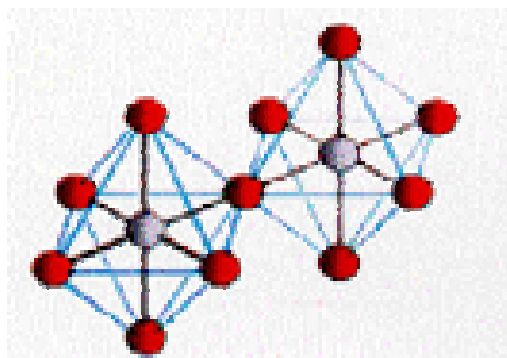




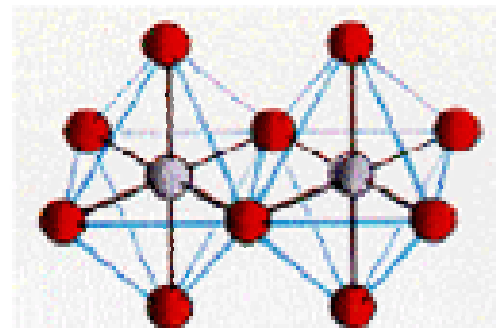
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΧΑΝΙΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ



Anatase



Rutile



Ρήγα Δέσποινα

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ρήγα Δέσποινα
Φοιτήτρια ΤΕΙ Κρήτης, Παράρτημα Χανίων, Τμήμα Φυσικών Πόρων και
Περιβάλλοντος
Τομέας Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας
Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών
2006

Επιβλέπων Καθηγητής : Καθ. Εφαρμ. Νικόλαος Λυδάκης - Σημαντήρης

**Εξεταστική Επιτροπή : Καθ. Εφαρμογών Νικόλαος Λυδάκης-Σημαντήρης
Δρ. Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης
Αναπλ. Καθ. Ελευθερία Κατσίβελα**

*Αφιερώνεται
στους γονείς μου
Απόστολο και Ευγενεία*

Περίληψη

Θέμα αυτής της πτυχιακής εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης, είναι η διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης της μεθόδου ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την μείωση των βακτηριακών πληθυσμών τόσο στο φυσικό νερό, όσο και σε υγρά απόβλητα. Η υπεριώδης ακτινοβολία από μόνη της δεν επαρκεί για αυτή την μείωση, άλλα σε συνδυασμό με τον ετερογενή φωτοκαταλύτη διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2 , μπορεί να γίνει ιδιαίτερα αποτελεσματική.

Μελετήθηκε μια σειρά πειραματικών συνθηκών σε δείγματα νερού από την πηγή Καλαμιώνα στην Αγιά (νομός Χανίων) καθώς και από την δεξαμενή Β' Καθίζησης των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του Δήμου Χανίων τα οποία φωτοβολήθηκαν σε ακτινοβολία 350 – 400 nm, σε ειδικά κατασκευασμένο δοχείο, για διαφορετικούς χρόνους και με διαφορετικούς συνδυασμούς ποσοτήτων από είδη καταλυτών του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2 , ενώ έγιναν μετρήσεις και για διαφορετικές τιμές pH.

Η μέθοδος αυτή ανήκει στις " Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs)". Στην εργασία αυτή προσδιορίστηκαν οι πληθυσμοί ολικών κολοβακτηρίων και εντερόκοκκου μετά από καλλιέργεια για 24 ώρες και για 48 ώρες στους 37 °C. Ο πρώτος, αφορά τον προσδιορισμό των βακτηρίων μετά από διήθηση των δειγμάτων, ο οποίος όμως αποδείχτηκε ότι δεν είναι κατάλληλος ενώ ο δεύτερος, αναφέρεται σε καλλιέργεια μικροοργανισμών σε θρεπτικά υποστρώματα χωρίς προηγούμενη διήθηση των δειγμάτων.

Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των βακτηρίων μετά από 15 min φωτοβόλησης όταν χρησιμοποιήθηκε ικανή ποσότητα καταλύτη. Ο καταλύτης της εταιρείας Degussa αποδείχτηκε πιο αποτελεσματικός από τους αντίστοιχους των εταιρειών Trolox και Millennium. Όσο αφορά την επίδραση του pH, μικρές αλλαγές του δεν επιφέρουν σημαντικές μεταβολές. Επίσης διαπιστώθηκε ότι, οι εντερόκοκκοι ήταν πολύ πιο ανθεκτικοί στη φωτοκαταλυτική οξείδωση, σε σχέση με τα ολικά κολοβακτήρια, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην δομή του κυτταρικού τους τοιχώματος λόγω του ότι ανήκου στα Gram θετικά βακτήρια.

Abstract

The aim of this experimental work, which was carried out in the laboratory of Environmental Chemistry and of Biochemical Processes at the Department of the Natural Resources and the Environment of TEI of Crete, is the examination of the possibility to use heterogeneous photocatalysis for the reduction of microorganisms populations in natural water, and in wastewater, too. Although the radiation by itself is not adequate for this reduction. In combination with heterogeneous photocatalyst titanium dioxide TiO_2 it can become very effective.

Samples of natural water were collected from Kalamionas spring, in Agyia area of Chania Prefecture, whereas wastewater samples were collected from the effluents of the secondary settling tank of the municipal wastewater treatment plant of Chania. The samples were irradiated by UV-A radiation in a specifically constructed vessel. Several experimental conditions were tested, regarding different crystal structures of the catalyst, several catalyst to sample ratios, irradiation time, and pH values of the samples.

Heterogeneous photocatalysis belongs to "Advanced Oxidation Processes. AOP_s". In order to investigate the reduction of the microbial populations by this method we used two different approaches: with the first one, we cultivated the microorganisms in appropriate nutrients after the filtration of the irradiated samples. This method was proved that it was not proper due to adsorption of the microorganisms on the filters. The second approach did not include any filtration of the cultivated samples. The populations of total coliforms and of enterococci were measured after 24h and 48h incubation at 37 °C.

