).

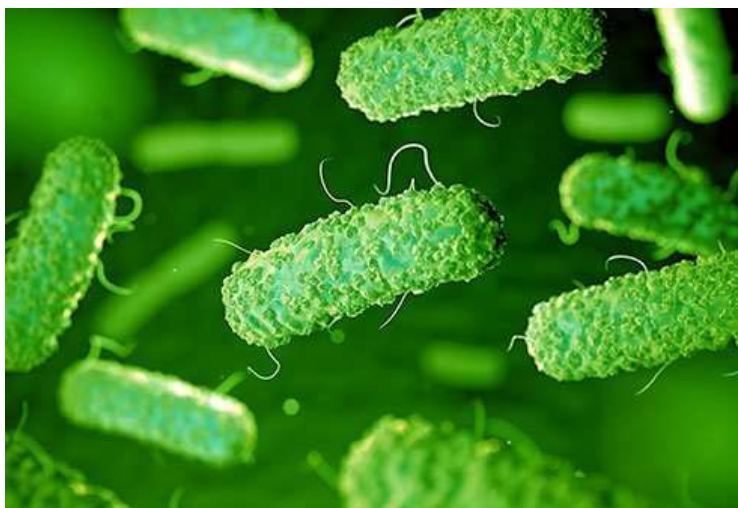
Ο μικροοργανισμός του μοντέλου απολύμανσης πρέπει να διακρίνεται σαφώς από τον οργανισμό δείκτη. Ο δείκτης μικροοργανισμός, όπως ορίζεται στο πόσιμο νερό (Εθνική Ακαδημία Επιστημών, 1977), είναι ένας «μικροοργανισμός του οποίου η παρουσία αποτελεί απόδειξη ότι έχει προκύψει ρύπανση (που σχετίζεται με μόλυνση από κόπρανα από τον άνθρωπο ή άλλα θερμόαιμα ζώα)» Ακολουθούν τα κριτήρια για τον δείκτη μικροοργανισμού (Fair and Geyer, 1954):

- Ο μικροοργανισμός θα πρέπει να είναι κατάλληλος για όλους τους τύπους υδατικών μητρών.
- Ο δείκτης πρέπει να είναι πάντοτε παρών όταν υπάρχει περιττωματικό υλικό και απουσιάζει σε καθαρό, μη μολυσμένο νερό.
- Ο δείκτης θα πρέπει να πεθαίνει στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον και να ανταποκρίνεται στις διαδικασίες επεξεργασίας με τρόπο παρόμοιο με αυτόν των ενδιαφερόμενων παθογόνων.
- Ο μικροοργανισμός θα πρέπει να είναι μέλος της εντερικής χλωρίδας θερμόαιμων ζώων.
- Η πυκνότητα του μικροοργανισμού-δείκτη θα πρέπει να σχετίζεται άμεσα με το βαθμό της κοπρανώδους μόλυνσης
- Ο δείκτης πρέπει να είναι εύκολο να απομονωθεί, να αναγνωριστεί και να απαριθμηθεί.
- Ο μικροοργανισμός δεν θα πρέπει να αναπτύσσεται στο νερό.

1.6.2. *Escherichia coli*

Η *Escherichia coli* είναι ένα Gram-αρνητικό βακτήριο με ραβδοειδές σχήμα, το οποίο βρίσκεται στο έντερο των θερμόαιμων ζώων, καθώς αποτελεί μέρος της φυσικής χλωρίδας του εντέρου και μπορεί να φανεί ωφέλιμο προς τους ξενιστές σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, λόγω της παραγωγής βιταμίνης K2 και την αποτροπή εγκατάστασης άλλων βακτηρίων στο έντερο (Reshes et al., 2008)

Αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο δείκτη για τον έλεγχο ποιότητας του νερού και των υγρών αποβλήτων, αλλά και διαφόρων άλλων υδρικών δειγμάτων όπως των ποταμών, λιμνών, θαλάσσιων υδάτων, του πόσιμου νερού που χρησιμοποιείται για την άρδευση, των τόπων υδατοκαλλιέργειας και των υδάτων αναψυχής (McGuigan et al. 2012; Venieri and Mantzavinos 2017). Αποτελεί οργανισμό-μοντέλο για τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια, καθώς το σύνολο του γονιδιώματός του έχει καταγραφεί, διευκολύνοντας των εντοπισμό γονιδίων ανθεκτικότητας και μεταλλάξεων. Η *E. coli* δεν είναι ανθεκτική σε υψηλές θερμοκρασίες και πεθαίνει όταν θερμαίνεται στους 70 °C για αρκετό χρονικό διάστημα, ενώ μπορεί να επιβιώσει στους 4 °C για αρκετές μέρες υπό ορισμένες συνθήκες. Η παρουσία της στο νερό ή στα τρόφιμα θεωρείται ότι δείχνει την άμεση ή έμμεση κοπρανώδη μόλυνση από λύματα και την πιθανή παρουσία άλλων παθογόνων (Βενιέρη, 2017).



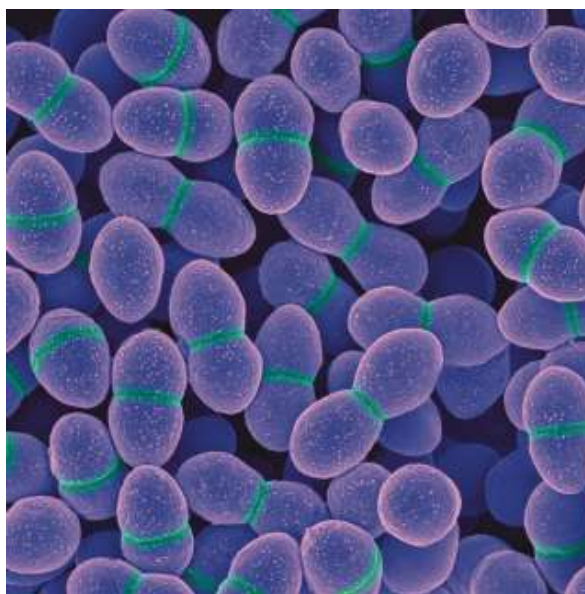
Εικόνα 6: Απεικόνιση βακτηρίου *E. coli*.

(https://www.medicinenet.com/e_coli_0157h7/article.htm, accessed 6 November, 2021)

1.6.3. *Enterococcus faecalis*

Ο *Enterococcus faecalis*, ταξινομείται ως μέρος του συστήματος Streptococcus ομάδας D και είναι ένα θετικό κατά Gram βακτήριο που κατοικεί στις γαστρεντερικές οδούς ανθρώπων και άλλων θηλαστικών (Βενιέρη 2017). Αποτελεί βακτήριο σταθερό και ανθεκτικό, χαρακτηριστικό που δείχνει την επιβίωσή του ακόμα και σε δυσμενείς συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα , το βακτήριο μπορεί να προσαρμόζεται και να επιβιώνει σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (10-45 °C) και pH (4,5-10). Ταυτόχρονα, υψηλά επίπεδα αλατότητας και η παρουσία άλλων μικροοργανισμών δεν επηρεάζουν την ανάπτυξή του και τον πολλαπλασιασμό του (Zischka et al., 2015).

Ο *E. faecalis* συναντάται στο έδαφος, σε τρόφιμα, στα φυτά και τα αστικά λύματα, ενώ η ύπαρξή του στο νερό σημαίνει τη ρύπανση από κόπρανα θερμόαιμων ζώων. Αυτός είναι και ο λόγος που οι εντερόκοκκοι αποτελούν σημαντικό βακτηριακό δείκτη για τον έλεγχο της κοπρανώδους μόλυνσης των επιφανειακών νερών (Βενιέρη 2017).



Εικόνα 7: Απεικόνιση βακτηρίου *E. faecalis*.

(<https://schaechter.asmblog.org/schaechter/2019/10/limiting-manganese-to-reduce-enterococcus-faecalis-virulence.html> , accessed 6 November, 2021)

1.6.4. *Vibrio parahaemolyticus*

Το *Vibrio parahaemolyticus* είναι ένα ραβδοειδές, αρνητικό κατά Gram βακτήριο που δεν σχηματίζει σπόρια. Βρίσκεται στη θάλασσα και στις εκβολές των ποταμών και προκαλεί γαστρεντερικές ασθένειες στον άνθρωπο (Ghenem et al., 2017). Ως εκ τούτου, αναγνωρίζεται ως αιτία τροφικής ασθένειας που σχετίζεται με την κατανάλωση θαλασσινών και μεταδίδεται με την κατανάλωση ωμών ή μη μαγειρεμένων θαλασσινών (Newton et al., 2012).

Το *V. parahaemolyticus*, λόγω της φυσικής παρουσίας του σε θαλάσσια περιβάλλοντα έχει υψηλή ανοχή και προτίμηση σε συνθήκες αλκαλικού pH (Donovan et al., 1995), ενώ η απαρίθμησή του στα θαλασσινά είναι σημαντική στο πλαίσιο των τρεχουσών κατευθυντήριων γραμμών του FDA των ΗΠΑ που υποδεικνύουν ότι τα οστρακοειδή πρέπει να περιέχουν λιγότερα από 10.000 κύτταρα ανά g (Deepanjali et al., 2005).



Εικόνα 8: Απεικόνιση βακτηρίου *V. parahaemolyticus*.

(<https://www.sciencephoto.com/media/798549/view/vibrio-parahaemolyticus-rod-prokaryote-sem> , accessed 6 November, 2021)

1.6.5. Νομοθετικό πλαίσιο στην Ελλάδα

Η προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας απαιτεί την πλήρη και αποτελεσματική επεξεργασία των υδάτων, όπως ήδη επιβάλλεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και γι' αυτόν ακριβώς το λόγο αυτή αναθεωρείται διαρκώς με στόχο την διαρκώς αυξανόμενη ποιότητα των υδάτων. Συγκεκριμένα, η αναδιατύπωση της Οδηγίας 98/83/EK έρχεται να δώσει τη νέα Οδηγία 2020/2184, όσον αφορά την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης (Στυλιωπούρου, 2021). Η παρούσα οδηγία προβλέπει τα όρια τόσο για την *E. coli* όσο και για τους εντερόκοκκους να είναι 0/100mL για το πόσιμο νερό του δικτύου και 0/250mL για το εμφιαλωμένο νερό, αλλά και σαφείς αναφορές για τη σωστή και συνεχή δειγματοληψία αυτών, προκειμένου να εξασφαλιστεί η μεγαλύτερη δυνατή ποιότητα των υδάτων.

Αντίστοιχα, τα νομοθετικά όρια αλλάζουν ανάλογα με τη χρήση των υδάτων, όπως παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες σύμφωνα με την ΚΥΑ 145116/2011.

| Τύπος επαναχρησιμοποίησης | <i>Escherichia coli</i> (EC/100 ml) | Τύπος επαναχρησιμοποίησης | <i>Escherichia coli</i> (EC/100 ml) |
|---|-------------------------------------|--|--|
| <p>Περιορισμένη άρδευση Περιοχές όπου δεν αναμένεται πρόσβαση του κοινού, καλλιέργειες ζωοτροφών, βιομηχανικές καλλιέργειες, λιβάδια, δένδρα (μη συμπεριλαμβανομένων των οπωροφόρων), με την προϋπόθεση ότι κατά τη συλλογή οι καρποί δεν βρίσκονται σε επαφή με το έδαφος, καλλιέργειες σπόρων και καλλιέργειες που παράγουν προϊόντα τα οποία υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία πριν την κατανάλωσή τους. Άρδευση με καταιονισμό δεν θα εφαρμόζεται</p> <p>Βιομηχανική χρήση Νερό ψύξης μιας χρήσης</p> <p>Τροφοδότηση υπόγειων υδροφορέων που δεν εμπίπτουν στις διατάξεις του άρθρου 7 του ΠΔ 51/2-3-2007, (με την επιφύλαξη των παραγράφων 4 και 5 του άρθρου 5 της παρούσας), με διήθηση διαμέσου εδαφικού στρώματος με επαρκές πάχος και κατάλληλα χαρακτηριστικά ⁽⁶⁾</p> | ≤ 200 διάμεση τιμή | <p>Απεριόριστη άρδευση Όλες οι καλλιέργειες όπως οπωροφόρα δένδρα, λαχανικά, αμπέλια ή καλλιέργειες των οποίων τα προϊόντα καταναλώνονται ωμά, θερμοκήπια. Η απεριόριστη άρδευση επιτρέπει την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων εφαρμογής της άρδευσης συμπεριλαμβανομένου του καταιονισμού.</p> <p>Βιομηχανική χρήση πλην νερού ψύξης μιας χρήσης επανακυκλοφορούμενο νερό ψύξης, νερό για λέβητες, νερό διεργασιών κλπ ⁽⁷⁾</p> | <p>≤ 5 για το 80% των δειγμάτων και ≤ 50 για το 95 % των δειγμάτων</p> |

Εικόνα 9: Νομοθετικά όρια σύμφωνα με την ΚΥΑ 145116/2011 (Μέρος 1).

| Τύπος επαναχρησιμοποίησης | Ολικά κολοβακτηρίδια (TC/100 ml) |
|---|--|
| <p>Αστική χρήση Μεγάλες εκτάσεις (νεκροταφεία, πρανή αυτοκινητόδρομων, γήπεδα γκολφ, δημόσια πάρκα), εγκαταστάσεις αναψυχής, κατάσβεση πυρκαϊών, συμπύκνωση εδαφών, καθαρισμός οδών και πεζοδρόμων, διακοσμητικά σιντριβάνια Πότισμα με καταιονισμό απαγορεύεται.</p> <p>Εμπλουτισμός υπόγειων υδροφορέων που δεν εμπίπτουν στις διατάξεις του άρθρου 7 του ΠΔ 51/2-3-2007 (ΦΕΚ54Α/8-3-2007), με γεωτρήσεις</p> <p>Περιαστικό πράσινο συμπεριλαμβανομένων των αλσών και δασών ^(Α)</p> | <p>≤ 2 για το 80% των δειγμάτων και ≤ 20 για το 95 % των δειγμάτων</p> |

Εικόνα 10: Νομοθετικά όρια σύμφωνα με την ΚΥΑ 145116/2011 (Μέρος 2).

Οι υδατογενείς νόσοι που τεκμηριώνονται παγκοσμίως και η ταχεία μετάδοσή τους μέσω της κατανάλωσης μολυσμένου νερού, καταδεικνύουν τη σημασία της αποτελεσματικής αδρανοποίησης των παθογόνων, συμπεριλαμβανομένων των βακτηρίων, των ιών και των πρωτόζωων (Fisher et al., 2013).

2.ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη επίδρασης της υδατικής μήτρας στην αποδοτικότητα επιλεγμένων μεθόδων απολύμανσης, ευρέως γνωστών (UVC) αλλά και ταχέως εξελισσόμενων ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ενεργοποιημένο με Fe^{++}). Στο πλαίσιο αυτό, μελετήθηκε ο βαθμός αδρανοποίησης των βακτηριακών δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης *E. coli* και *E. faecalis*, αλλά και του παθογόνου βακτηρίου *V. parahaemolyticus*.

Ως υδατικές μήτρες επιλέχθηκαν το απιονισμένο νερό, το εμφιαλωμένο νερό, το νερό της βρύσης, νερό από λίμνη και μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο, προκειμένου να έχουμε μια μεγάλη εμβέλεια σύγκρισης.

Αναλυτικότερα οι στόχοι της εργασίας συνοψίζονται ως εξής:

- Έρευνα για την επιρροή της υδατικής μήτρας στην εκάστοτε μέθοδο.
- Μελέτη σχετικά με τη διαφορετική συμπεριφορά και ανθεκτικότητα των επιλεγμένων βακτηριακών δεικτών στις διάφορες επιλεγμένες υδατικές μήτρες.
- Σύγκριση αδρανοποίησης παθογόνων βακτηρίων Gram(+) και Gram(-) ως προς την υδατική μήτρα που απαντώνται.
- Μελέτη του αντικτύπου της χημικής ανάλυσης της υδατικής μήτρας στην απολύμανση.
- Εύρεση των βέλτιστων συνθηκών απολύμανσης (συγκέντρωση σιδήρου, ένταση ακτινοβολίας, χρόνος εφαρμογής της εκάστοτε μεθόδου).
- Καταγραφή του ρυθμού μείωσης των βακτηριακών πληθυσμών σε συνάρτηση με το χρόνο, έτσι ώστε να μελετηθεί η κινητική της απολύμανσης.
- Αναθεώρηση των επικρατέστερων μεθόδων απολύμανσης με τη σύγχρονη έρευνα νέων επίδοξων μεθόδων.
- Έλεγχος αποτελεσματικότητας του υπερθειικού άλατος ενεργοποιημένο με δισθενή σίδηρο ως μέσο απολύμανσης υδάτων.

3.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1.Υλικά

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΥΛΙΚΑ

- Αποστειρωμένο απιονισμένο νερό
- Ependdrofs (χωρητικότητας 1,5mL)
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Ποτήρι ζέσεως (διαφόρων χωρητικότητων)
- Κωνική φιάλη (διαφόρων χωρητικότητων)
- Ογκομετρικός κύλινδος (διαφόρων χωρητικότητων)
- Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα (χωρητικότητας 0.5L και 1L)
- Πιπέτες ρυθμιζόμενες αυτόματες
- Ρύγχη αυτόματων πιπετών Kartell
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Αποστειρωμένα τρυβλία Petri διαμέτρου 9cm
- Κρίκος εμβολιασμού

ΧΗΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

- Υπερθειικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sigma-Aldrich)
- Άλας σιδήρου $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ

- Διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 300mg/L ως προς S_2O_8
- Διάλυμα $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 3000mg/L ως προς Fe

ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

- Nutrient Agar (Lab M)

ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

- Κλίβανος υγρής αποστείρωσης (TRADE Balance)
- Κλίβανος ξηρής αποστείρωσης (Elvem K103)
- Ζυγαριά (KERN 440-21A)
- Ζυγαριά ακριβείας (Adventure OHAUS Balance)
- Υδατόλουτρο (GLF)
- Φασματοφωτόμετρο (Shimadzu UV 1240)
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Αναδευτήρας

- Θάλαμος επώασης (Thermo Scientific Heraeus)
- Λάμπα UVC Philips TUV 30W

ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΑ ΣΤΕΛΕΧΗ

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

ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

- Αποστειρωμένο απιονισμένο νερό
- Αποστειρωμένο εμφιαλωμένο νερό «Σαμαριά»
- Αποστειρωμένο νερό βρύσης (Πολυτεχνείο Κρήτης, Κουνουπιδιανά Χανίων)
- Αποστειρωμένο νερό από την λίμνη της Αγυιάς Χανίων
- Αποστειρωμένο απόβλητο εξόδου δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων

3.2. Χημική σύσταση υδατικών μητρών

Η λίμνη της Αγυιάς πρόκειται για ένα τεχνητό έργο που κατασκευάστηκε το 1927-28 αξιοποιώντας τα νερά του Κερίτη ποταμού και τις πηγές της περιοχής από όπου και δέχεται το περισσότερο νερό, παρουσιάζοντας μια ιδιόμορφη φυσικότητα με έντονη ποικιλομορφία σε πανίδα και χλωρίδα. Έχει εξελιχθεί σε σημαντικό υδροβιότοπο, ο οποίος λόγω της έντονης γεωργικής δραστηριότητας στην περιοχή είναι πλούσιος σε νιτρικά, ενώ τα λοιπά στοιχεία του παρουσιάζονται στον πίνακα 2 (Κουσουρή, 2015).

Απιονισμένο νερό ονομάζεται το νερό που είναι απαλλαγμένο από ιόντα αλάτων και ιχνοστοιχείων, ενώ η δειγματοληψία του έγινε απευθείας από το εργαστήριο από απιονιστή διπλής στήλης σε νερό του δικτύου. Το εμφιαλωμένο νερό ήταν της εταιρείας «Σαμαριά», ενώ οι μετρήσεις του πίνακα βασίζονται σε αυτές του «Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών», εκ μέρους της εταιρείας. Τέλος, το νερό της βρύσης και το απόβλητο από έξοδο δευτεροβάθμιας καθίζησης ήταν από το τοπικό δίκτυο και από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του νομού Χανίων αντίστοιχα, με τις επιπλέον μετρήσεις στον παρακάτω πίνακα να είναι από τα εργαστήρια της ΔΕΥΑΧ (Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης και Αποχέτευσης Χανίων).

Αναλυτικά οι χημικές συστάσεις κατά μέσο όρο των υδατικών μητρών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Ενδεικτικοί χημικοί παράγοντες ανά υδατική μήτρα.

| | ph | ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | ΘΟΛΕΡΟΤΗΤΑ (NTU) | TP ($\mu\text{g}/\text{L}$) | ΝΙΤΡΙΚΑ (mg/L) |
|-----------------------------|-----|--|---------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ | 6,5 | 0,1 | 0 | 0 | 0 |
| ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟ ΝΕΡΟ | 7,8 | 380 | 0,1 | 80 | 7,5 |
| ΝΕΡΟ ΛΙΜΝΗΣ | 8,1 | 396 | 3,5 | 305 | 2,7 |
| ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ | 7,7 | 296 | 0,32 | 70 | 0,85 |
| ΑΠΟΒΛΗΤΟ | 7,9 | 1150 | 1,5 | 1700 | 9,9 |

3.3.Πειραματική διαδικασία

Πριν την ανάλυση των πειραματικών διαδικασιών κρίνεται απαραίτητο να τονιστεί πως όλα τα σκεύη, τα υλικά και τα διαλύματα εργαστηριακού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αποστειρώνονταν σε κλίβανο υγρής αποστείρωσης σε θερμοκρασία 121°C και πίεση 1 atm για 30 min.

3.3.1.Παρασκευή θρεπτικού υλικού

- I. Παρασκευή διαλύματος θρεπτικού υλικού Nutrient Agar σε κωνική φιάλη, σύμφωνα με τις οδηγίες της εταιρίας που αναγράφονται στη συσκευασία.
- II. Ακολουθεί η αποστείρωση του θρεπτικού στον κλίβανο υγρής αποστείρωσης.
- III. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται επίστρωση των τρυβλίων με το υγρό διάλυμα και στερεοποίηση αυτού (σε θερμοκρασία κάτω των 40 °C στερεοποιείται).
- IV. Τέλος, αφού τα τρυβλία παραμείνουν για μία μέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, συσκευάζονται καταλλήλως προς αποφυγήν επιμόλυνσης και φυλάσσονται στο ψυγείο.

3.3.2.Απολύμανση με ακτινοβολία UVC

Πραγματοποιήθηκε απολύμανση σε 3 διαφορετικά βακτηριακά στελέχη με 5 διαφορετικές υδατικές μήτρες, χρησιμοποιώντας την ακτινοβολία UVC ως απολυμαντικό μέσο. Ο λαμπτήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι Philips TUV 30W.

Για κάθε στέλεχος παρασκευάστηκε διάλυμα 300mL με διαφορετική μήτρα κάθε φορά.

3.3.2.1.Προετοιμασία

Η ζητούμενη τελική συγκέντρωση του βακτηρίου στο διάλυμα είναι ίση με 10^6 CFUs/mL. Επομένως, σε πρώτο στάδιο παρασκευάζεται εναιώρημα, το οποίο φωτομετράται στα 600nm με ζητούμενη απορρόφηση ίση με $A=0,10$. Η τιμή της απορρόφησης αυτής αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αποικιών ίση με 10^8 CFUs/mL, σύμφωνα με την κλίμακα McFarland. Με την κατάλληλη αραιώση επιτυγχάνεται και η επιθυμητή τελική συγκέντρωση του διαλύματος, χρησιμοποιώντας τον νόμο της αραιώσης $C \cdot V = \text{σταθερό}$.

Για το συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ένα γυάλινο στρογγυλό σκεύος με μεγάλη διάμετρο, το οποίο τοποθετείται επάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, προκειμένου να επιτυγχάνεται πλήρης ανάδευση καθόλη τη διάρκεια του πειράματος και η ακτινοβολία να διαχέεται ομοιόμορφα σε όλο το διάλυμα.

3.3.2.2.Πειραματική διαδικασία

- I. Σε γυάλινο σκεύος παρασκευάζεται το διάλυμα συνολικού όγκου 300mL, αποτελούμενο από 3mL εναιωρήματος και 297mL υδατικής μήτρας.
- II. Το σκεύος τοποθετείται επάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα και αφού αναμιχθεί καλά για λίγα λεπτά, πραγματοποιείται η δειγματοληψία για τον χρόνο 0 s.
- III. Αμέσως μετά ενεργοποιείται η λάμπα UVC ισχύος 30W μαζί με χρονόμετρο. Η όλη διαδικασία λαμβάνει μέρος σε ειδικά διαμορφωμένο κουτί, με στόχο την μεγιστοποίηση της απόδοσης του λαμπτήρα.
- IV. Συνολικά, λήφθηκαν 6 δείγματα, ενώ το πείραμα είχε συνολική διάρκεια 30 s.
- V. Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες δεκαδικές διαδοχικές αραιώσεις με την εκάστοτε υδατική μήτρα προς διευκόλυνση της καταγραφής των αποτελεσμάτων και επακόλουθο στρώσιμο των τρυβλίων.
- VI. Τέλος, τα τρυβλία τοποθετήθηκαν σε επωαστικό θάλαμο για 24 ώρες (37°C για τα *E.coli* και *E. faecalis* και 30°C για το *V. parahaemolyticus*) και ακολούθησε καταμέτρηση και καταγραφή των αποικιών που αναπτύχθηκαν.

3.3.3.Απολύμανση με ενεργοποίηση υπερθειικού άλατος

Πραγματοποιήθηκε απολύμανση σε 3 διαφορετικά βακτηριακά στελέχη με 5 διαφορετικές υδατικές μήτρες. Για την ενεργοποίηση του υπερθειικού άλατος, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 30mg/L ως προς το δισθενή σίδηρο, ενώ το διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ είχε συγκέντρωση 150mg/L ως προς την υπερθειική ρίζα.



Εικόνα 11: Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

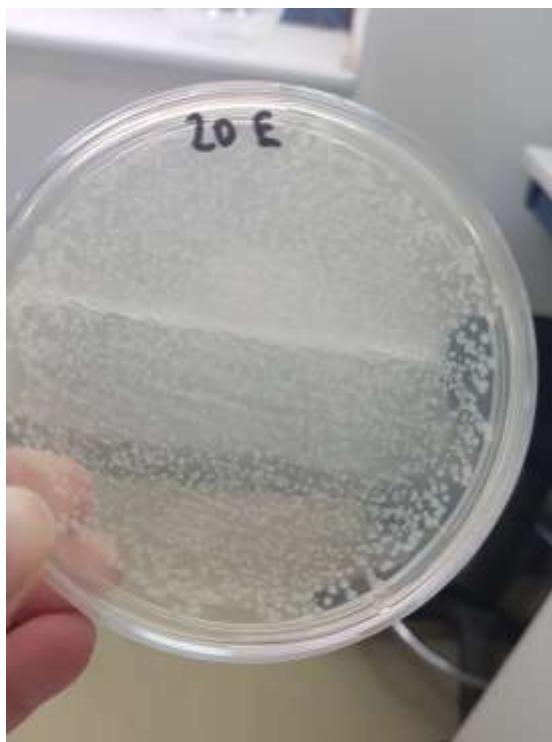
3.3.3.1. Προετοιμασία

- Παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 3000mg/L ως προς S_2O_8 και $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 300mg/L ως προς Fe^{++} με αποστειρωμένο απιονισμένο νερό.
- Οι επιθυμητές συγκεντρώσεις των πυκνών διαλυμάτων υπολογίζονται με βάση τον νόμο της αραιώσης $n_1C_1=n_2C_2$, προς τελικό όγκο 300mL. Οπότε προκύπτουν 30mL από το πυκνό διάλυμα του σιδήρου και 15mL από το πυκνό διάλυμα του υπερθειικού νατρίου.
- Η τελική συγκέντρωση του βακτηρίου στο διάλυμα θα πρέπει να είναι ίση με 10^6 CFUs/mL. Αρχικά παρασκευάστηκε εναιώρημα αποτελούμενο από αποστειρωμένο νερό και τις αποικίες του βακτηρίου. Έπειτα φωτομετρήθηκε στα 600nm δίνοντας απορρόφηση ίση με $A=0,1$. Η τιμή της απορρόφησης αυτής βάσει της κλίμακας McFarland αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αποικιών ίση με 10^8 CFUs/mL.

3.3.3.2. Πειραματική διαδικασία

- Το πυκνό διάλυμα $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 300mg/L ως προς Fe^{++} τοποθετείται σε σύστημα ανάδευσης, ώστε να διαλυθεί πλήρως ο σίδηρος.

- II. Τοποθετούνται σε γυάλινο μπουκάλι χωρητικότητας 500mL, τα 15mL πυκνού διαλύματος υπερθειικού νατρίου μαζί με 252mL της εκάστοτε υδατικής μήτρας και αναδεύονται καλά.
- III. Στη συνέχεια, προστίθενται τα 3mL εναιωρήματος μικροοργανισμών και αμέσως με χρήση πιπέτας απομονώνεται δείγμα ποσότητας περίπου 1mL και τοποθετείται σε σωλήνα errendorf. Αυτός τίθεται και ως χρόνος 0' της πειραματικής διαδικασίας (πριν την έναρξη του χρονομέτρου).
- IV. Έπειτα, προστίθενται τα 30mL πυκνού διαλύματος θειικού σιδήρου στο μπουκάλι με τη χρήση γυάλινης πιπέτας και ενεργοποιείται το χρονόμετρο.
- V. Κάθε 30min λαμβάνεται και τοποθετείται σε errendorf ποσότητα ίση με 1mL, ενώ η δειγματοληψία πραγματοποιείται μέχρι και την ολοκλήρωση του χρόνου $t = 120\text{min}$.
- VI. Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες δεκαδικές διαδοχικές αραιώσεις με την εκάστοτε υδατική μήτρα προς διευκόλυνση της καταγραφής των αποτελεσμάτων και επακόλουθο στρώσιμο των τρυβλίων με 200μL.
- VII. Τέλος, τα τρυβλία τοποθετούνται σε επωαστικό θάλαμο για 24 ώρες (37 °C για τα *E.coli* και *E. faecalis* και 30 °C για το *V. parahaemolyticus*) και ακολούθησε καταμέτρηση και καταγραφή των αποικιών που αναπτύχθηκαν.



Εικόνα 12: Καταμέτρηση αποικιών.

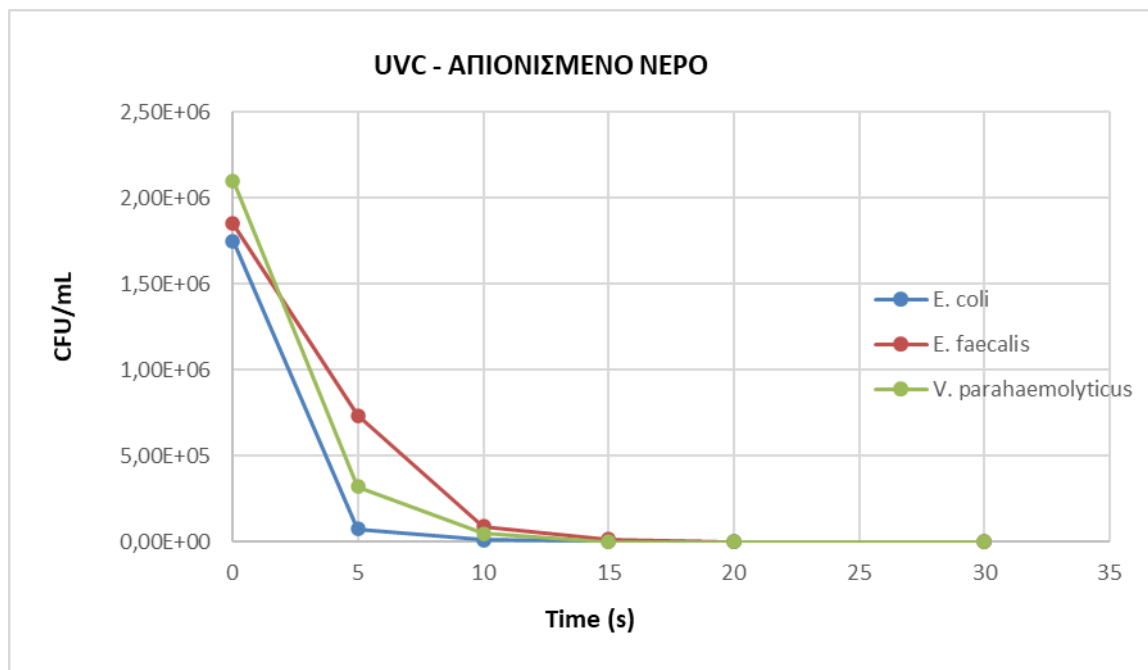
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Αποτελέσματα ακτινοβολίας UVC

Η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας για την απολύμανση του νερού έχει αποκτήσει αυξημένη δημοτικότητα, διότι δεν παράγονται καρκινογόνα ή τοξικά παραπροϊόντα, δεν προκαλούνται προβλήματα δυσοσμίας και αλλοίωσης της γεύσης, και δεν χρησιμοποιούνται τοξικά χημικά. Δυστυχώς, έχει αρκετά μειονεκτήματα όπως το υψηλότερο κόστος από τα αλογόνα, η απουσία υπολειμματικής δράσης, η δυσκολία στον προσδιορισμό της δόσης UV, η συντήρηση και ο καθαρισμός των λαμπτήρων UV, και το ενδεχόμενο φωτοενεργοποίησης κάποιων εντερικών βακτηρίων.

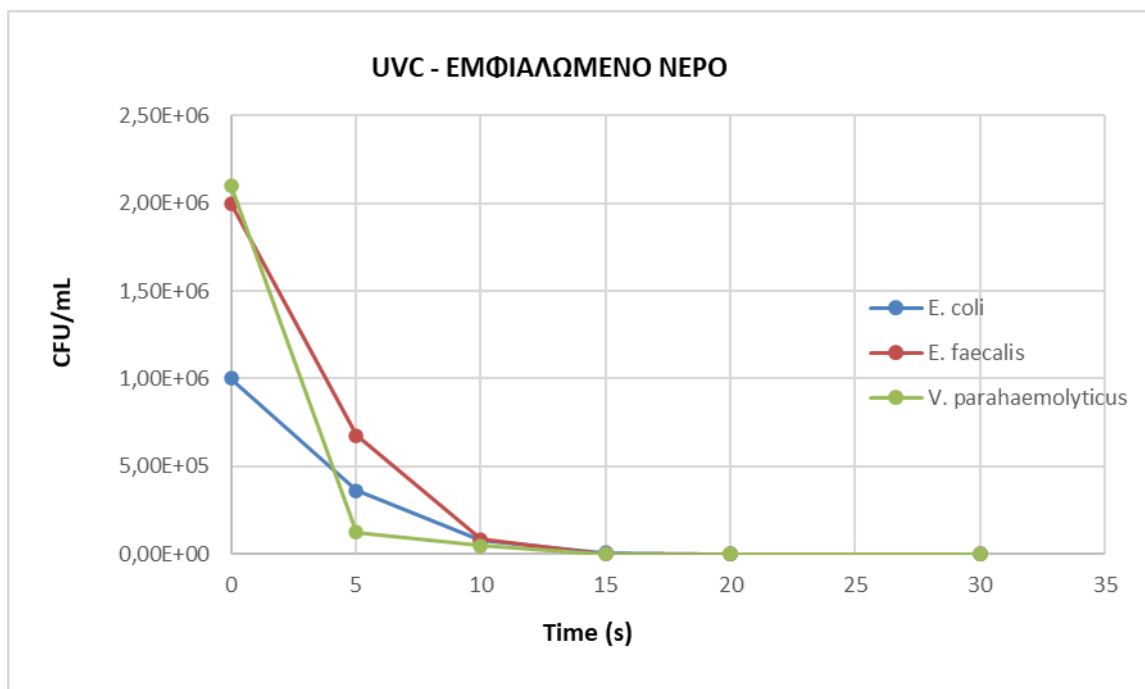
Η υπεριώδης ακτινοβολία καταστρέφει το DNA σε μήκος κύματος περίπου 260nm. Η πιο κοινή πηγή UV-C ακτινοβολίας είναι ένας λαμπτήρας ατμών υδραργύρου, όπως αυτός που χρησιμοποιήθηκε στον κύκλο πειραμάτων που παρουσιάζονται παρακάτω, κατασκευασμένος από χαλαζία ή από παρόμοιο υλικό. Η UV ακτινοβολία προκαλεί διμερισμό θυμίνης, εμποδίζοντας την αντιγραφή των νουκλεϊκών οξέων και αδρανοποιεί αποτελεσματικά τους μικροοργανισμούς.

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται πως η αδρανοποίηση των βακτηρίων, χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ακτινοβολίας UVC, είναι άμεση και αποδοτική καθώς οι πληθυσμοί και των τριών βακτηρίων και στις πέντε υδατικές μήτρες μηδενίζονται σε λιγότερο από 30s.



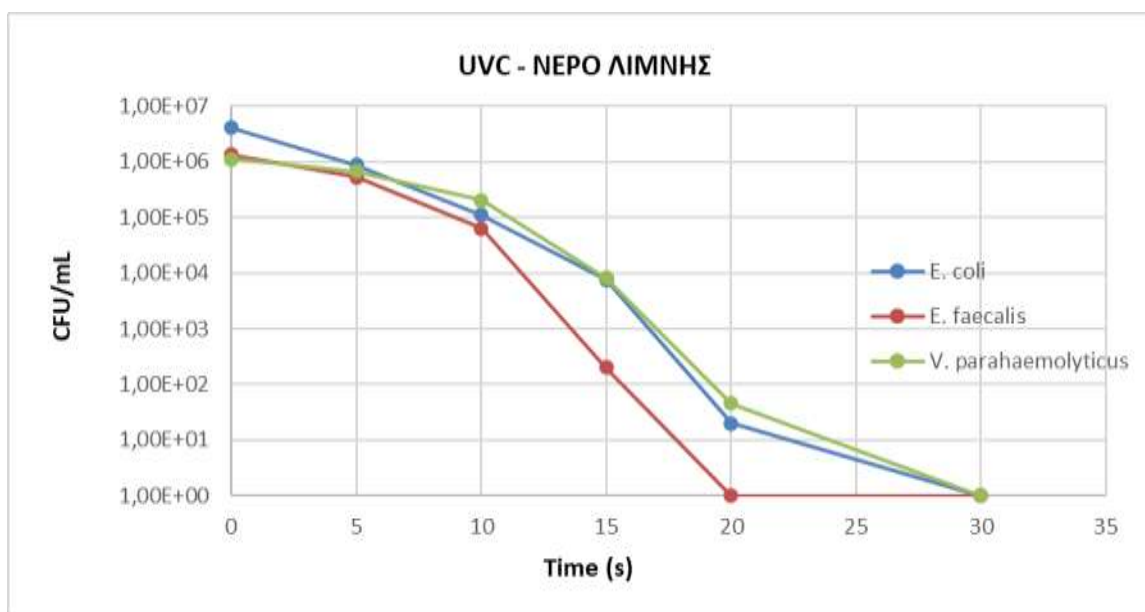
Γράφημα 1: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemoliticus* με ακτινοβολία UVC σε απιονισμένο νερό.

Παρατηρείται πως χρησιμοποιώντας ως υδατική μήτρα το απιονισμένο νερό και τα τρία βακτηριακά στελέχη αδρανοποιούνται πλήρως μόλις στα 20 s.