In summary, we observed substantial reduction of the microbial populations after 15 min of irradiation, with proper amount of TiO_2 . Degussa P25 was more efficient in photocatalytic process compared to the other two brands tested (Tronox and Millennium). Small pH changes did not seem to affect substantially the photocatalytic process. In general, enterococci were more resistant to photocatalytic oxidation compared to total coliforms, most likely due to their more protective outer cell membrane as Gram positive bacteria.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	8
1. Εισαγωγή.....	9
2. ΒΑΚΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ.....	12
2.1. Μικροοργανισμοί –δείκτες μόλυνσης του νερού.....	12
2.2. Είδη μικροβιολογικών δεικτών.....	13
2.3. Είδη βακτηρίων.....	14
2.3.1. Ολικά κολοβακτηριοειδή.....	14
2.3.2. Κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι.....	14
2.3.3. Ψευδομονάδα ή πτυοκυανική.....	15
2.3.4. Θειοαναγωγικά κλωστρίδια.....	16
2.3.5. Συνολικός αριθμός βακτηρίων (ετερότροφα βακτήρια).....	16
2.4. Επίδραση στην υγεία του ανθρώπου.....	16
2.4.1. Yersinia.....	18
2.4.2. Καμπυλοβακτηρίδια.....	18
2.4.3. Shigella.....	18
2.4.4. Salmonella.....	19
2.4.5. Escherichia coli.....	19
2.4.6. Clostridium perfringens.....	19
2.4.7. Κρυπτοσπορίδιο.....	20
2.5. Υγιονομικές διατάξεις.....	20
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ.....	22
3.1. Εισαγωγή.....	22
3.2. Μηχανισμοί απολύμανσης.....	22
3.3. Ανθεκτικότητα μικροοργανισμών στην απολύμανση.....	22
3.4. Ταξινόμηση απολυμαντικών μέσων.....	23
3.5. Μη χημικά μέσα απολύμανσης.....	23
3.5.1. Υπεριώδης ακτινοβολία.....	23
3.5.2. Αποστειρωτική διήθηση.....	24
3.5.3. Θερμότητα.....	24
3.5.4. Ραδιενεργός ακτινοβολία.....	24
3.6. Μη οξειδωτικά χημικά μέσα απολύμανσης.....	25
3.6.1. Μεθυλενοδιθειοκυάνιο (MBT).....	25
3.6.2. Διβρωμονιτριλοπρωπιοαμίδιο (DBNPA).....	25
3.6.3. Χλωριωμένες φαινόλες.....	25
3.6.4. Ισοθειαζόλες.....	25
3.6.5. Λιτροβουτιλοξειδίο του κασσιτέρου (TBTO).....	26
3.7. Οξειδωτικά χημικά μέσα απολύμανσης.....	26
3.7.1. Ενώσεις χλωρίου.....	26
3.7.1. Όζον (O ₃).....	27
4. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	29
4.1. Εισαγωγή.....	29
4.2. Βαθμός καθαρισμού –μονάδες επεξεργασίας.....	29

4.3.	Εγκατάσταση επεξεργασίας Λυμάτων του Δήμου Χανίων.....	31
4.3.1.	Εσχάρωση.....	31
4.3.2.	Εξάμμωση-Αφαίρεση Λιπών.....	31
4.3.3.	Πρωτοβάθμια Καθίζηση.....	32
4.3.4.	Δεξαμενή Επιλογής.....	32
4.3.5.	Δεξαμενή Αερισμού.....	32
4.3.6.	Δεξαμενή Δευτεροβάθμιας Καθίζησης.....	32
4.3.7.	Δεξαμενή Χλωρίωσης.....	33
4.3.8.	Μηχανική Πάχυνση της Λάσπης.....	33
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΟΙΣΗ.....	36
5.1.	Εισαγωγή.....	36
5.2.	Έννοια και βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης.....	37
5.2.1.	Τι είναι φωτοκατάλυση και φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης.....	37
5.2.2.	Φωτοκαταλύτες και χαρακτηριστικά τους.....	37
5.2.3.	Μηχανισμός.....	38
5.3.	Εφαρμογές της διαδικασίας στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	40
5.4.	Δυνατότητες και περιορισμοί της χρήσης φωτοκατάλυσης στην απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.....	40
5.5.	Ιστορική ανασκόπηση.....	41
5.6.	Η φωτοκατάλυση ως τεχνολογία απολύμανσης.....	41
5.7.	Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού.....	42
5.8.	Φυσικές συνθήκες φωτισμού.....	42
6.	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	44
6.1.	Υλικά και μέθοδοι.....	44
6.1.1.	Υλικά.....	44
6.1.2.	Συσκευές.....	44
6.1.3.	Καλλιέργεια βακτηρίων και καταμέτρηση των αποικιών τους σε στερεά υποστρώματα.....	46
6.1.4.	Θρεπτικά Υποστρώματα.....	48
6.1.4.1.	Membrane Lauryl Sulphate Agar (MLSA).....	48
6.1.4.2.	Slanetz & Bartley Medium (SBM).....	48
6.1.5.	Πειραματική Διαδικασία.....	49
7.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	51
7.1.	Πίνακες και Γραφήματα (1 ^η μέθοδος).....	51
7.2.	Πίνακες και Γραφήματα (2 ^η μέθοδος).....	62
7.3.	Πίνακες και Γραφήματα (διαφορετικές τιμές pH).....	96
8.	ΕΠΙΛΟΓΟΣ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	106
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	108

Πρόλογος

Το νερό αποτελεί βασικό στοιχείο ανάπτυξης και διατήρησης της ζωής στον πλανήτη. Η επιβάρυνσή του τις τελευταίες δεκαετίες με ανόργανους και οργανικούς ρύπους καθώς και με παθογόνους μικροοργανισμούς, κάνουν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σώφρονα διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, για την εύρεση μεθόδων ικανών να επιλύουν τόσο προβλήματα ρύπανσης όσο και προβλήματα μικροβιακής μόλυνσης αυτού. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας μελετήθηκαν τεχνικές φωτοκαταλυτικής απολύμανσης σε διάφορα δείγματα νερού και δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής φωτοκαταλυτικών μεθόδων στην απολύμανση φυσικών νερών και υγρών αποβλήτων. Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ολικών κολοβακτηρίων και των εντερόκοκκων σε δείγματα νερού από φυσικές πηγές και από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του νομού Χανίων.

Το εργαστηριακό μέρος πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του Τομέα Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης.

Το πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται στην των βακτηρίων και στις επιπτώσεις που έχουν στην υγεία του ανθρώπου. Αναφέρονται αναλυτικά οι κατηγορίες των βακτηρίων που χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες μόλυνσης στα διάφορα δείγματα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι απολύμανσης τόσο του νερού από φυσικές πηγές όσο και των δειγμάτων νερού από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα.

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και στο μηχανισμό τους ενώ γίνεται λόγος για τα στάδια επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του Νομού Χανίων, απ' όπου ελήφθη μέρος των δειγμάτων για τον πειραματισμό.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρονται βασικές έννοιες σχετικά με την φωτοκατάλυση και τον μηχανισμό της καθώς και μερικές εφαρμογές της στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία και αναφέρονται αναλυτικά τα υλικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, σε γραφήματα και πίνακες.