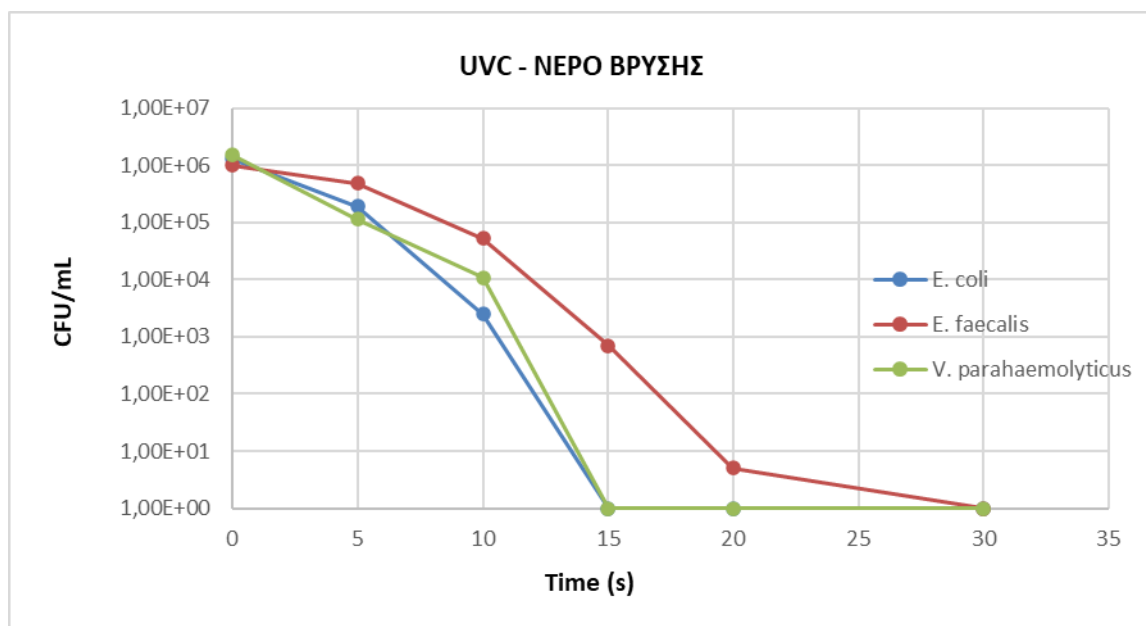
Γράφημα 2: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemoliticus* με ακτινοβολία UVC σε εμφιαλωμένο νερό.

Παρατηρείται πως χρησιμοποιώντας ως υδατική μήτρα το εμφιαλωμένο νερό, οι πληθυσμοί και των τριών βακτηριακών στελεχών μηδενίζονται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.



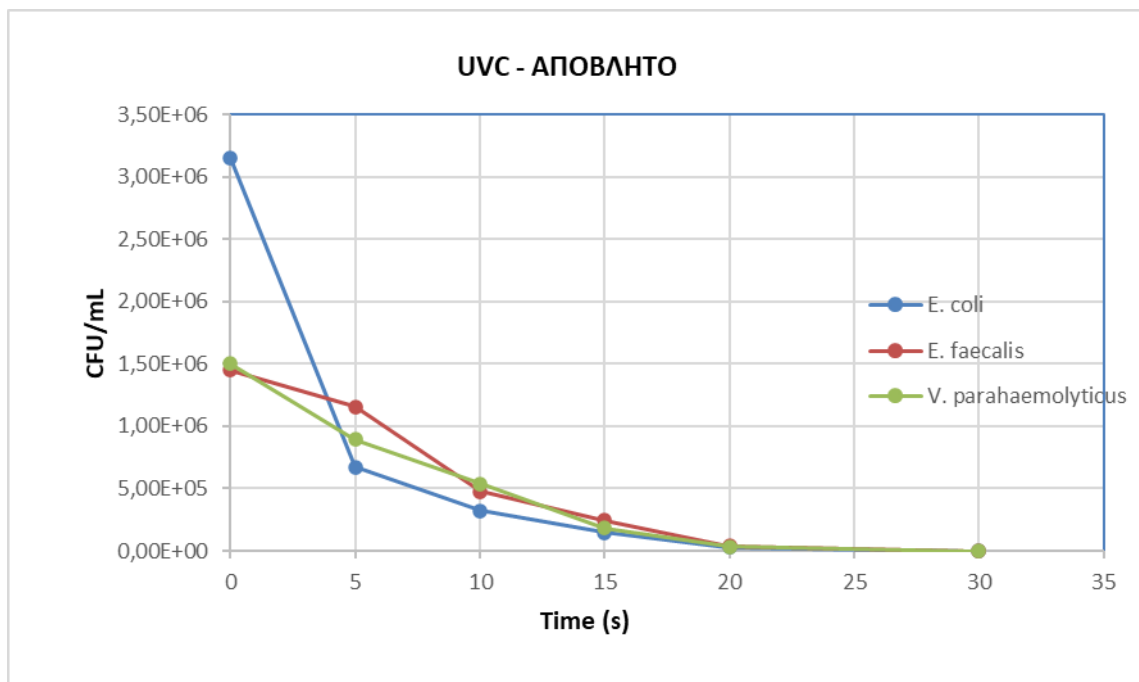
Γράφημα 3: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemoliticus* με ακτινοβολία UVC σε νερό λίμνης.

Χρησιμοποιώντας ως υδατική μήτρα το νερό της λίμνης της Αγυιάς φαίνεται πως πάλι μηδενίζονται και οι τρεις βακτηριακοί πληθυσμοί με μια μικρή χρονική καθυστέρηση σε σχέση με τις προηγούμενες υδατικές μήτρες, λόγω της χαμηλής καθαρότητας και της αδιαφάνειας του νερού.



Γράφημα 4: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus* με ακτινοβολία UVC σε νερό βρύσης.

Σε ακόμα μία υδατική μήτρα, αυτή του νερού της βρύσης, και τα τρία βακτηριακά στελέχη αδρανοποιούνται πλήρως. Αξίζει να σημειωθεί πως το *E.faecalis* παρουσιάζει υψηλότερη ανθεκτικότητα σε σχέση με τα άλλα δύο βακτηριακά στελέχη στο νερό της βρύσης, τα οποία αδρανοποιούνται στο μισό χρόνο, γεγονός που δεν υποβαθμίζει παραταύτα την αποδοτικότητα της μεθόδου.



Γράφημα 5: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemoliticus* με ακτινοβολία UVC σε απόβλητο.

Ακόμα και σε υδατική μήτρα όπως το μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο από την έξοδο δευτεροβάθμιας καθίζησης, παρατηρείται πως η μέθοδος είναι πολύ αποτελεσματική, καθώς μηδενίζονται όλοι οι πληθυσμοί των βακτηριακών στελεχών σε 30 s.

Συνοψίζοντας, η αδρανοποίηση των βακτηρίων με ακτινοβολία UVC κρίνεται ιδιαίτερα αποδοτική και στις πέντε υδατικές μήτρες, αφού εντός 30 s η συγκέντρωση και των τριών βακτηρίων μειώνεται κατά 6 Logs, δηλαδή υφίσταται πλήρης μηδενισμός των αποικιών. Η μέθοδος φαίνεται πως είναι άμεση και αποδοτική, πολλές φορές ακαριαία. Η διαφοροποίηση του χρόνου της πλήρους αδρανοποίησης έγκειται στην καθαρότητα του νερού της λίμνης και του αποβλήτου, λόγω της συγκέντρωσης των στερεών που περιέχουν, ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν το απιονισμένο νερό και το εμφιαλωμένο.

Οι Augsburg et al. αναφέρουν πως ο συνδυασμός ακτινοβολίας UV με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) σε απόβλητο από βιοαντιδραστήρα αναερόβιας μεμβράνης (AnMBR) αυξάνει τη συνολική μεταλλαξιογένεση της μήτρας, καταφέροντας να επιτύχει μείωση της τάξεως των 4 Log στους βακτηριακούς πληθυσμούς των *E.coli* P17 και *Klebsiella pneumoniae* L7.

Οι Javier Moreno-Andrés et al. μελετώντας τα *E.coli* και *E.faecalis* σε σύστημα υπερθειικού/ακτινοβολίας UV αναφέρουν πως η ταχύτητα της αντίδρασης ήταν μεγαλύτερη σε απιονισμένο νερό, ενώ ακολουθούσε το αλατόνερο, το θαλασσινό και τελευταίο το εμφιαλωμένο νερό γεγονός που εξηγείται από την υψηλή συγκέντρωση διττανθρακικών σε αυτό, με τον *E.faecalis* να παρουσιάζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Το υπερθειικό ενεργοποιημένο με σίδηρο σε συνδυασμό με ακτινοβολία UVA σύμφωνα με τους αδρανοποιεί αποτελεσματικά την *E.coli* σε 15 λεπτά και τον *E.faecalis* σε 90 λεπτά.

Έτσι, γίνεται σαφής η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας όσον αφορά την αδρανοποίηση των βακτηρίων σε ποικίλες υδατικές μήτρες.

4.2.Αποτελέσματα ενεργοποίησης υπερθειικού άλατος με σιδήρο

Η πιο εκτεταμένη χρήση του ενεργοποιημένου υπερθειικού άλατος περιλαμβάνει επί τόπου (in situ) αποκατάσταση μολυσμένων υπογείων υδάτων. (Petri et al., 2011). Οι υποεπιφανειακές ιδιότητες επηρεάζουν την αντιδραστικότητα και η διατήρηση των επιπέδων υπερθειικού / ενεργοποιητή στην υπόγεια επιφάνεια είναι κρίσιμες για την επιτυχή εκτέλεση (Ahmad et al., 2011).

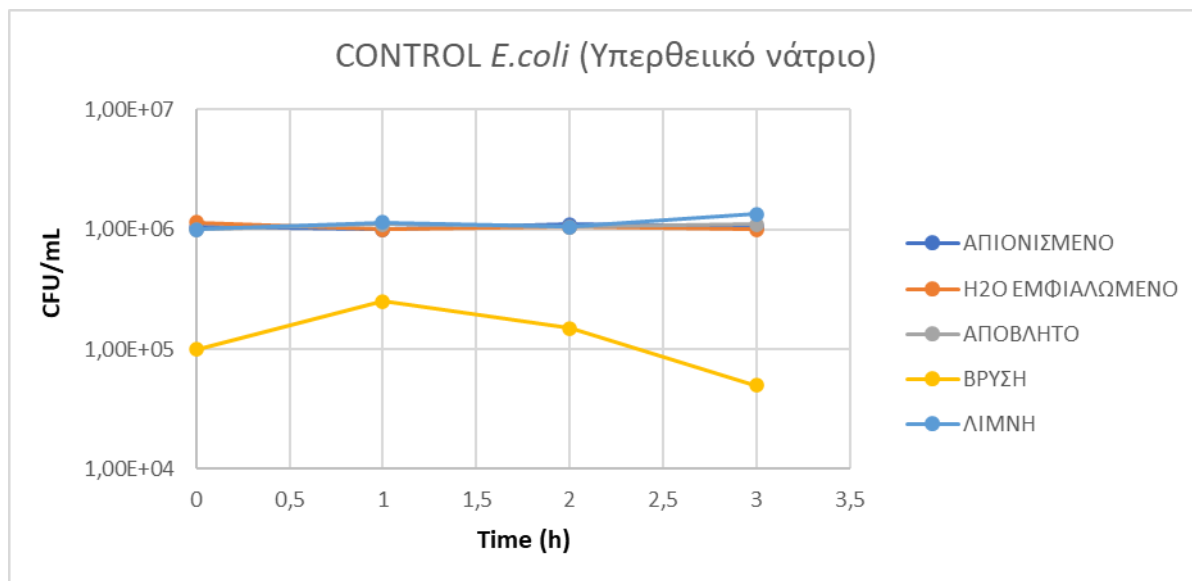
Μελέτες έχουν αποδείξει την αποτελεσματικότητά ενεργοποιημένου υπερθειικού άλατος για την απολύμανση του νερού στο περιβάλλον σε διάφορα μικρόβια, συμπεριλαμβανομένου του φυτοπλαγκτόν, (Samyoung,Peterson, Righter, Miles, & Tratnyek, 2013) και του βακτηρίου *E.coli* (Garkushevaetal.,2017). Επίσης, κατέδειξαν ότι το υπερθειικό άλας ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου μπορεί να αδρανοποιήσει αποτελεσματικά την *E.coli* σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού (Sun,Corey,&Huang,2016; Wordofa,Walker,&Liu,20). Ωστόσο, όλες οι μελέτες αφορούσαν την απολύμανση περιβαλλοντικών δειγμάτων με μια σχετικά μεγάλη διάρκεια θεραπείας (ώρες και ημέρες κατεργασίας), η οποία δεν είναι πρακτική μέθοδος απολύμανσης, ενώ οι ιδιότητες των βιολογικών ειδών και των υπόγειων περιοχών μπορούν να επηρεάσουν την υποβάθμιση των προσμείξεων (Teel et al., 2009).

Έτσι, στην παρούσα μελέτη αποφασίστηκε η ενεργοποίηση του υπερθειικού άλατος να γίνει με ιόντα σιδήρου, σε πέντε διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα, εξετάζοντας την αδρανοποίηση τριών διαφορετικών παθογόνων βακτηρίων (*E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus*) και την επιρροή της υδατικής μήτρας σε αυτά. Ο κύκλος των πειραμάτων μελετήθηκε για συνολικό χρόνο 120 min, ενώ οι συγκεντρώσεις των συστατικών των διαλυμάτων ήταν:

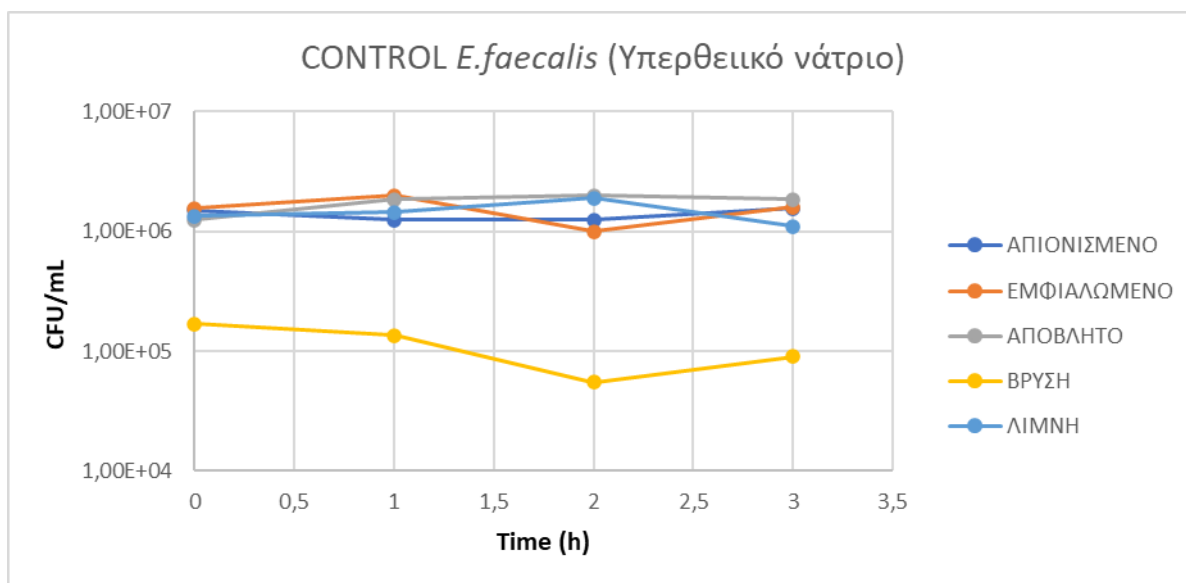
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8
- $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 30mg/L ως προς Fe^{++}

Πέρα από τον κύριο κύκλο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ελέγχου, προκειμένου να εξεταστεί εάν ο ένας παράγοντας ξεχωριστά (υπερθειικό νάτριο ή ιόντα σιδήρου) έχει κάποια επίδραση μεμονωμένα στην αδρανοποίηση των βακτηριακών στελεχών. Αναμενόμενα αποτελέσματα είναι η σταθεροποίηση των πληθυσμών ή μια μικρή αμελητέα πτώση, όπως διαφαίνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα.

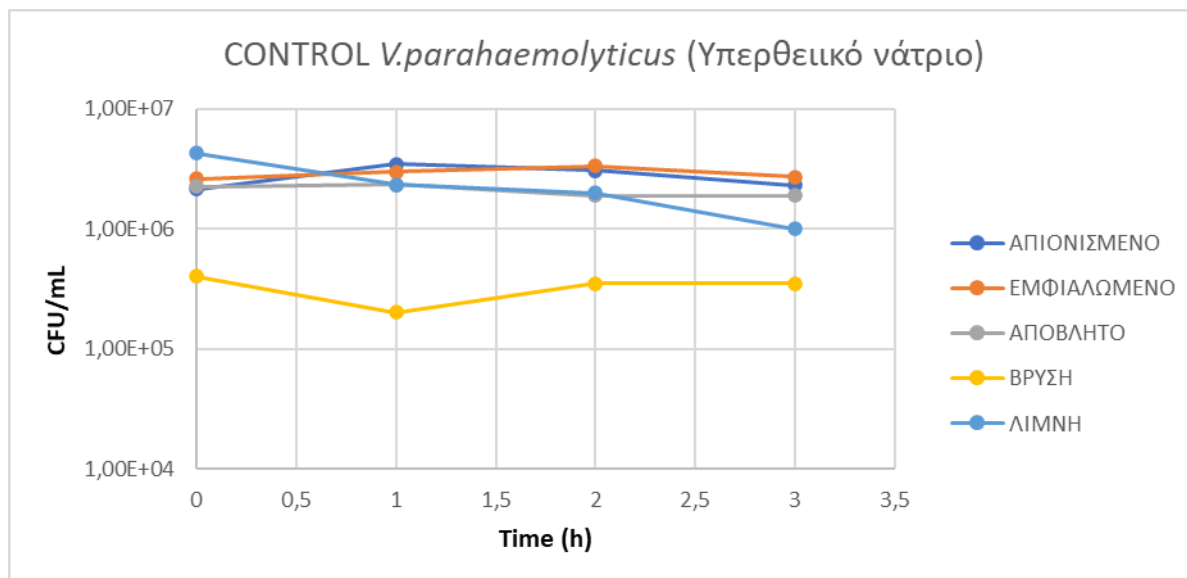
Αρχικά, παρουσιάζονται τα πειράματα ελέγχου με υπερθειικό νάτριο σε κάθε μήτρα και βακτηριακό στέλεχος ξεχωριστά. Έτσι, επιβεβαιώνεται το γεγονός πως το υπερθειικό νάτριο χρειάζεται κάποιον ενεργοποιητή για να επιφέρει μείωση των πληθυσμών, αφού αυτοί φαίνεται να παραμένουν σταθεροί με αμελητέες διακυμάνσεις.



Γράφημα 6: Πείραμα ελέγχου *E.coli* με υπερθεϊκό νάτριο στις πέντε υδατικές μήτρες.



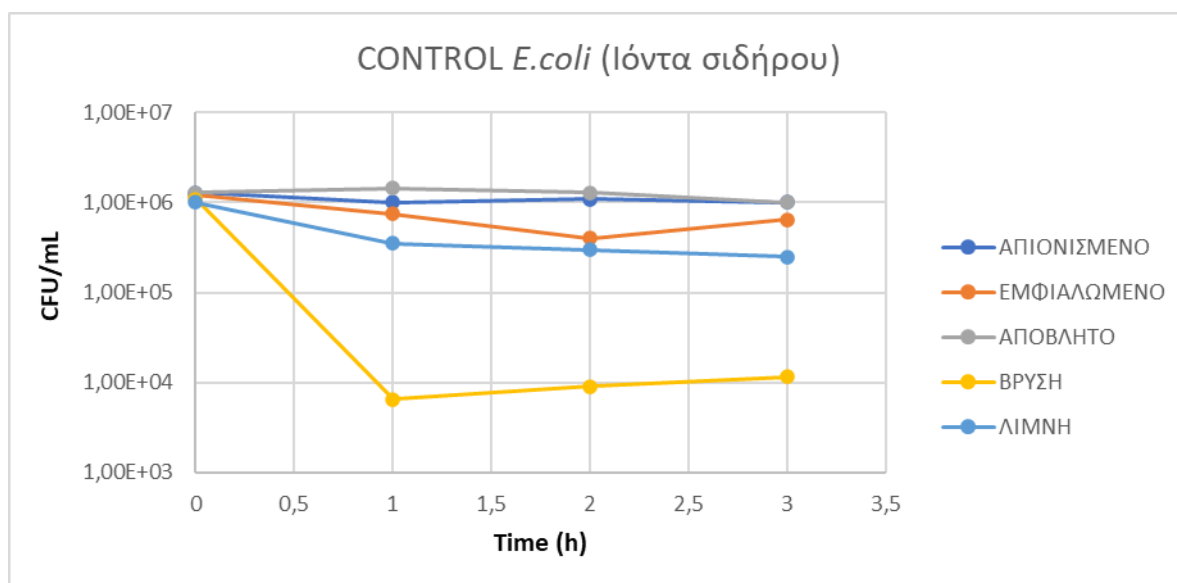
Γράφημα 7: Πείραμα ελέγχου *E.faecalis* με υπερθεϊκό νάτριο στις πέντε υδατικές μήτρες.