Στο έβδομο κεφάλαιο αναγράφονται τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την παρούσα εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ποιοτική υποβάθμιση του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, έδαφος) τα τελευταία χρόνια, ως αποτέλεσμα της έντονης βιομηχανικής ή αγροτικής δραστηριότητας, καθώς επίσης και της αλόγιστης καθημερινής χρήσης των φυσικών πόρων, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σωστή διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, της εύρεσης μεθόδων ικανών να επιλύουν τα εμφανιζόμενα προβλήματα ρύπανσης, χωρίς όμως να δημιουργούν νέα.

Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης του νερού, όπως η καθίζηση, η διήθηση, η προσρόφηση π.χ. σε ενεργό άνθρακα, κ.τ.λ. από μόνες τους δεν κρίνονται πλέον ικανοποιητικές, διότι κατά μεγάλο μέρος κάνουν απλά μεταφορά του προβλήματος από την μία φάση στην άλλη. Στην περίπτωση του πόσιμου νερού, η χρήση αυτών μόνο των μεθόδων θεωρείται ανεπαρκής.

Παράλληλα οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποικοδομούνται ή αποικοδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. χρωστικές ουσίες κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν μερικές φορές προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, κ.τ.λ.) [1-2].

Η πλήρης καταστροφή (οξειδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών μεθόδων οξειδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε πλέον ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα.

Ο ρόλος του χλωρίου και των παραγώγων του (ClO_2 , ClO^-) ως απολυμαντικά και οξειδωτικά μέσα είναι ευρέως γνωστός. Αποτελούν φθηνά και αποτελεσματικά μέσα, που βέβαια παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, αφενός λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων (π.χ. χλωραμίνες), τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγάλο κίνδυνο για την υγεία (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα) και αφετέρου εξ' αιτίας του ότι, σε πολλές περιπτώσεις αδυνατούν να οξειδώσουν πολλούς οργανικούς ρύπους, λόγω της χαμηλής σχετικά οξειδωτικής τους δράσης. Επιπλέον, η απελευθέρωση των χλωροϊόντων προκαλεί αύξηση της αλατότητας των υδάτων [1-2].

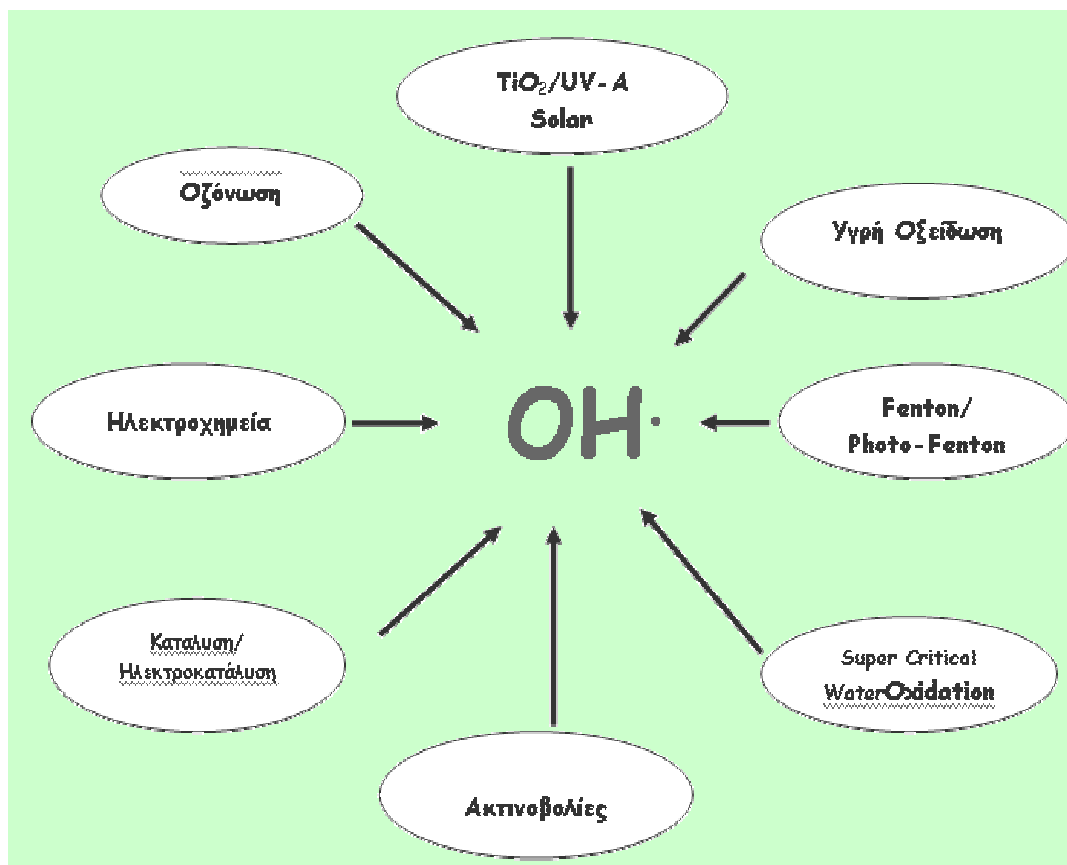
Στο πλαίσιο αναζήτησης εναλλακτικών μεθόδων στις ήδη υπάρχουσες καθώς και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων Advanced Oxidation Processes (AOPs) (σχήμα 1.1). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες, οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O_3 , $\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-B}$), η ετερογενής φωτοκατάλυση ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.α. [3]. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές ή τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους

ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικούς από αυτούς βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, ενώ άλλοι στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Η αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών μεθόδων, στηρίζεται στην δημιουργία ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά χημικά είδη, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας ή και δημιουργώντας ελεύθερες υπεροξειδικές ρίζες. Οι τεχνολογίες που περιλαμβάνει ο όρος AOPs αποτελούν ελπιδοφόρες λύσεις αντιμετώπισης του προβλήματος "ρύπανση" λόγω του ότι

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
- Οξειδώνουν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των ελεύθερων ριζών $\text{OH}\cdot$ είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις AOPs διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.

Με την πάροδο του χρόνου οι AOPs γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους αντιρρύπανσης, λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, της ολοένα και εντονότερης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, καθώς και λόγω της ανάγκης επίλυσης και όχι μεταφοράς των εμφανιζόμενων προβλημάτων ρύπανσης. Επιπλέον, οι προαναφερθείσες μέθοδοι καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα, στο έδαφος και στον αέρα, καθώς και η απολυμαντική ικανότητά τους προσφέρουν λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος [1-2].