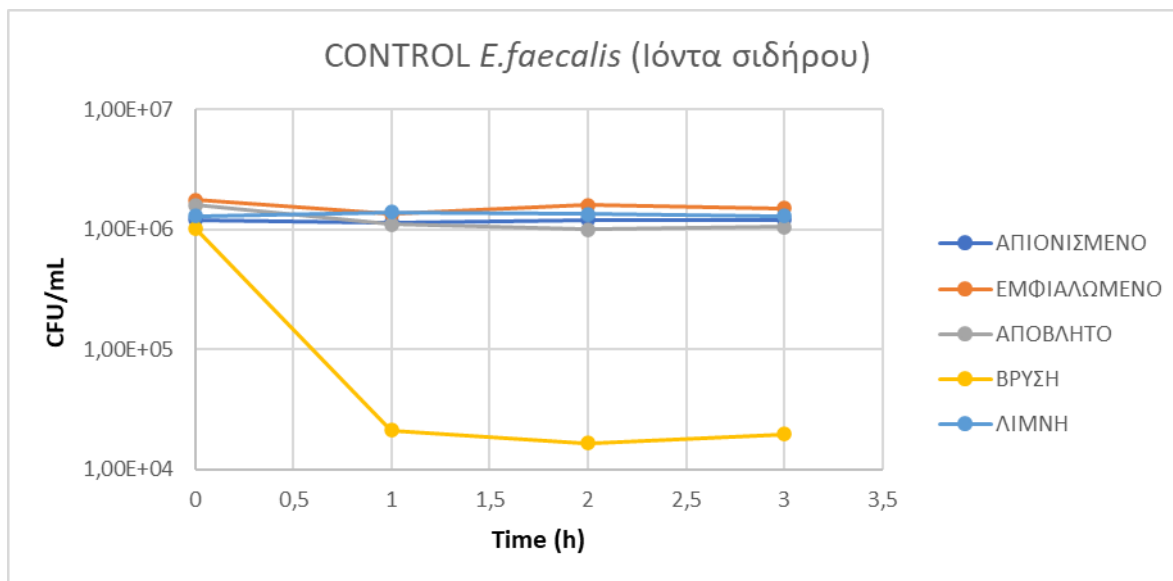
Γράφημα 8: Πείραμα ελέγχου *V.parahaemolyticus* με υπερθειικό νάτριο στις πέντε υδατικές μήτρες.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα πειράματα ελέγχου με τον επιλεγμένο ενεργοποιητή, δηλαδή τα ιόντα σιδήρου, σε κάθε μήτρα και βακτηριακό στέλεχος ξεχωριστά, όπου πάλι επέρχεται σταθεροποίηση των πληθυσμών.

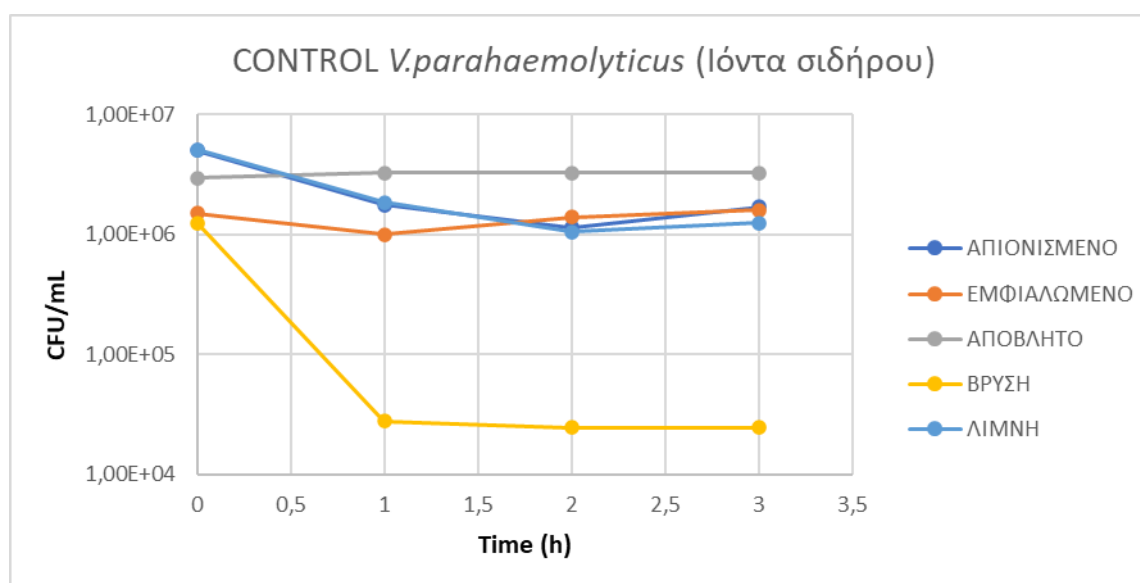
Παρόλα αυτά, παρατηρείται σε όλα τα δείγματα του νερού βρύσης μια πτώση της τάξεως 1 έως 2 Log στα πρώτα 60 min, ενώ επακολουθεί ξανά σταθεροποίηση. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην επίδραση του χλωρίου που παροχετεύεται στο τοπικό σύστημα ύδρευσης, το οποίο επιδρά αρνητικά στους πληθυσμούς των βακτηρίων.



Γράφημα 9: Πείραμα ελέγχου *E.coli* με ιόντα σιδήρου στις πέντε υδατικές μήτρες.



Γράφημα 10: Πείραμα ελέγχου *E. faecalis* με ιόντα σιδήρου στις πέντε υδατικές μήτρες.

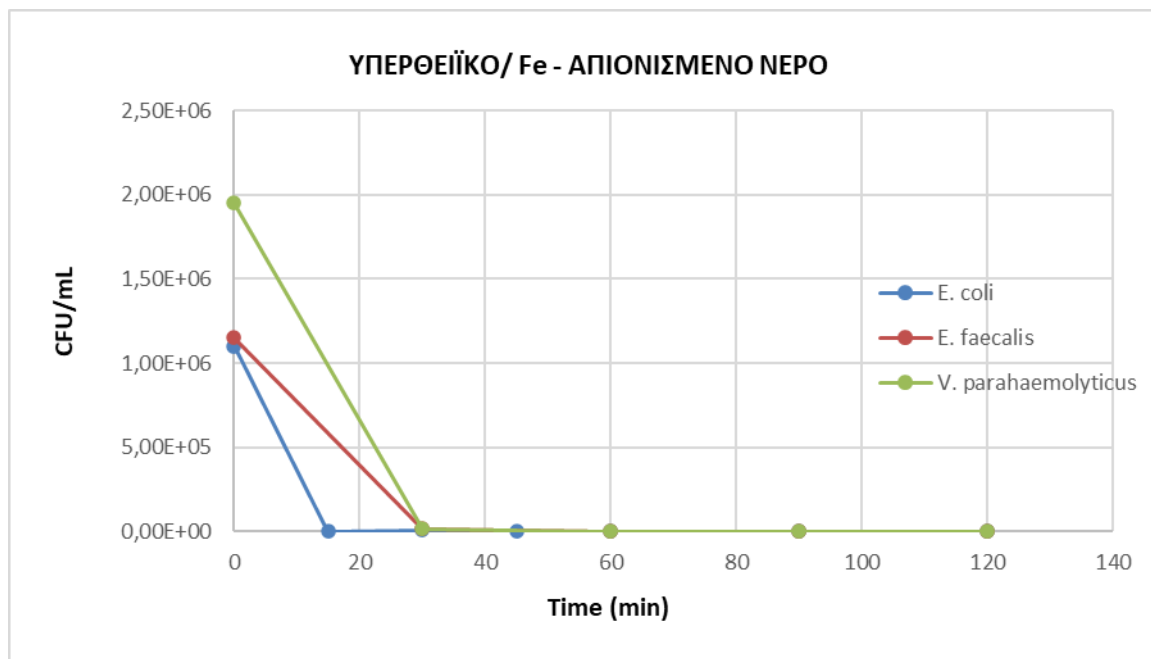


Γράφημα 11: Πείραμα ελέγχου *V. parahaemolyticus* με ιόντα σιδήρου στις πέντε υδατικές μήτρες.

Όπως αποδεικνύεται, λοιπόν, από τα πειράματα ελέγχου ούτε το υπερθειικό νάτριο, αλλά ούτε τα ιόντα σιδήρου έχουν κάποια επίδραση μεμονωμένα στην μείωση των βακτηριακών πληθυσμών, καθώς πρακτικά ο συνδυασμός τους είναι αυτός που προκαλεί την αδρανοποίηση των βακτηρίων, όπως αναλύεται στη συνέχεια.

Ακολουθώς, παρατίθενται τα αποτελέσματα του κυρίως κύκλου των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ανά υδατική μήτρα σε συνολικό χρόνο 120 min.

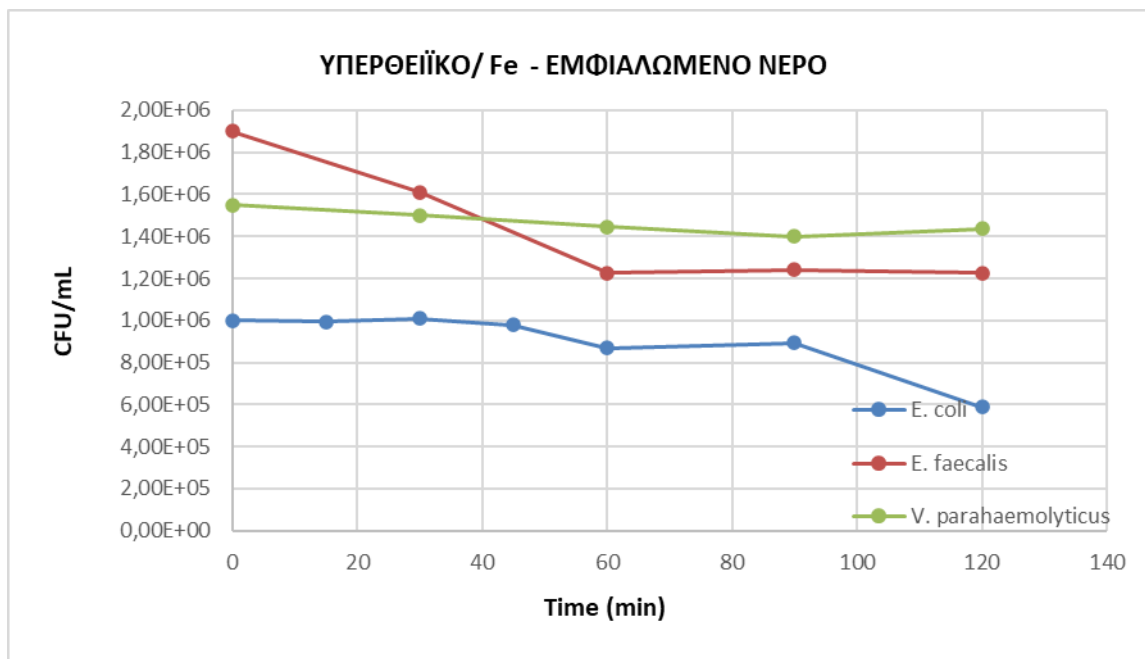
Αξίζει να αναφερθεί πως ξεκινώντας τα πειράματα με το βακτήριο *E.coli* η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν ανά 15 min για τα πρώτα 60 min, ενώ με τα *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus* ανά 30 min, καθώς η οι πληθυσμοί διαφοροποιούνταν ελάχιστα στα 15 min.



Γράφημα 12: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus* με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε απιονισμένο νερό.

Παρατηρείται πως οι βακτηριακοί πληθυσμοί μειώνονται απότομα κατά 6 Logs, δηλαδή αδρανοποιούνται πλήρως σε λιγότερο από μία ώρα. Η *E.coli* αδρανοποιείται στα 15 min, ενώ οι *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus* χρειάζονται 30 min.

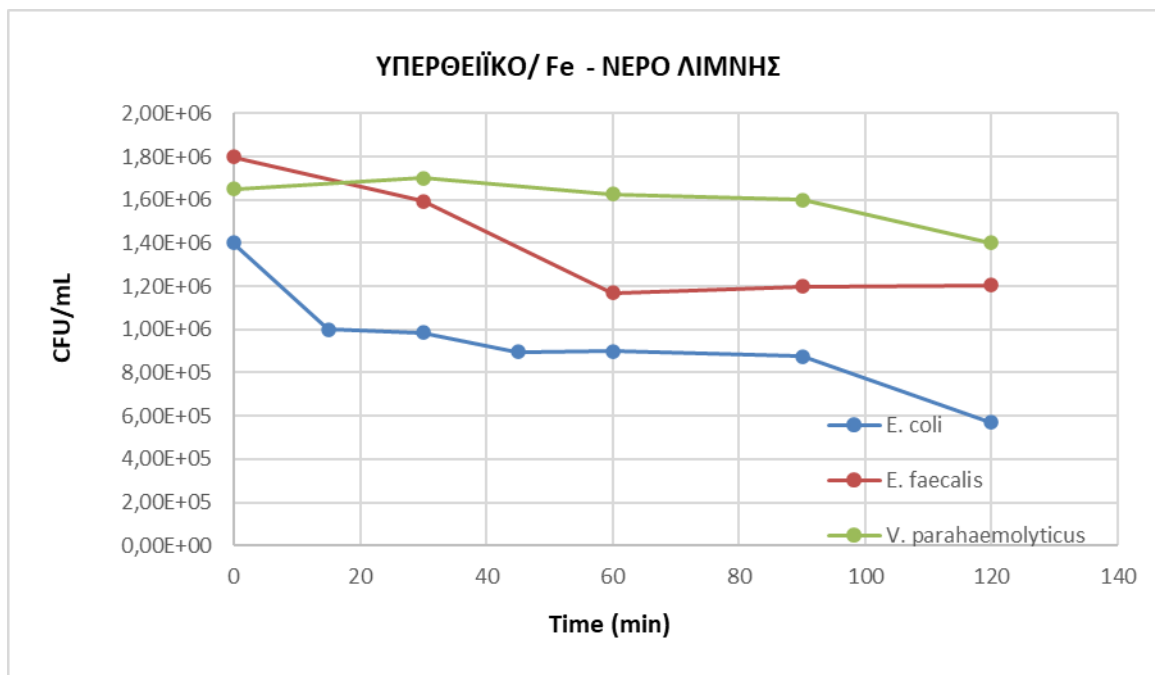
Το απιονισμένο νερό ως υδατική μήτρα φέρεται να επιδρά θετικά στην απόδοση της μεθόδου του υπερθειικού νατρίου ενεργοποιημένο με σίδηρο.



Γράφημα 13: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus* με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε εμφιαλωμένο νερό.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα δεν παρατηρείται ιδιαίτερη πτώση και στους τρεις βακτηριακούς πληθυσμούς. Η *E.coli* παρουσιάζει μια σταθερή πορεία μέχρι τα 45 min και στη συνέχεια πέφτει σταδιακά κατά 1 Log στο σύνολο μέχρι και τα 120 min. Ο *E.faecalis* έχει πολύ μικρή πτώση της τάξεως του 0,05 Log, ενώ ο *V.parahaemolyticus* παρουσιάζει την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα, καθώς η πτώση του είναι σχεδόν μηδενική. Συγκεκριμένα η συγκέντρωσή του έπεσε από $1,55 \cdot 10^6$ CFU/mL σε $1,44 \cdot 10^6$ CFU/mL.

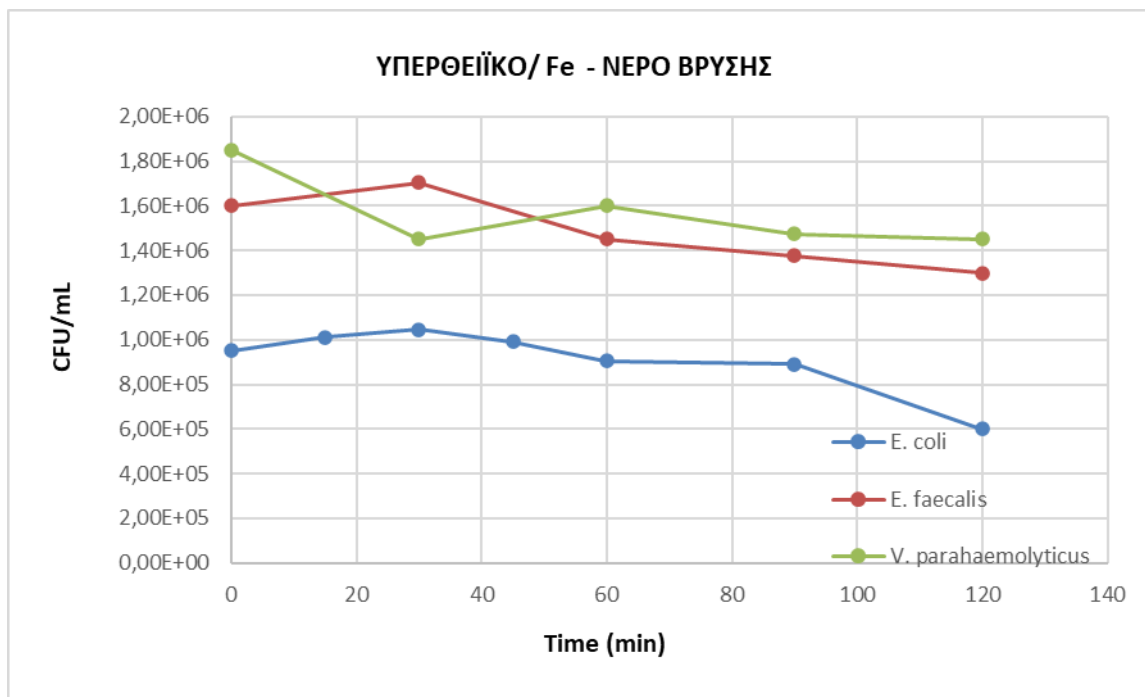
Το εμφιαλωμένο νερό ως υδατική μήτρα φαίνεται να δρα ιδιαίτερα αρνητικά στην αδρανοποίηση των βακτηρίων.



Γράφημα 14: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus* με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε νερό λίμνης.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα το νερό της λίμνης ως υδατική μήτρα δεν έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα, αφού η αδρανοποίηση των βακτηριακών στελεχών είναι μικρή έως μηδενική.

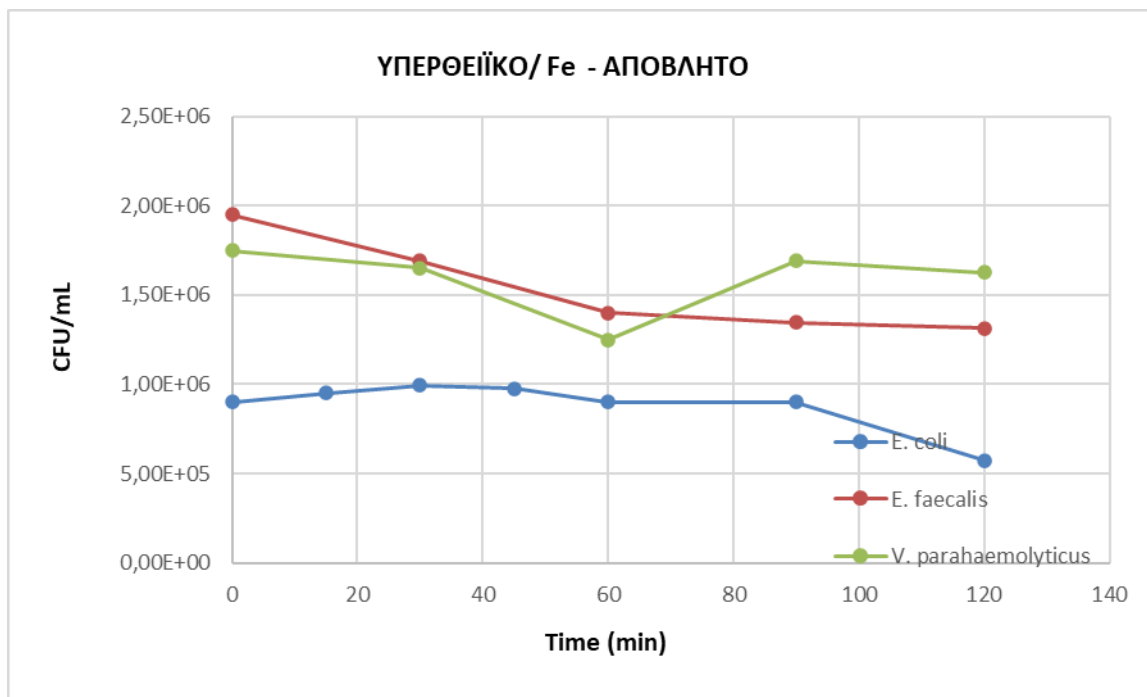
Η *E.coli* δίνει ξανά τα καλύτερα αποτελέσματα, παρουσιάζοντας μια αρχική πτώση στα πρώτα 15 min, σταθεροποιείται για τα επόμενα 75 min και ξαναπέφτει κατά 1 Log μέχρι και το πέρας του πειράματος. Ο *E.faecalis* έχει πολύ μικρή πτώση στα πρώτα 60 min από τα $1,80 \cdot 10^6$ CFU/mL στα $1,17 \cdot 10^6$ CFU/mL και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Στον *V.parahaemolyticus* δεν υπάρχει μείωση του βακτηριακού πληθυσμού με την πάροδο των δύο ωρών, παρουσιάζοντας μεγάλη ανθεκτικότητα.



Γράφημα 15: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus* με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε νερό βρύσης.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα, μπορούμε να εξαγάγουμε το συμπέρασμα ότι η τάξη μείωσης των βακτηριακών στελεχών είναι πολύ μικρή, δηλαδή 1 Log. Συγκεκριμένα, ο πληθυσμός της *E.coli* μένει σε γενικές γραμμές σταθερός για 90 min, όπου και πέφτει κατά 1 Log. Ο *E.faecalis* και ο *V.parahaemolyticus* παρουσιάζουν παρόμοια πορεία με μικρή τελική πτώση κατά περίπου 0,04 Log.

Εν κατακλείδι, το νερό της βρύσης ως υδατική μήτρα δεν δρα καταλυτικά για την μέθοδο του υπερθειικού νατρίου ενεργοποιημένο με σίδηρο, αλλά δυσχεραίνει την αδρανοποίηση των βακτηρίων.



Γράφημα 16: Αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών *E.coli*, *E.faecalis* και *V.parahaemolyticus* με δόση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ συγκέντρωσης 150mg/L ως προς S_2O_8 ενεργοποιημένο με FeSO_4 συγκέντρωσης 30mg/L ως προς σίδηρο σε μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο.

Χρησιμοποιώντας απόβλητο από την έξοδο δευτεροβάθμιας καθίζησης ως υδατική μήτρα δεν δρα ενισχυτικά στην αδρανοποίηση των βακτηρίων, όπως και φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα.

Ο πληθυσμός της *E.coli* μένει σταθερός για 90 min, όπου και πέφτει απότομα κατά 1 Log. Ο *E.faecalis* πέφτει λίγο αλλά σταδιακά από τα $1,95 \cdot 10^6$ CFU/mL στα $1,32 \cdot 10^6$ CFU/mL, ενώ ο *V.parahaemolyticus* παρουσιάζει ξανά την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα με μικρή τελική πτώση κατά περίπου 0,01 Log.

Συμπερασματικά, η υδατική μήτρα που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα είναι το απιονισμένο νερό, καθώς έχουμε την πλήρη αδρανοποίηση των βακτηριακών στελεχών. Στο εμφιαλωμένο νερό, στο νερό της λίμνης, στο νερό της βρύσης και στο απόβλητο παρατηρούνται παρεμφερή αποτελέσματα με μόνο την *E.coli* να έχει υπολογίσιμη -αλλά μικρή- πτώση. Ο *E.faecalis*, διαθέτοντας ένα παχύ κυτταρικό τοίχωμα, παρουσιάζεται ανθεκτικότερος της *E.coli*, ενώ ο *V.parahaemolyticus* φαίνεται να είναι ο ανθεκτικότερος με μικρή απόκλιση. Τα δύο τελευταία αυτά στελέχη έχουν σχεδόν μηδενική πτώση, πέραν του απιονισμένου νερού που πάλι αδρανοποιούνται σε μεγαλύτερο χρόνο σε σχέση με αυτόν της *E.coli*.

Οι Ferreira et al. ενεργοποιώντας το υπερθειικό με ηλιακό φως σε συνθετικό αστικό λύμα και ισοτονικό νερό επισημαίνουν πως η ταυτόχρονη θέρμανση της μήτρας επιδρά θετικά στην αδρανοποίηση των *E.coli* και *E.faecalis* ακόμα και σε πιλοτική δοκιμή μεγαλύτερης κλίμακας, αποτελώντας μια εναλλακτική μέθοδο απολύμανσης με χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των δύο αυτών δεικτών

κοπρανώδους μόλυνσης. Αντίστοιχα, οι Ozores et al. μελετώντας την ηλιακή φωτοκατάλυση παρατήρησαν πως το αντιδραστήριο Fenton αλλά και το υπερθειικό αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης για το βακτήριο *E.coli* έως και 2 φορές σε νερό της βρύσης και σε έως 8 φορές σε νερό από τη λίμνη της Γενεύης επιτυγχάνοντας πλήρη αδρανοποίηση. Επιπλέον, οι Garkusheva et al. αποδεικνύουν τη διττή καταστροφή τόσο των μικρορύπων όσο και των παθογόνων μικροοργανισμών στα πειράματά τους χάρη στη συμβολή της ηλιακής ακτινοβολίας σε σύστημα υπερθειικού και ιόντων σιδήρου.

Σύμφωνα με τους Wang et al. ακόμα και χωρίς καταλύτη η ενεργοποίηση του υπερθειικού με υπεριώδη ακτινοβολία προκαλεί την αδρανοποίηση διαφόρων παθογόνων βακτηρίων εντός 120 λεπτών, ενώ η θερμότητα και το όξινο pH συμβάλλουν περεταίρω στην αδρανοποίηση της *E.coli* από την εξωτερική μεμβράνη στα ενδοκυτταρικά συστατικά.

Αντίστοιχα, δρουν *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*, προσδίδοντας καθολικότητα εφαρμογής στη μέθοδο.

4.3. Κινητική σταθερά αδρανοποίησης

Στους παρακάτω συγκεντρωτικούς πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά οι μεταβλητές που καθορίζουν την κινητική της αντίδρασης στην απολύμανση στα πειράματα που προηγήθηκαν, ξεχωριστά για κάθε υδατική μήτρα, βακτηριακό στέλεχος και μέθοδο απολύμανσης.

Ειδικότερα, η απολύμανση ακολουθεί τον μηχανισμό χημικής αντίδρασης πρώτης τάξης, ενώ ο συντελεστής k αντιπροσωπεύει την Κινητική Σταθερά Αδρανοποίησης, η οποία εξαρτάται από το είδος της μεθόδου και των μικροοργανισμών, αλλά και τα χαρακτηριστικά της υδατικής μήτρας, ενώ εκφράζει την ταχύτητα της απολύμανσης. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η κινητική σταθερά, τόσο ταχύτερα πραγματοποιείται η αδρανοποίηση των βακτηρίων και επιτυγχάνεται η απολύμανση.

Επιπλέον, στους πίνακες αναγράφονται οι αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις των πειραμάτων, αλλά και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης R^2 , ο οποίος αντιπροσωπεύει το κατά πόσο οι μετρήσεις μας ανταποκρίνονται στη στατιστική παλινδρόμηση και η τιμή της πρέπει να προσεγγίζει τη μονάδα για τα βέλτιστα αποτελέσματα. Τέλος, παρουσιάζεται το ποσοστό θνησιμότητας επί τις εκατό, δηλαδή το ποσοστό αδρανοποίησης των βακτηριακών πληθυσμών για κάθε στέλεχος ξεχωριστά.

Σε πρώτο στάδιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου απολύμανσης με ακτινοβολία UVC ανά υδατική μήτρα στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε απιονισμένο νερό.

| ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ | | | |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | 1,75*10 ⁶ | 1,85*10 ⁶ | 2,10*10 ⁶ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | 0 | 0 | 0 |
| k (s⁻¹) | 0,62 | 0,48 | 0,70 |
| R² | 0,97 | 0,95 | 0,96 |
| Θνησιμότητα (%) | 100,00% | 100,00% | 100,00% |

Πίνακας 4: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε εμφιαλωμένο νερό.

| ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟ ΝΕΡΟ | | | |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | 1,00*10 ⁶ | 2,00*10 ⁶ | 2,10*10 ⁶ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | 0 | 0 | 0 |
| k (s⁻¹) | 0,42 | 0,61 | 0,70 |
| R² | 0,98 | 0,94 | 0,95 |
| Θνησιμότητα (%) | 100,00% | 100,00% | 100,00% |

Πίνακας 5: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε νερό λίμνης.

| ΝΕΡΟ ΛΙΜΝΗΣ | | | |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | 4,05*10 ⁶ | 1,35*10 ⁶ | 1,10*10 ⁶ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | 0 | 0 | 0 |
| k (s⁻¹) | 0,51 | 0,60 | 0,43 |
| R² | 0,98 | 0,94 | 0,95 |
| Θνησιμότητα (%) | 100,00% | 100,00% | 100,00% |

Πίνακας 6: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε νερό βρύσης.

| ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ | | | |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | 1,30*10 ⁶ | 1,00*10 ⁶ | 1,50*10 ⁶ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | 0 | 0 | 0 |
| k (s⁻¹) | 0,81 | 0,49 | 0,79 |
| R² | 0,95 | 0,97 | 0,93 |
| Θνησιμότητα (%) | 100,00% | 100,00% | 100,00% |

Πίνακας 7: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο UVC σε μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο.

| ΑΠΟΒΛΗΤΟ | | | |
|----------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | 3,15 *10 ⁶ | 1,45*10 ⁶ | 1,50*10 ⁶ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | 0 | 0 | 0 |
| k (s⁻¹) | 0,29 | 0,32 | 0,27 |
| R² | 0,96 | 0,80 | 0,87 |
| Θνησιμότητα (%) | 100,00% | 100,00% | 100,00% |

Αναλυτικότερα, στη μέθοδο UVC και οι 5 υδατικές μήτρες αντέδρασαν καλά σε συνδυασμό με βακτηριακά στελέχη. Η *E.coli* αδρανοποιήθηκε γρηγορότερα στο νερό της βρύσης και στο απιονισμένο, ενώ στα απόβλητα παρατηρήθηκε ο χαμηλότερος συντελεστής k. Ο *E. faecalis* απεναντίας παρουσίασε τον μεγαλύτερο συντελεστή k στο εμφιαλωμένο νερό και στο νερό της λίμνης, ενώ και πάλι το απόβλητο παίζει καταλυτικό ρόλο στην εξέλιξη της ταχύτητας, αφού χρειάζονται 30 s για να αδρανοποιηθεί πλήρως. Τέλος, ο *V.parahaemolyticus* θανατώνεται γρηγορότερα στο νερό της βρύσης και ακολουθεί το εμφιαλωμένο και το απιονισμένο νερό, με το απόβλητο να καθυστερεί ξανά τον χρόνο θανάτωσής του.

Έπειτα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου απολύμανσης με υπερθειικό νάτριο ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου ανά υδατική μήτρα στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 8: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο Na₂S₂O₈/ FeSO₄ σε απιονισμένο νερό.

| ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ | | | |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | 2,20*10 ⁵ | 2.30*10 ⁵ | 3,90*10 ⁵ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | 0 | 0 | 0 |
| k (min⁻¹) | 0,23 | 0,22 | 0,23 |
| R² | 0,96 | 0,98 | 0,98 |
| Θνησιμότητα (%) | 100,00% | 100,00% | 100,00% |

Πίνακας 9: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ σε εμφιαλωμένο νερό.

| ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟ ΝΕΡΟ | | | |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | $1,00 \cdot 10^6$ | $1,90 \cdot 10^6$ | $1,55 \cdot 10^6$ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | $5,90 \cdot 10^5$ | $1,23 \cdot 10^6$ | $1,44 \cdot 10^6$ |
| k (min⁻¹) | 0,0028 | 0,0045 | 0,0009 |
| R² | 0,76 | 0,93 | 0,93 |
| Θνησιμότητα (%) | 41,00% | 35,53% | 7,42% |

Πίνακας 10: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ σε νερό λίμνης.

| ΝΕΡΟ ΛΙΜΝΗΣ | | | |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | $1,40 \cdot 10^6$ | $1,80 \cdot 10^6$ | $1,65 \cdot 10^6$ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | $5,70 \cdot 10^5$ | $1,21 \cdot 10^6$ | $1,40 \cdot 10^6$ |
| k (min⁻¹) | 0,0073 | 0,0042 | 0,0008 |
| R² | 0,93 | 0,92 | 0,65 |
| Θνησιμότητα (%) | 59,29% | 33,06% | 15,15% |

Πίνακας 11: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ σε νερό βρύσης.

| ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ | | | |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | $9,50 \cdot 10^5$ | $1,60 \cdot 10^6$ | $1,85 \cdot 10^6$ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | $6,00 \cdot 10^5$ | $1,30 \cdot 10^6$ | $1,45 \cdot 10^6$ |
| k (min⁻¹) | 0,0032 | 0,0016 | 0,0024 |
| R² | 0,83 | 0,84 | 0,84 |
| Θνησιμότητα (%) | 36,84% | 18,75% | 21,62% |

Πίνακας 12: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης βακτηριακών στελεχών στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ σε μερικώς επεξεργασμένο απόβλητο.

| ΑΠΟΒΛΗΤΟ | | | |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| | <i>E. coli</i> | <i>E. faecalis</i> | <i>V. parahaemolyticus</i> |
| C_{αρχ} (CFUs/mL) | $9,00 \cdot 10^5$ | $1,95 \cdot 10^6$ | $1,75 \cdot 10^6$ |
| C_{τελ} (CFUs/mL) | $5,75 \cdot 10^5$ | $1,32 \cdot 10^6$ | $1,63 \cdot 10^6$ |
| k (min⁻¹) | 0,0028 | 0,0039 | 0,0033 |
| R² | 0,71 | 0,96 | 0,62 |
| Θνησιμότητα (%) | 36,11% | 32,56% | 7,14% |

Παρατηρώντας τους παραπάνω πίνακες φαίνεται η συσχέτιση της θνησιμότητας με τον συντελεστή k και οι διακυμάνσεις του ανάλογα με τη μείωση του πληθυσμού του εκάστοτε βακτηριακού στελέχους.

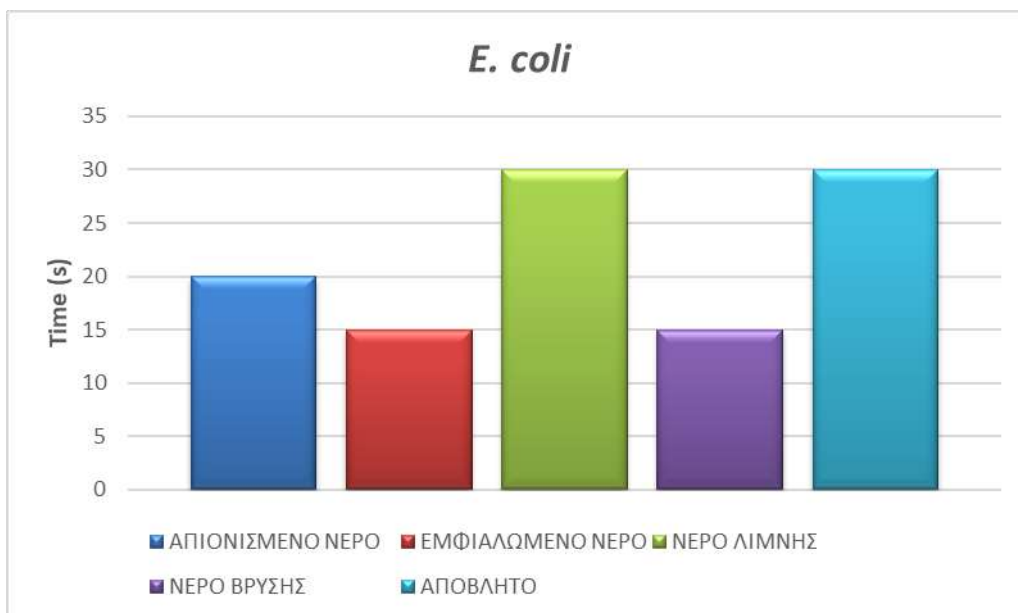
Όσον αφορά τη μέθοδο απολύμανσης με υπερθειικό νάτριο ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου τα ποσοστά θανάτωσης και οι συντελεστές k είναι εμφανώς μικρότεροι, με εμφανή εξαίρεση τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε απιονισμένο νερό χωρίς όμως να αγγίζουν τους συντελεστές της ακτινοβολίας UVC. Στο απιονισμένο νερό, λοιπόν, θανατώνονται πλήρως και τρεις βακτηριακοί πληθυσμοί, με την *E.coli* να χρειάζεται 45 min και οι άλλοι δύο 60 min. Γενικά, η *E.coli* παρουσιάζει τα μεγαλύτερα ποσοστά θνησιμότητας σε όλες τις υδατικές μήτρες, με το απόβλητο να έχει το μικρότερο ποσοστό αδρανοποίησης, αλλά και συντελεστή k. Ο *E.faecalis* πέραν του απιονισμένου νερού δεν παρουσιάζει διακυμάνσεις με το νερό της βρύσης να δίνει τα χαμηλότερα αποτελέσματα. Ο *V.parahaemolyticus* φαίνεται πως έχει τα μικρότερα ποσοστά αδρανοποίησης, αφού ο πληθυσμός του μειώνεται αισθητά μόνο στο απιονισμένο νερό, ενώ στο εμφιαλωμένο νερό και στο απόβλητο τα ποσοστά είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Αξίζει να αναφερθεί πως σε αυτή τη μέθοδο οι συντελεστές δεν συμβαδίζουν απόλυτα με τα ποσοστά θνησιμότητας κατά σειρά επίδρασης των υδατικών μητρών, καθώς όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα οι βακτηριακοί πληθυσμοί μειώνονται αρχικά σε διαφορετικούς ρυθμούς αλλά στη συνέχεια σταθεροποιούνται για μεγάλα χρονικά διαστήματα έως το τέλος των πειραμάτων.

Συγκρίνοντας τις 2 μεθόδους απολύμανσης πιο αποτελεσματική κρίνεται αυτή της ακτινοβολίας UVC, καθώς παρατηρείται 100% αδρανοποίηση και των τριών βακτηριακών στελεχών, αλλά και πολύ μεγαλύτεροι συντελεστές αδρανοποίησης. Αυτό βέβαια παρατηρείται εύκολα και από τους χρόνους αδρανοποίησης, αφού στην απολύμανση UVC τα βακτήρια θανατώνονται σε λιγότερο από ένα λεπτό, ενώ στη μέθοδο με το υπερθειικό νάτριο μετά το πέρασ 2 ωρών η θνησιμότητα είναι κάτω το 60% για όλες τις υδατικές μήτρες πριν του απιονισμένου νερού.