Σχήμα 1.1: Μερικές από τις μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και αερίων ρύπων που εντάσσονται στις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης [1].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΑΚΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

2.1. Μικροοργανισμοί - δείκτες μόλυνσης του νερού

Η απομόνωση και ο προσδιορισμός των παθογόνων μικροοργανισμών που βρίσκονται στο νερό αποτελούν τον κύριο σκοπό των διαφόρων μικροβιολογικών αναλύσεων νερού. Επειδή όμως η αναγνώριση του κάθε μικροοργανισμού παρουσιάζει τεχνικές δυσκολίες και επειδή ο αριθμός των παθογόνων μικροοργανισμών είναι σε σχέση με άλλους μικροοργανισμούς πολύ μικρός, για τον προσδιορισμό της πιθανότητας που έχει το νερό να μεταδώσει ασθένειες χρησιμοποιούνται οργανισμοί που ονομάζονται μικροβιακοί δείκτες. Οι δείκτες οργανισμοί είναι μικροοργανισμοί, η ύπαρξη των οποίων στο νερό επιβεβαιώνει μόλυνση του νερού. Οι δείκτες ενδέχεται να συνοδεύονται από παθογόνους μικροοργανισμούς, οι ίδιοι όμως δεν είναι απαραίτητα παθογόνοι. Ο ιδανικός οργανισμός - δείκτης πρέπει να έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- α) Οι μέθοδοι ανίχνευσής του να είναι εφαρμόσιμες σε όλα τα νερά.
- β) Να συνυπάρχει με άλλα παθογόνα είδη.
- γ) Να έχει υψηλή συγκέντρωση σε σχέση με τα παθογόνα είδη.
- δ) Η συγκέντρωσή του να είναι ανάλογη με το βαθμό ρύπανσης.
- ε) Να έχει χρόνο ζωής παραπλήσιο με τα παθογόνα είδη.
- στ) Να μην υπάρχει σε καθαρά νερά.
- ζ) Να είναι εύκολα ανιχνεύσιμος.
- η) Να έχει σταθερά βιοχημικά χαρακτηριστικά για ανίχνευση.
- θ) Να είναι αβλαβής.

Τα κριτήρια αυτά δεν ικανοποιούνται από καμία ομάδα ή είδος μικροοργανισμών. Πιο κοντά στην ικανοποίηση των προαναφερθέντων προϋποθέσεων βρίσκονται τα κολοβακτηρίδια. Αυτά περιλαμβάνουν όλα τα αερόβια και προαιρετικά αναερόβια, αρνητικά κατά Gram, μη σχηματίζοντα σπόρια βακτήρια, τα οποία έχουν την ικανότητα να προκαλούν ζύμωση της λακτόζης με ταυτόχρονη παραγωγή οξέος και αερίου μέσα σε 48 ώρες στους 35 °C.

Η χρήση των κολοβακτηριδίων ως δεικτών παρουσιάζει όμως και μειονεκτήματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορεί να αναπτυχθούν στο νερό και να ενσωματωθούν στην μικροβιακή χλωρίδα του. Η ανίχνευση τους τότε δίνει "ψευδή θετικά" τεστ. Ψευδή θετικά τεστ μπορεί να δώσουν και τα βακτήρια του γένους *Aeromonas*, τα οποία μιμούνται τα βιοχημικά χαρακτηριστικά των κολοβακτηριδίων. Έχει βρεθεί ακόμη ότι πολλοί παθογόνοι οργανισμοί έχουν χρόνο ζωής μεγαλύτερο από το χρόνο των κολοβακτηριδίων. Ο Πίνακας 2.1 δίνει συγκριτικά τους χρόνους ημιζωής διαφόρων βακτηρίων. Εξαιτίας των προβλημάτων αυτών έχουν προταθεί και άλλοι μικροοργανισμοί ως δείκτες [4].

Πίνακας 2.1. Χρόνοι ημιζωής βακτηρίων [4]

Βακτήρια	Χρόνοι ημιζωής, hr
Δείκτες	
Coliform	17,0
Enterococci	22,0
Coliform (λυμάτων)	19,5
Streptococci (λυμάτων)	19,5
Παθογόνα βακτήρια	
<i>Shingella enteritidis ser.</i>	22,4
<i>Sh. sonneri</i>	24,5
<i>Sh. flexneri</i>	26,8
<i>Salmonella enteritidis ser. paratyphi A</i>	16,0
<i>S. enteritidis ser. typhimurium</i>	16,0
<i>S. typhi</i>	6,0
<i>S. enteritidis ser. paratyphi B</i>	2,4

Από τους μικροοργανισμούς-δείκτες, εκείνοι που χρησιμοποιούνται σε μικροβιολογικές αναλύσεις για το χαρακτηρισμό του νερού ως κατάλληλου ή ακατάλληλου για χρήση είναι τα ολικά κολοβακτηριοειδή, τα κολοβακτηρίδια κοπρανώδους προέλευσης, οι κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι, η πυοκυανική ψευδομονάδα, τα θειοαναγωγικά κλωστρίδια και ο συνολικός αριθμός μικροβίων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι μικροοργανισμοί αυτοί εξαιτίας των σημαντικών πληροφοριών που παρέχουν κατά τις μικροβιολογικές αναλύσεις των νερών [4].

2.2 Είδη μικροβιολογικών δεικτών

- Ολικά κολοβακτηρίδια (Total coliforms -TC)
- Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια (Fecal coliforms - FC)
- Κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι (Fecal streptococci – FS)
- Εντερόκοκκοι (Enterococci)
- Θειοαναγωγικό κλωστρίδιο (*Clostridium perfigens*)
- Πυοκυανική Ψευδομονάδα (*Pseudomonas aeruginosa*)
- Συνολικός αριθμός ετερότροφων βακτηρίων στους 22°C και στους 37°C
- Κρυπτοσπορίδιο (*Cryptosporidium*)

2.3. Είδη βακτηρίων

2.3.1. Ολικά κολοβακτηριοειδή

Η ομάδα των ολικών κολοβακτηριοειδών περιλαμβάνει αερόβια και προαιρετικά αναερόβια Gram-αρνητικά βακτήρια που ζυμώνουν τη λακτόζη στους 35 °C σε 48 ώρες με παραγωγή αερίου. Ανήκουν στην οικογένεια των εντεροβακτηρίων που περιλαμβάνει τα είδη *Escherichia coli*, *Citrobacter*, *Klebsiella* και *Enterobacter*. Ο όρος ολικά κολοβακτηριοειδή δεν συναντάται στην ιατρική μικροβιολογία αλλά είναι όρος της μικροβιολογίας περιβάλλοντος και καθιερώθηκε εξαιτίας των κοινών χαρακτηριστικών τους. Επειδή μερικά στελέχη της ομάδας αυτής δεν βρίσκονται μόνο στην εντερική χλωρίδα, αλλά μπορούν να βρεθούν και στο περιβάλλον (έδαφος κ.λ.π.), η παρουσία τους δε σημαίνει αποκλειστικά κοπρανώδη προέλευση, αλλά δείχνει ύπαρξη βακτηρίων που δεν ανήκουν στη φυσική μικροβιακή χλωρίδα του νερού, δηλαδή τα βακτήρια αυτά έχουν εξωγενή προέλευση.