4.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

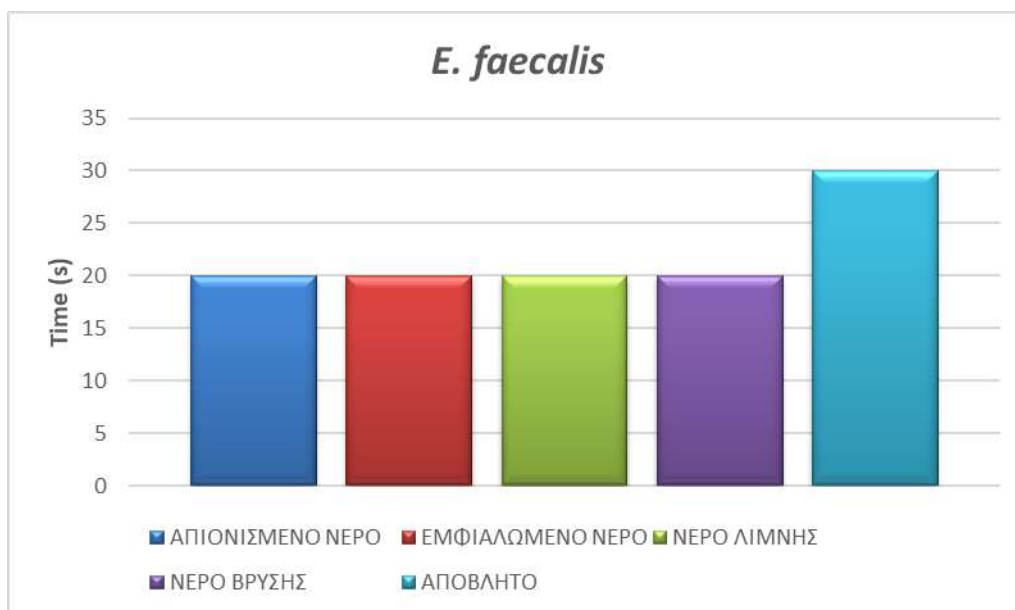
Στα παρακάτω διαγράμματα αποτυπώνεται συνοπτικά η επίδραση των υδατικών μητρών σε κάθε βακτηριακό στέλεχος και μέθοδο με βάση το ποσοστό θνησιμότητας, αλλά και το χρόνο πλήρους αδρανοποίησής τους, προκειμένου την εκτενή παρατήρησή τους.

Αρχικά, παρουσιάζεται η μέθοδος απολύμανσης με ακτινοβολία UVC ανά βακτηριακό στέλεχος με βάση τον χρόνο αδρανοποίησης των βακτηριακών πληθυσμών, αφού το ποσοστό θνησιμότητας σε όλα τα βακτήρια και σε όλες τις υδατικές μήτρε ήταν 100% στο τέλος των πειραμάτων.



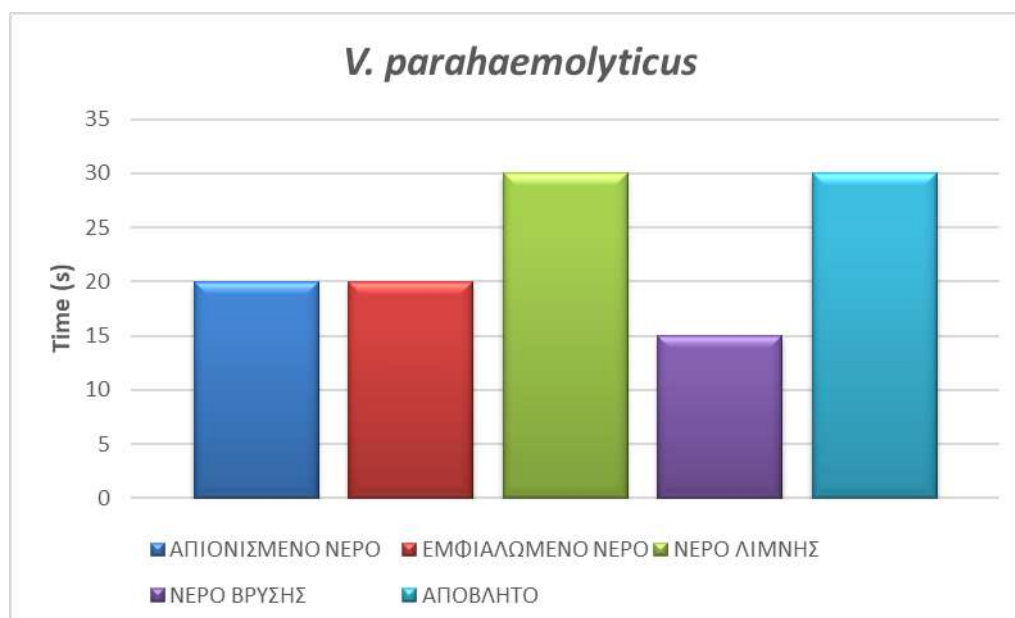
Γράφημα 17: Απεικόνιση χρόνων αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους *E.coli* σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης με ακτινοβολία UVC.

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω ραβδόγραμμα το μεγαλύτερο χρόνο προς πλήρη αδρανοποίηση χρειάστηκαν το απόβλητο και το νερό της λίμνης. Λογικό, αφού περιέχουν τη μεγαλύτερη ποσότητα σε στερεά. Ακολουθεί το απιονισμένο νερό, ενώ το χαμηλότερο χρόνο χρειάζεται το νερό βρύσης, το οποίο πιθανόν να περιέχει υπολείμματα χλωρίου από το τοπικό σύστημα ύδρευσης.



Γράφημα 18: Απεικόνιση χρόνων αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους *E. faecalis* σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης με ακτινοβολία UVC.

Ο *E. faecalis* παρουσιάζει τον ίδιο χρόνο αδρανοποίησης για τις τέσσερις πρώτες υδατικές μήτρες, ενώ στο απόβλητο χρειάζονται ακόμα 10 s για να επέλθει ο μηδενισμός στο βακτηριακό πληθυσμό.

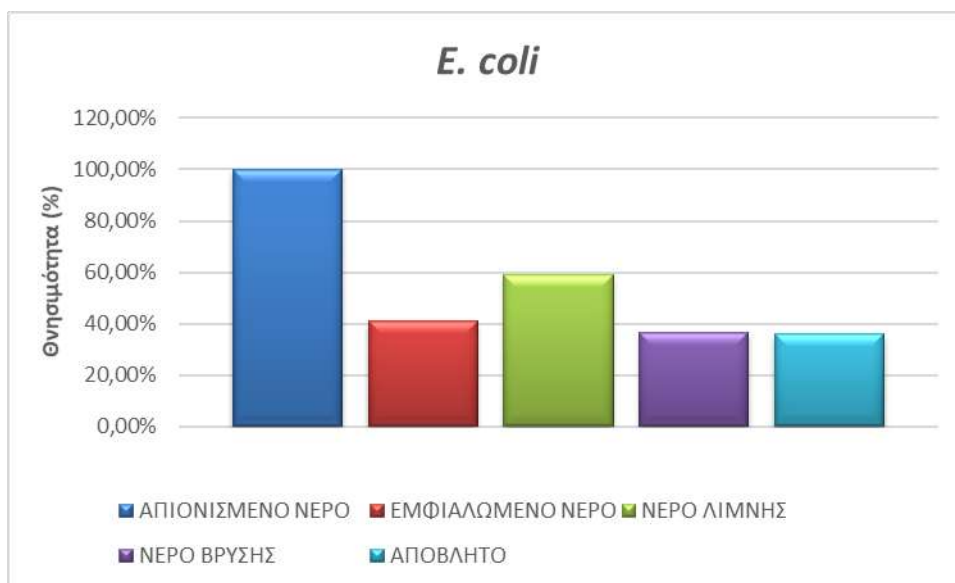


Γράφημα 19: Απεικόνιση χρόνων αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους *V. parahaemolyticus* σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης με ακτινοβολία UVC.

Στον *V.parahaemolyticus* παρουσιάζεται υψηλότερη ανθεκτικότητα στο νερό της λίμνης και στο απόβλητο, τα οποία αποτελούν και τις πιο θολές υδατικές μήτρες. Το νερό της βρύσης απεναντίας αδρανοποιείται σε μόλις 15 s, πιθανόν λόγω του υπολειμματικού χλωρίου από το τοπικό δίκτυο ύδρευσης.

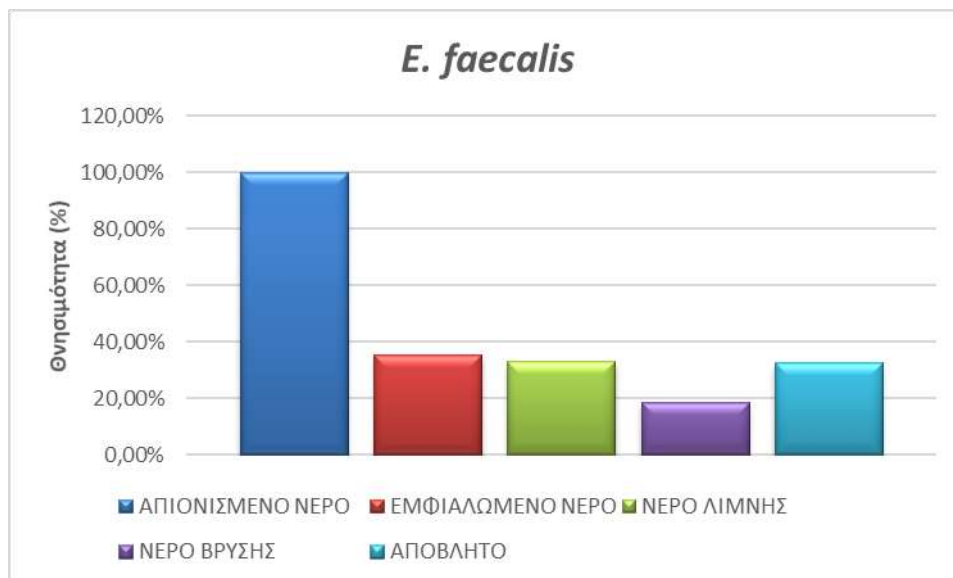
Σε γενικές γραμμές η μέθοδος της ακτινοβολίας UVC είναι άμεση και αποδοτική για όλες τις υδατικές μήτρες. Παρόλα αυτά, επιλέγοντας ως υδατική μήτρα το απόβλητο και το νερό της λίμνης απαιτείται σχεδόν ο διπλάσιος χρόνος προς τον πλήρη αφανισμό των αποικιών των βακτηρίων.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η μέθοδος απολύμανσης με υπερθειικό νάτριο ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου ανά βακτηριακό στέλεχος με βάση τα ποσοστά αδρανοποίησης των βακτηριακών πληθυσμών.



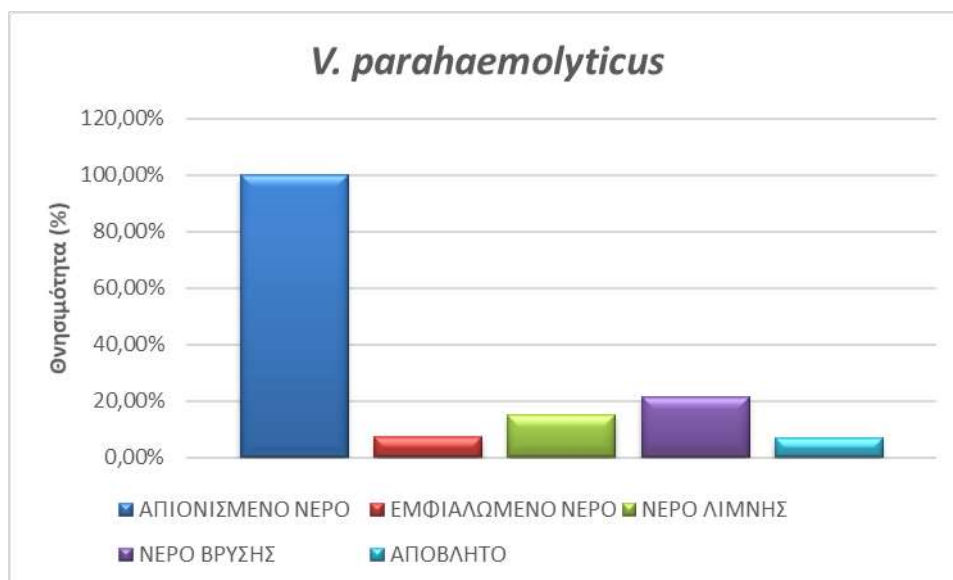
Γράφημα 20: Απεικόνιση ποσοστών αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους *E.coli* σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως το απιονισμένο νερό είναι το πιο αποτελεσματικό στη μέθοδο. Η αμέσως επόμενη υδατική μήτρα που παρουσιάζει ποσοστό θανάτωσης της τάξεως του 60% είναι το νερό της λίμνης, το οποίο πιθανόν να περιέχει κάποιο συστατικό που να επιδρά καταλυτικά στην αντίδραση, καθώς οι υπόλοιπες μήτρες έχουν ιδιαίτερα χαμηλά ποσοστά θνησιμότητας.



Γράφημα 21: Απεικόνιση ποσοστών αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους *E. faecalis* σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$.

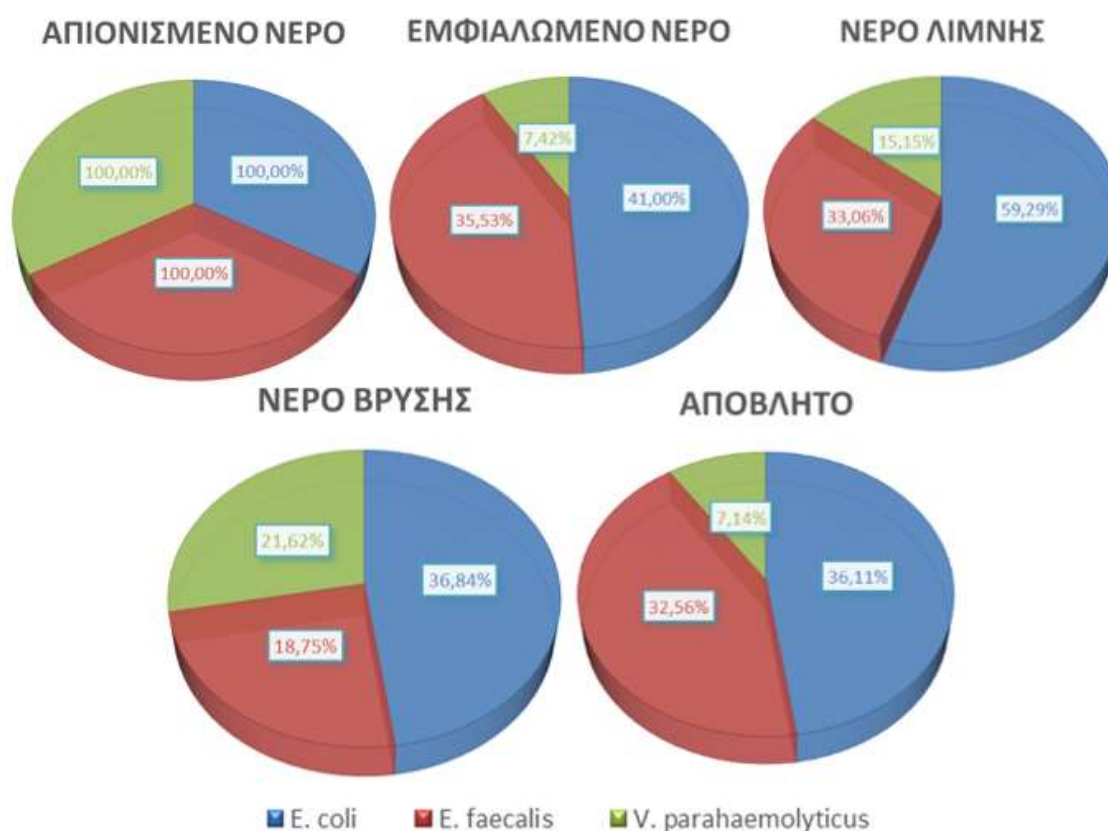
Για ακόμη μία φορά χρησιμοποιώντας ως υδατική μήτρα το απιονισμένο νερό επέρχεται πλήρης καταστροφή του βακτηριακού πληθυσμού του *E. faecalis*, ενώ στις υπόλοιπες τα ποσοστά είναι ακόμα χαμηλότερα από αυτά της *E. coli*.



Γράφημα 22: Απεικόνιση ποσοστών αδρανοποίησης βακτηριακού στελέχους *V. parahaemolyticus* σε υδατικές μήτρες με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$.

Ο *V.parahaemolyticus* φαίνεται να έχει τα μικρότερα ποσοστά θνησιμότητας σε σχέση με τα προηγούμενα δύο βακτήρια, ενώ μόνο το απιονισμένο νερό φέρνει τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Συγκεντρωτικά, το πιο ανθεκτικό στη μέθοδο παρουσιάζεται το *V.parahaemolyticus*, όπως φαίνεται και στο γράφημα 23, ενώ η *E.coli* ανταποκρίνεται καλύτερα με τα μεγαλύτερα ποσοστά αδρανοποίησης. Όσον αφορά τις υδατικές μήτρες το απιονισμένο νερό δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Πιθανόν άλλα συστατικά των υπολοίπων υδατικών μητρών χημικά ή βιολογικά, μπορεί να δρουν ανασταλτικά της μεθόδου ή να λειτουργούν ως τροφή για τους μικροοργανισμούς και να συνεισφέρουν στον πολλαπλασιασμό τους εξισώνοντας το ρυθμό θανάτωσής τους.



Γράφημα 23: Αναπαράσταση ποσοστών θανάτωσης βακτηριακών στελεχών ανά υδατική μήτρα στη μέθοδο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$.

4.5.Συσχέτιση αδρανοποίησης με χημικούς παράγοντες

Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Pearson για τη μέθοδο του υπερθειικού ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου, καθώς παρατηρούνταν διαφοροποιήσεις στα ποσοστά αδρανοποίησης των βακτηρίων, με κάθε παράμετρο του πίνακα 2 ξεχωριστά, με σκοπό την ύπαρξη ή μη συσχέτισης των παραμέτρων στα ποσοστά θανάτωσης και ως επακόλουθο την επιρροή της υδατικής μήτρας σε αυτά.

Πίνακας 13: Συντελεστές συσχέτισης Pearson ανά ζεύγη υδατικής μήτρας / βακτηριακού στελεχούς.

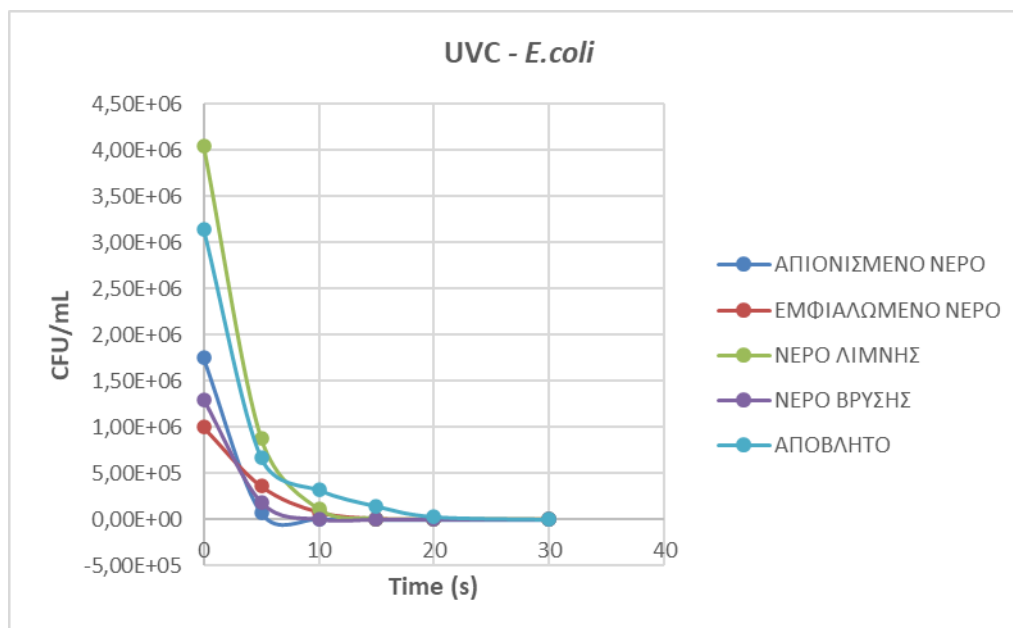
| ΒΑΚΤΗΡΙΟ | pH | ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | ΘΟΛΕΡΟΤΗΤΑ (NTU) | TP ($\mu\text{g}/\text{L}$) | ΝΙΤΡΙΚΑ (mg/L) |
|---------------------------|-------|--|---------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| <i>E.coli</i> | -0,84 | -0,36 | -0,12 | -0,42 | -0,62 |
| <i>E.faecalis</i> | -0,92 | 0,33 | -0,34 | -0,27 | -0,41 |
| <i>V.parahaemolyticus</i> | -0,97 | -0,61 | -0,40 | -0,41 | -0,66 |

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω πίνακες, μόνο το pH έχει μια ισχυρή αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά αδρανοποίησης των τριών βακτηριακών στελεχών, με το *V.parahaemolyticus* να προσεγγίζει κατά πολύ την τέλεια αρνητική συσχέτιση. Οι Vallés et al. αναφέρουν πως η κινητική της αντίδρασης σε φωτοκατάλυση Fenton επηρεάζεται άμεσα από το pH της υδατικής μήτρας, καθώς λόγω των χλωριούχων είναι ταχύτερη σε όξινο μέσο με βέλτιστα αποτελέσματα σε pH=3,5.