Τα ολικά κολοβακτηριοειδή απομονώνονται εύκολα και, εξαιτίας του μεγαλύτερου χρόνου επιβίωσης τους από τους οργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για τη μετάδοση διαφόρων ασθενειών, αποτελούν έναν πολύ χρήσιμο δείκτη για την πιθανή παρουσία εντερικών παθογόνων βακτηρίων και ιών στο νερό.

Συμπερασματικά, ένα νερό που είναι απαλλαγμένο από ολικά κολοβακτηριοειδή είναι αυτόματα απαλλαγμένο από βακτήρια που μεταδίδουν επιδημίες όπως π.χ. τυφοειδής πυρετός, δυσεντερία και χολέρα [4].

2.3.2. Κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι

Η ομάδα αυτή των βακτηρίων περιλαμβάνει Gram-θετικούς κόκκους. Ο φυσιολογικός χώρος διαβίωσης τους είναι ο εντερικός σωλήνας ανθρώπων και θερμόαιμων ζώων, για το λόγο αυτό ονομάζονται και εντερόκοκκοι. Η παρουσία τους στο νερό φανερώνει κοπρανώδη πρόσμιξη.

Περιλαμβάνονται τα εξής είδη και υποείδη:

Streptococcus faecalis

Streptococcus faecalis subsp. liquefaciens

Streptococcus faecalis subsp. zygogenes

Streptococcus faecium

Streptococcus bovis

Streptococcus equinus

Εξαιτίας της περιορισμένης βιωσιμότητάς τους στο περιβάλλον, δεν ενδείκνυται αποκλειστικά η χρήση τους για τον καθορισμό της ποιότητας του νερού. Σε συνδυασμό όμως με τα στοιχεία κοπρανωδών κολοβακτηριδίων τα στοιχεία των κοπρανωδών στρεπτόκοκκων παρέχουν ειδική πληροφόρηση για τις πηγές ρύπανσης, αφού μερικοί κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι συσχετίζονται με την αιτία που τα προκαλεί. Για παράδειγμα, η επικράτηση του *S. bovis* και του *S. equinus* υποδηλώνει ρύπανση οφειλόμενη σε κόπρανα μη ανθρώπινης προέλευσης και συνήθως ρύπανση από βιομηχανίες κρεάτων, ή από απόβλητα γαλακτοκομίας. Επίσης, επειδή τα παραπάνω δύο είδη

στρεπτόκοκκου έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής έξω από το δικό τους φυσικό περιβάλλον, η παρουσία τους στο νερό φανερώνει πρόσφατη ρύπανση [4].

Ο λόγος της συγκέντρωσης των κοπρανωδών κολοβακτηριδίων (FC) προς τη συγκέντρωση των κοπρανωδών στρεπτόκοκκων (FS) φανερώνει την πιθανή πηγή ρύπανσης. Έτσι έχουμε για διάφορες πηγές ρύπανσης τους παρακάτω λόγους:

FC/FS	Πηγές ρύπανσης
4,4	Άνθρωπος
0,6	Πάπια
0,4	Πρόβατο-κοτόπουλο- χοίρος
0,2	Αγελάδα

Λόγος μεγαλύτερος της τιμής 4,1 φανερώνει ρύπανση που προέρχεται από αστικά λύματα, ενώ λόγος μικρότερος του 0,7 φανερώνει μόλυνση μη ανθρωπογενούς προέλευσης. Για την αποφυγή παρερμηνείας αυτού του λόγου πρέπει να λαμβάνονται οι παρακάτω προφυλάξεις:

- Μέτρηση του pH, διότι η πυκνότητα των στρεπτόκοκκων μπορεί να αλλοιωθεί σημαντικά σε τιμές pH μεγαλύτερες του 9 και μικρότερες του 4.
- Η δειγματοληψία πρέπει να γίνεται όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πηγή της ρύπανσης, αφού οι κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι έχουν μικρό χρόνο ζωής έξω από τον οργανισμό του ζώου.
- Ο λόγος FC/FS πρέπει να χρησιμοποιείται με επιφύλαξη σε δείγματα θαλασσινού νερού [4].

2.3.3. Ψευδομονάδα η πυοκυανική (*Pseudomonas aeruginosa*)

Η πυοκυανική ψευδομονάδα είναι αερόβιο Gram-αρνητικό βακτήριο που δίνει θετικές τις δοκιμασίες της οξειδάσης και της καταλάσης, αναπτύσσεται στους 37- 42 °C και η ανάπτυξή της στους 42 °C τη διαχωρίζει από τις άλλες ψευδομονάδες. Ανάγει τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα, παράγει αμμωνία από τη διάσπαση του ακεταμιδίου, ρευστοποιεί τη ζελατίνη και υδρολύει την καζεΐνη αλλά όχι το άμυλο. Ένα από τα πιο σπουδαία χαρακτηριστικά της είναι η παραγωγή της κυανοπράσινης χρωστικής της πυοκυανίνης η οποία απορροφά στα 254 nm των υπεριωδών ακτινών. Άλλα είδη των ψευδομονάδων παράγουν άλλες χρωστικές (κίτρινη, ερυθρά, καφέ). Η πυοκυανική ψευδομονάδα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για μόλυνση κοπρανώδους προέλευσης, επειδή δεν αποβάλλεται σε όλες τις περιπτώσεις με τα κόπρανα. Είναι κλασικό αίτιο νοσοκομειακών λοιμώξεων. Προκαλεί πολλές και σοβαρές λοιμώξεις στον άνθρωπο (στα μάτια, στα αυτιά, στο λαιμό σε τραύματα και εγκαύματα, δερματίτιδα κ.ά.). Είναι ανθεκτική στη χλωρίωση που γίνεται στο πόσιμο νερό, εκτός αν η ποσότητα του υπολειμματικού χλωρίου υπερβαίνει τα 0,8 mg/L. Στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών, καθώς και στα νοσοκομεία το νερό πρέπει να είναι ελεύθερο από την πυοκυανική ψευδομονάδα [4].

2.3.4. Θειοαναγωγικά κλωστρίδια

Τα θειοαναγωγικά κλωστρίδια είναι Gram-θετικά, αναερόβια, σπορογόνα βακτήρια που ανάγουν τα θειικά σε θειούχα άλατα. Τα θειοαναγωγικά κλωστρίδια σχηματίζουν σπόρους, οι οποίοι είναι ανθεκτικοί στις επιδράσεις του περιβάλλοντος σε σχέση με τις βλαστικές μορφές του μικροβίου, ιδιότητα που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση τους στο νερό. Ο πιο χαρακτηριστικός τους εκπρόσωπος που ελέγχεται στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης, είναι το *clostridium perfringens* το οποίο αναπτύσσεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.4.6.

Τα θειοαναγωγικά κλωστρίδια έχουν σχέση με μόλυνση κοπρανώδους προέλευσης. Αν αυτά ανιχνευθούν, χωρίς επιπλέον ανίχνευση άλλων μικροοργανισμών-δεικτών κοπρανώδους ρύπανσης, φανερώνουν ρύπανση που συνέβη στο παρελθόν ή διαλείπουσα ρύπανση [4].

2.3.5. Συνολικός αριθμός βακτηρίων (ετερότροφα βακτήρια)

Τα ετερότροφα βακτήρια που βρίσκονται στο νερό είναι μια μεγάλη ποικιλία από μεσόφιλα αερόβια και προαιρετικά αναερόβια Gram αρνητικά βακτήρια. Αναπτύσσονται στους 37 °C και στους 22 °C (ανάλογα με το είδος) αυτόχθονα. Η μέτρηση στους 37 °C περιλαμβάνει βακτήρια του εδάφους, καθώς επίσης και βακτήρια λυμάτων. Η μέτρηση στους 22 °C περιλαμβάνει τα ίδια βακτήρια με τα παραπάνω, καθώς επίσης εκείνα που δεν μπορούν ν' αναπτυχθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία και επιπλέον πολυάριθμα σαπροφυτικά βακτήρια που απαντούνται στο νερό. Ο προσδιορισμός τους δεν είναι τόσο μεγάλης σημασίας, όπως είναι των άλλων μικροοργανισμών δεικτών μόλυνσης του νερού. Είναι όμως απαραίτητος για την εκτίμηση της γενικής μικροβιολογικής ποιότητας του νερού [4].

Περισσότερο σημαντική από άποψη δημόσιας υγείας είναι η μέτρηση στους 37 °C. Για παράδειγμα, μια ξαφνική αύξηση του αριθμού αποικιών βακτηρίων στους 37 °C μιας πηγής θα πρέπει να οδηγήσει σε άμεση έρευνα, αφού μπορεί να αποτελεί προειδοποίηση σοβαρής ρύπανσης. Οι αλλαγές στις μετρήσεις αποικιών βακτηρίων στους 22 °C οφείλονται σε μεταβολές που σχετίζονται με το περιβάλλον, τις εποχές και άλλους παράγοντες. Αυτές οι αλλαγές δεν είναι σημαντικές για τη δημόσια υγεία.

2.4. Επίδραση στην υγεία του ανθρώπου

Οι επιπτώσεις οργανικών συστατικών του πόσιμου νερού στην υγεία αποτελούν ένα σημαντικό θέμα συζήτησης, χωρίς όμως να υπάρχει αμφιβολία ότι έκθεση σε μεγάλες δόσεις προκαλεί σοβαρές ασθένειες. Υπάρχει και η χρόνια επίδραση οργανικών ενώσεων που βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, συγκεντρώσεις αρκετά μεγάλες, ώστε να προκαλέσουν αυτές τις επιδράσεις σπάνια βρίσκονται στο πόσιμο νερό. Αυτό που ενδιαφέρει για το πόσιμο νερό είναι η γνώση των επιδράσεων στην

υγεία από την κατανάλωση νερού που περιέχει μικρές συγκεντρώσεις οργανικών ρυπαντών.

Ο άνθρωπος έχει αναπτύξει ικανότητες εξοικείωσης ή διόδους έκκρισης των οργανικών ενώσεων φυσικής προέλευσης, για το λόγο αυτό περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι οργανικοί ρυπαντές του νερού που παρασκευάστηκαν από τον άνθρωπο. Η πρόσληψη των οργανικών αυτών ρυπαντών με το νερό και τα τρόφιμα έχει ως αποτέλεσμα τη συγκέντρωσή τους στον οργανισμό με μεγαλύτερη ταχύτητα από εκείνη με την οποία απελευθερώνονται ή αποικοδομούνται. Οι επιπλοκές της συσσώρευσης αυτής μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα είναι άγνωστες. Όλοι όμως συμφωνούν ότι δρουν προσθετικά και προκαλούν βαριές ασθένειες.

Η σημαντικότερη επίπτωση κατά τη λήψη για μεγάλο χρονικό διάστημα νερού με οργανικούς ρυπαντές είναι η πρόκληση καρκίνου. Από το 1960 αρκετοί επιστήμονες προειδοποιούσαν ότι οι ρυπαντές του πόσιμου νερού ήταν καρκινογόνοι στα ζώα, επομένως θεωρήθηκαν ύποπτοι για καρκινογένεση και στον άνθρωπο [4].

Επιδημιολογικές έρευνες έδειξαν αύξηση της θνησιμότητας από καρκίνο σε περιοχές με αυξημένη οργανική ρύπανση στα πόσιμα νερά [4]. Εκτός από τον καρκίνο, οι μικρορυπαντές του πόσιμου νερού εγκυμονούν και άλλες απειλές για την ανθρώπινη υγεία. Πολλοί από αυτούς που βρέθηκαν στο πόσιμο νερό είναι ύποπτοι για ανθρώπινη τερατογένεση και για γενετικές μεταλλάξεις. Οι γενετικές μεταλλάξεις μπορεί να οδηγήσουν στην αύξηση των γενετικών ασθενειών στις μέλλουσες γενιές. Τα αποτελέσματα των γενετικών μεταλλάξεων από το πόσιμο νερό μπορεί να εμφανισθούν ακόμη και στα εγγόνια αυτών που τις έχουν υποστεί [4].

Το νερό που προορίζεται για πόσιμο, δρα σαν φορέας μετάδοσης λοιμώδων νοσημάτων. Οι σημαντικότερες ασθένειες είναι οι εντερολοιμώξεις, ο τυφοειδής πυρετός, η δυσεντερία, η χολέρα, η ηπατίτιδα και οι παρασιτιάσεις [4]. Στους πίνακες 2.2 και 2.3 παρουσιάζονται μεταδιδόμενες ασθένειες από ιούς, πρωτόζωα και άλγη στο νερό.