Αντίθετα, ο ολικός φωσφόρος και η θολερότητα, φαίνεται να μη προσεγγίζουν μια καλή συσχέτιση, γεγονός που τονίζει πως η συσχέτιση δεν ακολουθεί πάντα τη λογική της αιτίας – αποτελέσματος. Σύμφωνα με τους Pichel et al. η απόδοση της απολύμανσης με ακτινοβολία UVC επηρεάζεται άμεσα από τη θολερότητα, αλλά και τη φυσική οργανική ύλη NOM. Συγκεκριμένα τόσο στο εργαστήριο όσο και στο πεδίο (Κολομβία) ο ρυθμός αδρανοποίησης των *E.coli* και MS2 μειώθηκε σημαντικά χωρίς απαραίτητα να ακολουθεί αναλογική συσχέτιση της θολερότητας με την μείωση της αποτελεσματικότητας της UVC, γεγονός που φανερώνει τη σημασία της υδατικής μήτρας σε σχέση με την οργανική ύλη και κατ' επέκταση την απόδοση της απολυμαντικής μεθόδου.

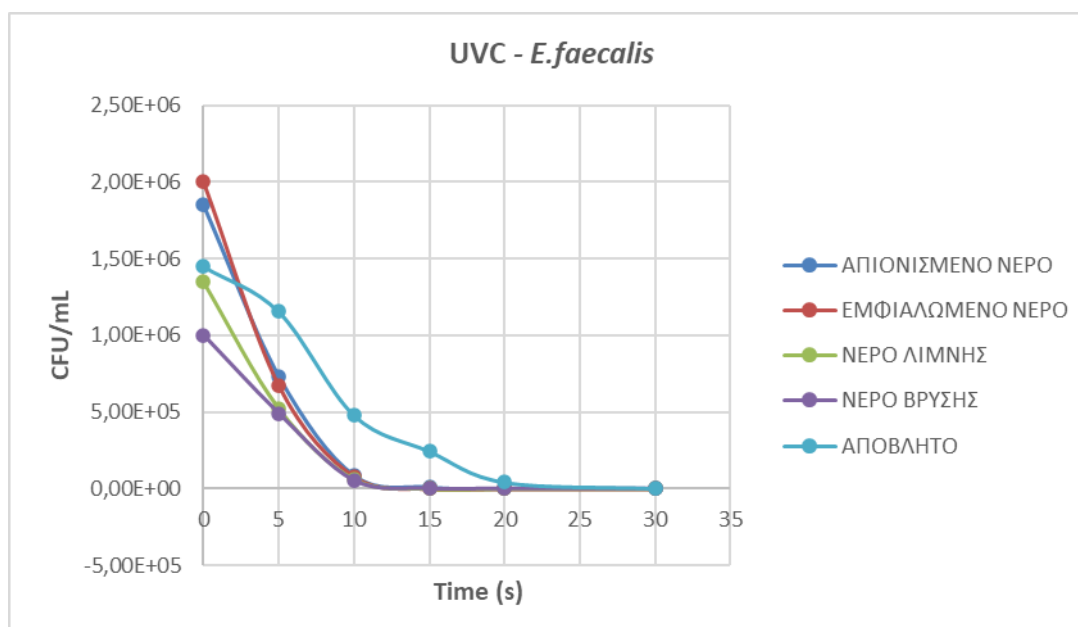
Αυτό φαίνεται και στις συσχετίσεις των νιτρικών, οι οποίες δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρές και επηρεάζονται και από το εκάστοτε είδος του βακτηριακού στελεχούς. Σύμφωνα με τους Guerra-Rodriguez et.al. η παρουσία νιτρικών αποτελεί αντένδειξη στην απολύμανση χρησιμοποιώντας σύστημα UVA/ H_2O_2 .

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται εμφανέστερα η επίδραση της υδατικής μήτρας, αλλά και των χημικών στοιχείων αυτής, κατά την αδρανοποίηση των βακτηρίων τόσο στη μέθοδο της ακτινοβολίας με UVC, όσο και τη μέθοδο του υπερθειικού ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου.



Γράφημα 24: Αδρανοποίηση *E.coli* με ακτινοβολία UVC στις πέντε υδατικές μήτρες.

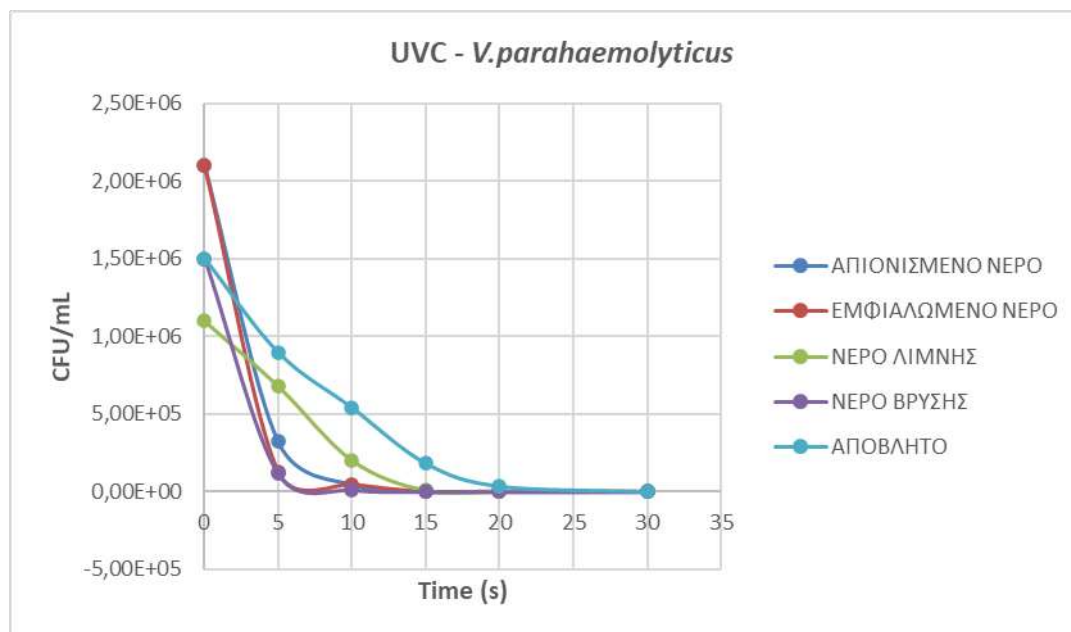
Στη μέθοδο της ακτινοβολίας με UVC αν και επέρχεται σχεδόν ακαριαίος θάνατος στους βακτηριακούς πληθυσμούς, φαίνεται πως ακόμα και τα δευτερόλεπτα κάνουν τη διαφορά με το νερό της λίμνης και το απόβλητο να απαιτούν τη μεγαλύτερη χρονική διάρκεια ακτινοβολήσης.



Γράφημα 25: Αδρανοποίηση *E.faecalis* με ακτινοβολία UVC στις πέντε υδατικές μήτρες.

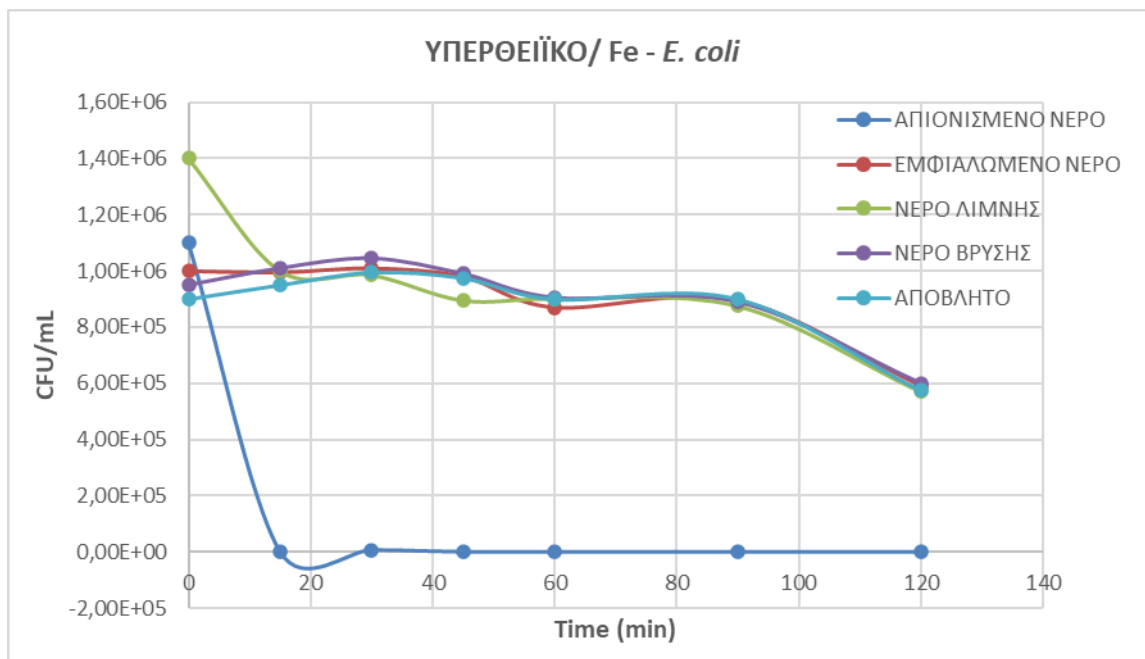
Όσο περιέχονται περισσότερα στοιχεία στη σύσταση της μήτρας αυξάνεται η θολερότητα του δείγματος και η πλήρης αδρανοποίηση των βακτηρίων γίνεται σε

μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αξίζει να αναφερθεί πως με γυμνό μάτι το νερό της λίμνης ήταν πιο θολό και έντονα χρωματισμένο σε σχέση με τα υπόλοιπα, αν και το απόβλητο έδωσε τα χαμηλότερα αποτελέσματα. Έτσι, επισημαίνεται για ακόμη μία φορά η αναγκαιότητα μελέτης περισσότερων παραγόντων για όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστα συμπεράσματα.



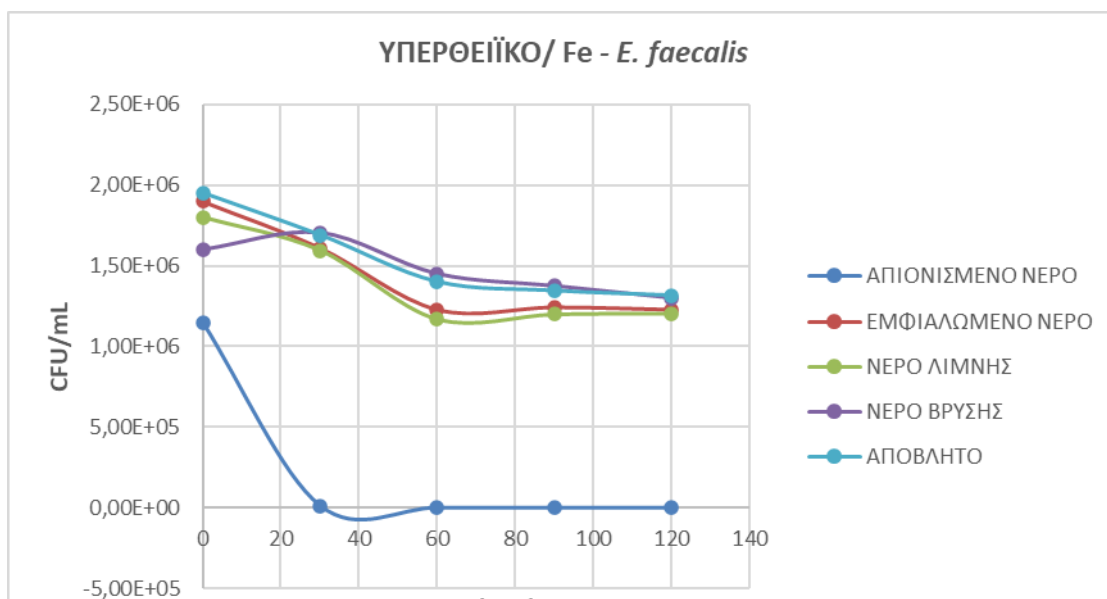
Γράφημα 26: Αδρανοποίηση *V. parahaemolyticus* με ακτινοβολία UVC στις πέντε υδατικές μήτρες.

Παρόλα αυτά αποδεικνύεται πως η μέθοδος της ακτινοβολίας UVC, ανεξαρτήτως πολυπλοκότητας σύστασης, είναι εξαιρετικά αποδοτική σε όλες τις υδατικές μήτρες και βακτήρια. Οι Chatzisyμεon et.al. τονίζουν την αποδοτικότητα της ακτινοβολίας UVC, η οποία οφείλεται για την πλήρη αδρανοποίηση των βακτηριακών πληθυσμών της *E.coli* τόσο σε συνθετικό απόβλητο όσο και σε απόβλητο από δευτεροβάθμια καθίζηση, ακόμα και χρησιμοποιώντας μικρότερη δόση ακτινοβολίας από αυτή της παρούσας εργασίας.



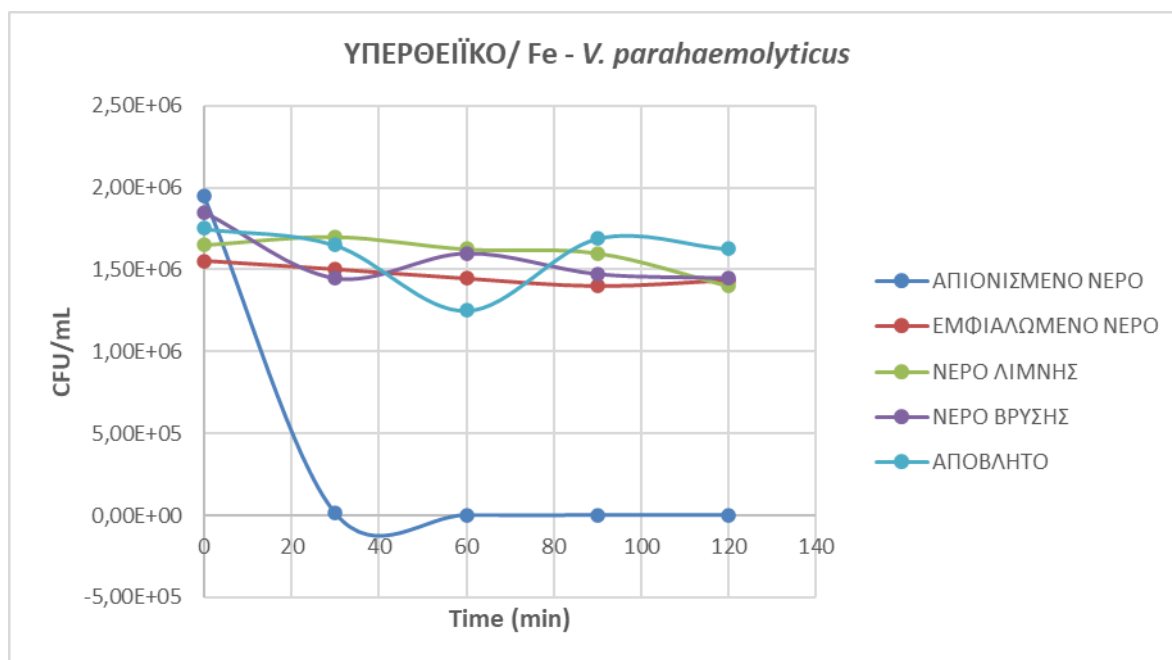
Γράφημα 27: Αδρανοποίηση *E.coli* με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ στις πέντε υδατικές μήτρες.

Στη μέθοδο απολύμανσης που χρησιμοποιήθηκε υπερθειικό ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου στο «καθαρότερο» απιονισμένο νερό τα βακτήρια αδρανοποιήθηκαν πλήρως σε σημαντικά μικρότερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες υδατικές μήτρες. Ο Sharma αναφέρει πως ο Fe(IV) δεν αφήνει παραπροϊόντα χλωρίωσης, σκοτώνοντας παράλληλα μικροοργανισμούς που δημιουργούν σπόρια και θειώδη κλοστρίδια, τα οποία είναι ανθεκτικά στην χλωρίωση.



Γράφημα 28: Αδρανοποίηση *E.faecalis* με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ στις πέντε υδατικές μήτρες.

Το εμφιαλωμένο νερό, το νερό της βρύσης και της λίμνης και το απόβλητο φαίνεται πως ακολουθούν παρόμοια πορεία αδρανοποίησης κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων χωρίς να θανατώνονται πλήρως οι βακτηριακοί πληθυσμοί, γεγονός που αφενός υποδηλώνει την ανάγκη χρονικής επέκτασης του πειράματος και αφετέρου την ύπαρξη παραπάνω από ενός ανασταλτικού συνδυασμού των χημικών στοιχείων των υδατικών μητρών στην απολύμανση.



Γράφημα 29: Αδρανοποίηση *V. parahaemolyticus* με τη χρήση της μεθόδου απολύμανσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$ στις πέντε υδατικές μήτρες.

Συνοψίζοντας, φαίνεται πως η σύσταση της υδατικής μήτρας παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην απόδοση της απολύμανσης. Οι Guerra-Rodriguez et.al. μελετώντας την αδρανοποίηση του *Enterococcus* sp. χρησιμοποιώντας υπεροξυμονοθειικό (PMS) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ενεργοποιημένα με ακτινοβολία UVA επισημαίνουν την επίδραση της υδατικής μήτρας. Συγκεκριμένα, σε απιονισμένο νερό η υδροξυλιωμένη ρίζα είναι κυρίως υπεύθυνη για την αδρανοποίηση των βακτηρίων, στο θαλασσινό νερό τα ανόργανα ιόντα

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας απαιτεί την πλήρη και αποτελεσματική επεξεργασία των υδάτων, με απόρροια την εξερεύνηση και την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνικών απολύμανσης. Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία μελέτησε την αδρανοποίηση τριών βακτηριακών στελεχών, τόσο στην ευρέως διαδεδομένη μέθοδο της απολύμανσης με ακτινοβολία UVC, όσο και σε αυτή της ενεργοποίησης του υπερθειικού με ιόντα σιδήρου που αποτελεί ΠΟΜΑ, σε διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα. Συγκεκριμένα, έγινε έλεγχος της επιρροής πέντε διαφορετικών υδατικών μητρών (απιονισμένο νερό, νερό βρύσης, εμφιαλωμένο νερό, νερό λίμνης και λύμα εξόδου δευτεροβάθμιας καθίζησης) στις παραπάνω μεθόδους στα δύο αρνητικά κατά Gram *V.parahaemolyticus* και *E.coli* και στο θετικά κατά Gram *E.faecalis*. Παρακάτω παρουσιάζονται τα κύρια συμπεράσματα που εξάγονται από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4:

- Η αδρανοποίηση των βακτηρίων με ακτινοβολία UVC κρίνεται ιδιαίτερα αποδοτική και στις πέντε υδατικές μήτρες, αφού εντός 30 s η συγκέντρωση και των τριών βακτηρίων μειώνεται κατά 6 Logs, δηλαδή υφίσταται πλήρης αδρανοποίηση των βακτηριακών στελεχών.
- Η επίδραση της μήτρας στην μέθοδο της UVC έγκειται κυρίως στο χρόνο αδρανοποίησης των βακτηρίων, με το νερό της βρύσης, το εμφιαλωμένο και το απιονισμένο νερό να δίνουν σταθερά χαμηλότερους χρόνους, ενώ το νερό της λίμνης και το απόβλητο να χρειάζονται μέχρι και διπλάσιους χρόνους προς την πλήρη θανάτωση των βακτηριακών πληθυσμών, λόγω της συγκέντρωσης των στερεών που περιέχουν.
- Όσον αφορά τη μέθοδο απολύμανσης με υπερθειικό νάτριο ενεργοποιημένο με ιόντα σιδήρου τα ποσοστά θανάτωσης και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι εμφανώς μικρότερα, με εξαίρεση τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε απιονισμένο νερό, όπου και επέρχεται η πλήρης αδρανοποίηση και των τριών βακτηρίων στα 60 min. Αξίζει να αναφερθεί πως σε αυτή τη μέθοδο οι συντελεστές k δεν συμβαδίζουν απόλυτα με τα ποσοστά θνησιμότητας κατά σειρά επίδρασης των υδατικών μητρών, καθώς οι βακτηριακοί πληθυσμοί μειώνονται αρχικά σε διαφορετικούς ρυθμούς αλλά στη συνέχεια σταθεροποιούνται για μεγάλα χρονικά διαστήματα έως το τέλος των πειραμάτων.
- Στο μερικώς επεξεργασμένο λύμα φαίνεται πως δεν αδρανοποιούνται αποτελεσματικά τα βακτήρια, ενώ το απιονισμένο νερό παρέχει τις κατάλληλες συνθήκες προς την πλήρη θανάτωση των πληθυσμών και στις δύο μεθόδους.
- Γενικά, η *E.coli* παρουσιάζει τα μεγαλύτερα ποσοστά θνησιμότητας, ως αρνητικό κατά Gram βακτήριο, σε όλες τις υδατικές μήτρες. Αντίθετα, ο *E.faecalis* διαθέτοντας ένα παχύ κυτταρικό τοίχωμα, παρουσιάζεται ανθεκτικότερος της *E.coli*, ενώ ο *V.parahaemolyticus* φαίνεται να είναι ο ανθεκτικότερος με μικρή απόκλιση.

6. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- Έλεγχος διαφορετικών συγκεντρώσεων του υπερθειικού νατρίου, των ιόντων σιδήρου, αλλά και συνδυασμός αυτών.
- Περεταίρω μελέτη του μηχανισμού δράσης των μεθόδων απολύμανσης.
- Αδρανοποίηση των βακτηρίων με χρήση διαφορετικών μεθόδων απολύμανσης, όπως η οζόνωση και οι υπόλοιπες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (π.χ. φωτοκατάλυση).
- Διερεύνηση αδρανοποίησης περαιτέρω μικροοργανισμών-δεικτών που υπάρχουν στα ύδατα όπως *Citrobacter*, *Klebsiella*, αλλά και ιών και σπορίων.
- Ενεργοποίηση υπερθειικού άλατος με άλλες μεθόδους (π.χ. ακτινοβολία UV, θερμοκρασία, συνδυασμός αυτών).
- Διενέργεια πειραμάτων και σε άλλες υδατικές μήτρες (π.χ. συνθετικό υγρό απόβλητο, θαλασσινό νερό, νερό ποταμού).
- Εκτενής μελέτη διαφόρων παραμέτρων επιρροής των υδατικών μητρών, όπως βιοφίλμ και άλατα.

7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Committee, N. R. C. (US) S. D. W. (1980). *The Disinfection of Drinking Water*. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK234590/>

Correction to: Evaluation of in-duct UV-C lamp array on air disinfection: A numerical analysis (Science and Technology for the Built Environment, (2020), 10.1080/23744731.2020.1776549). (2020). In *Science and Technology for the Built Environment* (Vol. 27, Issue 1, p. I). Bellwether Publishing, Ltd. <https://doi.org/10.1080/23744731.2020.1828757>

Linden, K. G., & Mohseni, M. (2014). Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. In *Comprehensive Water Quality and Purification* (Vol. 2, pp. 148–172). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00031-1>

US Food and Drugs Administration. (n.d.). *Ultraviolet (UV) Radiation | FDA*. Retrieved May 31, 2021, from <https://www.fda.gov/radiation-emitting-products/tanning/ultraviolet-uv-radiation#3>

Committee, N. R. C. (US) S. D. W. (1980). *The Disinfection of Drinking Water*. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK234590/>

Correction to: Evaluation of in-duct UV-C lamp array on air disinfection: A numerical analysis (Science and Technology for the Built Environment, (2020), 10.1080/23744731.2020.1776549). (2020). In *Science and Technology for the Built Environment* (Vol. 27, Issue 1, p. I). Bellwether Publishing, Ltd. <https://doi.org/10.1080/23744731.2020.1828757>

Linden, K. G., & Mohseni, M. (2014). Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. In *Comprehensive Water Quality and Purification* (Vol. 2, pp. 148–172). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00031-1>

Qia H., Huangb Q., Hung Y., (2019), Efficacy of activated persulfate in pathogen inactivation: A further exploration, *Food Research International*, 120, 425-431

Qia H., Huangb Q., Hung Y., (2018), Efficacy of activated persulfate in inactivating *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes*, *International Journal of Food Microbiology*, 284, pp. 40–47

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., 2009, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147: 1–59.

R.L. Droste, R.L. Gehr, Theory and practice of water and wastewater treatment, n.d. https://books.google.gr/books?hl=en&lr=&id=gmV-DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR21&dq=Droste,+R.L.,+1997.+Theory+and+Practice+of+Water+and+Wastewater+Treatment.+Chapter+13,+Wiley,+NY.&ots=-6v-AehaS8&sig=c4XPKyw4nTz1PpB4VtwO-uQANHg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed May 8, 2021).

Symons, J.M., J.K. Carswell, R.M. Clark, P. Dorsey, E.E. Geldreich, W.P. Heffernam, J.C. Hoff, O.T. Love, L.J. McCabe, and A.A. Stevens. 1977. Ozone, Chlorine Dioxide, and Chloramines as Alternatives to Chlorine for Disinfection of Drinking Water: State of the Art. Water Supply Research Division, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. 84 pp.

Metcalf & Eddy, 2007, Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, Αθήνα, Εκδόσεις Τζιόλα.

Wang W., Wang H., Li G., An T., Zhao H., Wong P.K., June 2019, Catalyst-free activation of persulfate by visible light for water disinfection: Efficiency and mechanisms, *Water Research* Volume 157, Pages 106 – 118 (doi: 10.1016/j.watres.2019.03.071).

Augsburger N., Zaouri N., Cheng H., Hong P.-Y., July 2021, The use of UV/H₂O₂ to facilitate removal of emerging contaminants in anaerobic membrane bioreactor effluents, *Environmental Research* Vol.198 Article 110479 (doi: 10.1016/j.envres.2020.110479).

Garkusheva N.M., Popova S.A., Matafonova G.G., Water Treatment and Disinfection by Natural Solar Radiation in the Ferrous-Persulfate System, March 2019, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* Volume 272, Issue 3 (doi: 10.1088/1755-1315/272/3/032095).

Ozores Diez P., Giannakis S, Rodríguez-Chueca J., Wang D., Quilty B., Devery R., McGuigan K., Pulgarin C., November 2020, Enhancing solar disinfection (SODIS) with the photo-Fenton or the Fe²⁺/peroxymonosulfate-activation process in large-scale plastic bottles leads to toxicologically safe drinking water, *Water Research* Volume 186 Article 116387 (doi: 10.1016/j.watres.2020.116387).

Ferreira L.C., Castro-Alfárez M., Nahim-Granados S., Polo-López M.I., Lucas M.S., Li Puma G., Fernández-Ibáñez P., February 2020, Inactivation of water pathogens with solar photo-activated persulfate oxidation, *Chemical Engineering Journal* Volume 3811 Article 12227510 (doi: 10.1016/j.cej.2019.122275).

Javier Moreno-Andrés, Rubén Rios Quintero, Asunción Acevedo-Merino, Enrique Nebot, October 2020, Disinfection performance using a UV/persulfate system: effects derived from different aqueous matrices, *Photochemical & Photobiological Sciences* volume 18, pages878–883.

Michael L.Shuler, Fikret Kargi, 2005, Μηχανική Βιοδιεργασιών Βασικές έννοιες, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

Taylor, D.G., and J.D. Johnson. 1974. Kinetics of viral inactivation by bromine. Pp. 369-408 in A.J. Rubin, editor. , ed. Chemistry of Water Supply, Treatment, and Distribution. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Mich.

Scarpino, P.V., M. Lucas, D.R. Dahling, A. Berg, and S.L. Chang. 1974. Effectiveness of hypochlorous acid and hypochlorite ion in destruction of viruses and bacteria. Pp. 359-368 in A.J. Rubin, editor. , ed. Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich.

Y. Chen, P. Xie, Z. Wang, R. Shang, S. Wang, UV/persulfate preoxidation to improve coagulation efficiency of *Microcystis aeruginosa*, *J. Hazard. Mater.* 322 (2017) 508–515. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.10.017.

Chen Y., Xiea P., Wang Z., Shanga R., Wan S., (2017), UV/persulfate preoxidation to improve coagulation efficiency of *Microcystis aeruginosa*, *Journal of Hazardous Materials*, 322, pp. 508–515

Luckiesh, M., and L.L. Holladay. 1944. Disinfecting water by means of germicidal lamps. *Gen. Electr. Rev.* 47(4):45-50.

Luckiesh, M., A.H. Taylor, and G.P. Kerr. 1944. Germicidal energy. *Gen. Electr. Rev.* 47(9):7-9.

Childs, C.B. 1962. Low-pressure mercury arc for ultraviolet calibration. *Appl. Opt.* 1:711-716.

Kelner, A. 1949. Photoreactivation of ultraviolet-irradiated *Escherichia coli*, with special reference to the dose-reduction principle and to ultraviolet-induced mutation. *J. Bacteriol.* 58:511-522.

Witkin, E.M. 1976. Ultraviolet mutagenesis and inducible DNA repair in *Escherichia coli*. *Bacteriol. Rev.* 40:869-907.

Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, Q. Zhou, Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 45–54. doi:10.1016/J.CEJ.2014.10.097.

C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manag.* 13 (1993) 361–377. doi:10.1016/0956-053X(93)90070-D.

M.A. Oturan, J.-J. Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 2577–2641. doi:10.1080/10643389.2013.829765.

M.I. Stefan, Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications., *Adv. Oxid. Process. Water Treat. Fundam. Appl.* (2017). <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20183102002> (accessed May, 2021).

American Water Chemicals AWC (<https://www.membranechemicals.com/water-treatment/advanced-oxidation-plants/>, accessed May 2021)

Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., (2004), Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion, *Chemosphere*, 55, pp. 1225-1233.

Chemical Book
(https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2286013.htm, accessed June 2021).

I.M. Kolthoff, I.K. Miller, The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium 1, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3055–3059. doi:10.1021/ja01151a024.

D.A. House, Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate., *Chem. Rev.* 62 (1962) 185–203. doi:10.1021/cr60217a001.

A. TSITONAKI, B. PETRI, M. CRIMI, H. MOSBÆK, R.L. SIEGRIST, P.L. BJERG, In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40 (2010) 55–91. doi:10.1080/10643380802039303.

S.-Y. Oh, H.-W. Kim, J.-M. Park, H.-S. Park, C. Yoon, Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 346–351. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2009.02.065.

Zhao, Y.S., Sun, C., Sun, J.Q., Zhou, R., (2015), Kinetic modeling and efficiency of sulfate radical-based oxidation to remove p-nitroaniline from wastewater by persulfate/Fe₃O₄ nanoparticles process, *Separation and Purification Technology*, 142, pp. 182-188.

Laura W. Matzek, Kimberly E. Carter, (2016), Activated persulfate for organic chemical degradation: A review, *Chemosphere*, 151, pp. 178-188

Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R.W., (1977), Rate constants and mechanism of reaction of SO₄⁻ with aromatic-compounds., *J. Am. Chem. Soc.* 99, pp. 163-164.

Bekris L., Frontistis Z., Trakakis G., Sygellou L., Galiotis C., Mantzavinos D.,(2017), Graphene: A new activator of sodium persulfate for the advanced oxidation of parabens in water, *Water Research*, 126, pp. 111-121

Li, R.C., Jin, X.Y., Megharaj, M., Naidu, R., Chen, Z.L., (2015), Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system, *Chemical Engineering Journal*, 264, pp. 587-594

Chena Y., Xiea P., Wang Z., Shanga R., Wan S., (2017), UV/persulfate preoxidation to improve coagulation efficiency of *Microcystis aeruginosa*, *Journal of Hazardous Materials*, 322, pp. 508–515

Liang, C., Lee, I.L., Hsu, I.Y., Liang, C.P., Lin, Y.L., (2008), Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media, *Chemosphere*, 70, pp. 426-435.

Yang, S.Y., Xiao, T., Zhang, J., Chen, Y.Y., Li, L., (2015), Activated carbon fiber as heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of Acid orange 7 in aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 143, pp. 19-26.

Tan C., Gao N., Deng Y., An N., Deng J., (2012), Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water, *Chemical Engineering Journal*, 203, pp. 294–300

Paul F. Killian, Clifford J. Bruell, Chenju Liang & Michael C. Marley, 2007, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, Volume 16, Issue 6, pg.523-537 (doi:10.1080/15320380701623206).

Yanjiao Gao, Pascale Champagne, David Blair, Ouwen He, Tiehong Song, 2020, Activated persulfate by iron-based materials used for refractory organics degradation, *Water Sci Technol* (doi:10.21/wst.2020.190).

Vicente, F., Santos, A., Romero, A., Rodriguez, S., (2011), Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulfate: effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method, *Chemical Engineering Journal*, 170, 127-135.

Μικροβιολογία, 2012 ISBN 978-960-8002-66-1.

Lodish H., Baltimore D, Berk A et al Molecular Cell Biology, Scientific American Books, 1995

Wang, Q., Shao, Y., Gao, N., Chu, W., Deng, J., Shen, X., Lu, X., Zhu, Y., Wei, X., 2016, Degradation of alachlor with zero-valent iron activating persulfate oxidation. J. Taiwan Inst. Chem. Eng 63, 379e385. (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.038>.)

Fair, G.M., and J.C. Geyer. 1954. Water Supply and Waste-Water Disposal. John Wiley & Sons, New York. 973 pp.

G. Reshes, S. Vanounou, I. Fishov, M. Feingold, Cell Shape Dynamics in Escherichia coli, Biophys. J. 94 (2008) 251–264. doi:10.1529/biophysj.107.104398.

D.Venieri and D. Mantzavinos, 2017. Disinfection of Waters/Wastewaters by Solar Photocatalysis (chapter 8). Advances in Photocatalytic Disinfection, edited by Taicheng An, Huijun Zhao and Po Keung Wong. DOI 10.1007/978-3-662-53496-0 © Springer-Verlag GmbH Germany 2017.

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

M. Zischka, C.T. Künne, J. Blom, D. Wobser, T. Sakinç, K. Schmidt-Hohagen, P.W. Dabrowski, A. Nitsche, J. Hübner, T. Hain, T. Chakraborty, B. Linke, A. Goesmann, S.

Voget, R. Daniel, D. Schomburg, R. Hauck, H.M. Hafez, P. Tielen, D. Jahn, M. Solheim, E. Sadowy, J. Larsen, L.B. Jensen, P. Ruiz-Garbajosa, D. Quiñones Pérez, T. Mikalsen, J. Bender, M. Steglich, U. Nübel, W. Witte, G. Werner, Comprehensive molecular, genomic and phenotypic analysis of a major clone of Enterococcus faecalis MLST ST40, BMC Genomics. 16 (2015) 175. doi:10.1186/s12864-015-1367-x.

Subgingival Microbes, Atlas Oral Microbiol. (2015) 67–93. doi:10.1016/B978-0-12-802234-4.00004-5.

Lubna Ghenem, Nasreldin Elhadi, Faisal Alzahrani, Mitsuaki Nishibuchi, *Vibrio Parahaemolyticus*: A Review on Distribution, Pathogenesis, Virulence Determinants and Epidemiology, 2017, doi: 10.4103/sjmms.sjmms_30_17

Newton A, Kendall M, Vugia DJ, Henao OL, Mahon BE Clin Infect Dis. 2012 Jun; 54 Suppl 5():S391-5. ; Zarei M., Borujeni M. P., Jamnejad A., Khezzadeh M. (2012). Seasonal prevalence of *Vibrio* species in retail shrimps with an emphasis on *Vibrio parahaemolyticus*. Food Control 25 107–109-10.1016/j.foodcont.2011.10.024).

Donovan TJ, van Netten, Culture media for the isolation and enumeration of pathogenic *Vibrio* species in foods and environmental samples, Int J Food Microbiol. 1995

Seasonal variation in abundance of total and pathogenic *Vibrio parahaemolyticus* bacteria in oysters along the southwest coast of India, *Deepanjali A, Kumar HS, Karunasagar I, 2005*

Pichel N., Lubarsky H., Afkhami A., Baldasso V., Botero L., Salazar J., Hincapie M., Byrne J.A., Fernandez-Ibañez P., December 2021, Safe drinking water for rural communities using a low-cost household system. Effects of water matrix and field testing, Journal of Water Process Engineering, Volume 44, Article number 102400 (doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102400).

Vallés I., Santos-Juanes L., Amat A.M., Moreno-Andrés J., Arques A., May 2021, Effect of salinity on UVA-vis light driven photo-fenton process at acidic and circumneutral pH, *Water (Switzerland)* Volume 13, Issue 9, Article 1315 (doi: 10.3390/w13091315).

Efthalia Chatzisympson, Ariadni Droumpali, Dionissios Mantzavinos, Danae Venieri, March 2011, Disinfection of water and wastewater by UV-A and UV-C irradiation: application of real-time PCR method, *Photochemical & Photobiological Sciences* 10, 389-395 (doi: <https://doi.org/10.1039/c0pp00161a>).

V.K. Sharma, January 2007, Disinfection performance of Fe(VI) in water and wastewater, *Water Science Technology* 55 (1-2): 225–232., (doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2007.019>).

Guerra-Rodríguez, Sonia Rodríguez, Encarnación, Moreno-Andrés, Javier, Rodríguez-Chueca, Jorge, June 2022, Effect of the water matrix and reactor configuration on *Enterococcus* sp. inactivation by UV-A activated PMS or H₂O₂, *Journal of Water Process Engineering*, Volume 47 Article number 102740 (doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102740).

Ελληνική βιβλιογραφία

Κωνσταντίνος Β. Χρυσικόπουλος, (2018) Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων.

Βενιέρη Δ., Γουνάκη Ι., (2017), Πανεπιστημιακές σημειώσεις μαθήματος «Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας», Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Μανασσής Μήτρακας, 2016, Ποιοτικά χαρακτηριστικά και Επεξεργασία νερού, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Τζιόλα, 2^η έκδοση.

Φραγγεδάκη Α., (2014), Απολύμανση νερού με τη χρήση φωτοκατάλυσης: Αδρανοποίηση της *Klebsiella pneumoniae* και επίδραση στο γενετικό υλικό της, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Παλαιολόγου Α., (2008), Εφαρμογές των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης στην Απολύμανση του νερού, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Σεγκελίδη, Φ., (2017), Επίδραση της απολύμανσης στην ανθεκτικότητα βακτηρίων σε ποικιλία αντιβιοτικών, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Παναγιωτοπούλου Μ., (2019), Ενεργοποίηση υπερθειικού άλατος με ιόντα σιδήρου για την αδρανοποίηση βακτηρίων στο νερό, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Τσίρου Μ., (2020), Έλεγχος αποδοτικότητας μεθόδων απολύμανσης για την αδρανοποίηση βακτηρίων στο νερό, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Καράπα Α., (2019), Χρήση υπερθεικού άλατος ως μέσο απολύμανσης νερού, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Δρόσου Α., (2007), Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού παρουσία διοξειδίου του τιτανίου και υπεροξικού οξέος, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Ντούγιας Σπυρίδων, Αϊβαζίδης Αλέξανδρος, Μελίδης Παράσχος, Περιβαλλοντική

Σπουλιωπούρου Ιωάννα, Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, 2021

Κουσουρήs Θεόδωρος Σ., Αθήνα 2015, Λίμνες στην Ελλάδα, «Λιμνών Καταγραφές & Μαρτυρίες», σελ.322.

Δρ. Μαρία-Χριστίνα Φράγκου, Δ. Γ. Κ. (2010). *Προβλήματα και Λύσεις για την Ολοκληρωμένη Διαχείριση του Νερού*. WWF Ελλάς. https://www.contentarchive.wwf.gr/images/pdfs/WWF_Ellas_Odigos_gia_to_perivallon_Nero.pdf

Ξανθόπουλος Θεμιστοκλής Γκανούλης Ιάκωβος, *Κρίσιμα Προβλήματα : Νερό*. Retrieved May 26, 2021, from https://www.ypethe.gr/sites/default/files/basicpagefiles/2_entypo_goylandri_gia_to_nero_perivallon_0.pdf