Πίνακας 2.2. Μεταδιδόμενες ασθένειες από ιούς στο νερό

Οργανισμός	Ασθένεια	Πηγή
Polioviruses	Πολιομελίτιδα	Περιπτώματα
Coxsackieviruses A	(ασηπτική) Μηνιγγίτιδα	Περιπτώματα
Rotaviruses	Γαστρεντερίτιδα	Περιπτώματα ανθρώπου
Adenoviruses	Αναπνευστικές λοιμώξεις, Γαστρεντερίτιδα	Περιπτώματα ανθρώπου
Ιός Hepatitis A	Λοιμώδης Ηπατίτιδα	Περιπτώματα
Norwalk και σχετικοί GI ιοί	Γαστρεντερίτιδα	Περιπτώματα ανθρώπου
Εντεροϊοί	Γαστρεντερίτιδα	Περιπτώματα

Πίνακας 2.3. Μεταδιδόμενες ασθένειες από Πρωτόζωα και άλγη στο νερό

Οργανισμός	Ασθένεια	Πηγή
Entamoeba histolytica	Δυσεντερία	Περιπτώματα ανθρώπου
Cryptosporidium	Κρυπτοσποριδίωση	Περιπτώματα
Giardia Lamblia	Giardiasis (γαστρεντερίτιδα)	Περιπτώματα ανθρώπου
Acanthamoeba castellani	Αμοιβική μηνιγγορρογκραλίτιδα	Έδαφος και νερό
Blue green algae (Anabaena flos-aquae, Microcystis, aeruginosa, Alphanizomenon, Schizothrix calciola)	Γαστρεντερίτιδα	Φυσικά νερά

2.4.1. *Yersinia*

Το Gram αρνητικό βακτήριο *Yersinia pestis* αποτελεί τον παράγοντα της μαύρης πανούκλας κατά τον Μεσαίωνα στην Ευρώπη και επομένως είναι το πιο κακόφημο. Σήμερα το *Yersinia pestis* παρουσιάζεται σποραδικά. Μολύνσεις προκαλούνται από *Y. enterocolitica* και το *Y. pseudotuberculosis* που προκαλούν κυρίως γαστρεντερίτιδα. Στο περιβάλλον, το *Y. enterocolitica* έχει βρεθεί σε επιφανειακά και παραθαλάσσια νερά [4].

2.4.2. Καμπυλοβακτηρίδια

Το γένος *Campylobacter* αποτελείται από 14 είδη, εκ των οποίων σημασία για το νερό έχει το *C. jejuni*. Τα είδη μεταφέρονται στην εντερική περιοχή των ζώων και γι' αυτό μολύνουν τροφές ζωικής προέλευσης. Τα καμπυλοβακτήρια αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 25 °C και 43 °C, είναι καμπυλωτά ή ραβδόμορφα με σχήμα σπειριλλίου, ανάγουν τα νιτρικά ιόντα προς νιτρώδη, απαιτούν μικρές ποσότητες οξυγόνου για την ανάπτυξή τους (3-6%) ενώ η ανάπτυξη αναχαιτίζεται για συγκέντρωση οξυγόνου 21%. Τα συμπτώματα από την μόλυνση με *C. jejuni* είναι διάρροια και γαστρεντερίτιδα. Στην Αμερική η γαστρεντερίτιδα λόγω του *Campylobacter* αποτελεί την πιο συνηθισμένη αιτία μόλυνσης με περίπου 2,5 εκατομμύρια κρούσματα ετησίως. Καταστρέφονται με το μαγείρεμα καθώς και σε τυπικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού με χλωρίωση [5].

2.4.3. *Shigella*

Το γένος *Shigella* ανήκει στην οικογένεια των εντεροβακτηριδίων όπως και η *Salmonella*. Προκαλούν δυσεντερία γνωστή και ως σιγγέλλωση, με συμπτώματα κοιλιακούς σπασμούς και πυρετό. Οι *shigella spp.* είναι Gram αρνητικά, ακίνητα, ραβδόμορφα βακτήρια που δεν είναι αυτόχθονα σε κανένα τρόφιμο. Η μετάδοση αυτού

του βακτηρίου σχετίζεται με συνθήκες κακής υγιεινής αλλά και με μολυσμένα τρόφιμα και ύδατα. Ένα ξεχωριστό χαρακτηριστικό της δυσεντερίας είναι η γρήγορη εξάπλωση του μικροοργανισμού στον πληθυσμό. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή δόση που απαιτείται για την μόλυνση (10-200 μικροοργανισμοί). Η επιβίωση του *Shigella* στο νερό είναι παρόμοια με αυτή των κολοβακτηριδίων, οπότε συστήματα που ελέγχουν επαρκώς τα κολοβακτηρίδια, ελέγχουν και βακτήρια γένους *Shigella* [5].

2.4.4. *Salmonella*

Τα περισσότερα είδη της *Salmonella* προκαλούν γαστρεντερίτιδα εκτός από το *Salmonella typhi* και *Salmonella paratyphi* που προκαλούν τυφώδη και παρατυφώδη πυρετό αντίστοιχα. Η *Salmonella* αρχικά εντοπίζεται κυρίως στη εντερική περιοχή των ζώων και αποβάλλεται από τους οργανισμούς με τα περιττώματα όπου σε αυτή την μορφή μολύνουν το νερό. Όλες οι περιπτώσεις τύπου αφορούν μικρές υδρεύσεις, όπου δεν γίνεται σωστή απολύμανση [5].

2.4.5. *Escherichia coli*

Το *Escherichia coli* είναι ένα αερόβιο, ετεροτροφικό, μη σπορογόνο, ραβδόμορφο βακτήριο, με πλάτος μικρότερο από 2μm και μήκος 2-6μm. Ζυμώνει τη γλυκόζη και τη λακτόζη παράγοντας οξύ και αέρια. Το βακτήριο *Escherichia coli* είναι η κύρια αιτία διάρροιας σε βρέφη. Η παρουσία του στα νερά αποτελεί ένδειξη πρόσφατης ρύπανσης από περιττώματα θερμόαιμων ζώων. Αν και τα περισσότερα κολοβακτηρίδια θεωρούνται μη παθογόνα, το *Escherichia coli* O157:H7 προκαλεί παθογένεια στον άνθρωπο. Πρόκειται για ένα μεταλλαγμένο είδος με αντοχή στα αντιβιοτικά. Το πρώτο περιστατικό του *Escherichia coli* O157:H7 εμφανίστηκε το 1982. Το περιστατικό προκλήθηκε λόγω μόλυνσης της παροχής πόσιμου νερού από λύματα κατά την διάρκεια εργασιών στους αγωγούς [5].

2.4.6. *Clostridium perfringens*

Τα κλωστρίδια όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2.3.4. είναι αναερόβια σπορογόνα βακτήρια. Στην περίπτωση του νερού το κλωστρίδιο που μας ενδιαφέρει είναι το *Clostridium perfringens*, το οποίο παράγει εντεροτοξίνη με συμπτώματα έντονους κοιλιακούς πόνους και διάρροια. Βρίσκεται στα περιττώματα αλλά σε μικρότερο αριθμό από το *E.coli*. Τα σπόρια του κλωστρίδιου επιβιώνουν στο νερό περισσότερο από τα κολοβακτηρίδια και αυξάνονται με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η ανίχνευση τους σε αρκετά μεγάλη απόσταση από την πηγή μόλυνσης, δίνοντας όμως έτσι λανθασμένες προειδοποιήσεις για κίνδυνο. Παρουσιάζουν αντοχή στην

απολύμανση. Εξαιτίας της μεγαλύτερης αντοχής τους σε σχέση με τα κολοβακτηρίδια και το στρεπτόκοκκο, τα σπόρια του *Clostridium perfringens* θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως βακτηριακός δείκτης για τα πρωτόζωα [5].

2.4.7. Κρυπτοσπορίδιο

Τα περισσότερα επιφανειακά νερά περιέχουν πρωτόζωα του γένους *Cryptosporidium*. Από όλα τα είδη του *Cryptosporidium* μόνο το *C.parvum* είναι μολυσματικό για τον άνθρωπο και άλλα θηλαστικά. Οι ωκύστες είναι σφαιρικές προς ωοειδείς με μέσο μέγεθος 4-6,0 μm. Είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στις περιβαλλοντικές συνθήκες και μπορούν να επιβιώσουν για αρκετούς μήνες εάν διατηρούνται κρύες και υγρές. Οι ενώσεις του χλωρίου δεν είναι αποτελεσματικές ενώ φαίνεται να επιτυγχάνεται πάνω από 99% αδρανοποίηση τους με εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV). Το όζον θεωρείται το πιο αποτελεσματικό ενάντια στις ωκύστες. Παρ' αυτά η απολύμανση δεν φαίνεται να αρκεί για την αδρανοποίηση των ωκυστών του *C. parvum* στο νερό ενώ βασικός τρόπος απομάκρυνσης πρωτοζώων θεωρείται η διύλιση [5].

2.5. Υγειονομικές διατάξεις

Στον πίνακα 2.4 βλέπουμε τις προϋποθέσεις ,από μικροβιολογική άποψη, για τον χαρακτηρισμό ενός νερού ως πόσιμο (Υπουργική απόφαση Α5/288/23-1-86)

Πίνακας 2.4:Ανώτατες αποδεκτές τιμές συγκεντρώσεων μικροοργανισμών σε πόσιμα νερά (ΥΑ Α5/288/23-1-86)

Είδος μικροοργανισμού	Ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση
1. Ολικά κολοβακτηριδιόμορφα (Ο.Κ.)	0 σε 100 mL νερό
2. Κολοβακτηριδιόμορφα κοπρανώδους προέλευσης	0 σε 100 mL νερό
3. Κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι	0 σε 100 mL νερό
4. Κοινά αερόβια βακτήρια (μεσόφιλα) στους 37 °C σε 48 ώρες	10 σε 1 ml νερό
5. Κοινά αερόβια βακτήρια (μεσόφιλα) στους 22 °C σε 72 ώρες	10 σε 1 ml νερό

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω υγειονομικές διατάξεις αναφέρονται στους μικροοργανισμούς δείκτες που αποτελούν ένδειξη μόλυνσης των νερών. Στόχος είναι, δίνοντας ανώτατες αποδεκτές τιμές συγκέντρωσης μικροοργανισμών στα νερά, να επισημανθεί ο κίνδυνος για την δημόσια υγεία σε περίπτωση που τα νερά δεν

πληρούν τους παραπάνω όρους καθώς επίσης να τονιστεί ο κίνδυνος για την υγεία, ο οποίος αυξάνεται από την στιγμή της υπέρβασης των ορίων. Μπορεί να ανιχνευτεί αν το νερό έχει υπερβεί τα όρια ποσιμότητας άμεσα ή μακροπρόθεσμα. Βέβαια, η πιθανότητα σοβαρού κινδύνου (π.χ. θάνατος) για την υγεία των ανθρώπων αν το νερό υπερβεί τα όρια ποσιμότητας είναι ελάχιστη. Ωστόσο χαρακτηρίζεται ως ακατάλληλο και η μικροβιολογική ανάλυση θα πρέπει να προχωρήσει στην αναζήτηση και ταυτοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών [4].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

3.1. Εισαγωγή

Η παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό ευνοείται από ορισμένους παράγοντες, όπως είναι το ουδέτερο pH, η παρουσία οργανικής ύλης (που είναι η τροφή τους), καθώς και η ύπαρξη θρεπτικών συστατικών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, τα οποία είναι απαραίτητα στη βιοσύνθεσή τους. Εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους, οι μικροοργανισμοί είναι δύσκολο να απομακρυνθούν πλήρως από το νερό μόνο με φυσικοχημικές διεργασίες (καθίζηση και διήθηση) οπότε για να διασφαλιστεί η απουσία τους στο νερό απαιτείται η απολύμανσή του [4].

Ως απολύμανση καλείται η επεξεργασία εκείνη που έχει ως σκοπό την διατήρηση των μικροοργανισμών ενός ανοικτού ή κλειστού δικτύου νερού σε επίπεδα που δεν υπερβαίνουν τα όρια ποσιμότητας του νερού. Αντίθετα με την αποστείρωση όπου έχουμε πλήρη καταστροφή των μικροοργανισμών, κατά την απολύμανση έχουμε ελάττωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών σε ανεκτικά επίπεδα [4].

3.2. Μηχανισμοί απολύμανσης

Η μικροβιοκτόνος δράση των απολυμαντικών μέσων επιτυγχάνεται γενικά με τρεις τρόπους:

- Με καταστροφή ή εξασθένηση της οργάνωσης της κυτταρικής δομής.
- Με παρέμβαση στο μεταβολισμό που είναι υπεύθυνος για την παραγωγή ενέργειας.
- Με παρέμβαση στη βιοσύνθεση και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών [4].

3.3. Ανθεκτικότητα μικροοργανισμών στην απολύμανση

Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί ανάλογα με την ανθεκτικότητά τους μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις ομάδες. Έτσι με φθίνουσα σειρά ανθεκτικότητας έχουμε:

- Τα σπόρια βακτηρίων
- Τα σπόρια πρωτοζώων
- Τους ιούς
- Τα βακτήρια

Η σχετική τους αντίσταση στην απολύμανση οφείλεται κυρίως σε διαφορές στην κυτταρική τους δομή.

Οι μικροοργανισμοί στα απόβλητα διαφέρουν στις αρχικές τους συγκεντρώσεις, στους ρυθμούς θανάτου και στην ευαισθησία τους στα διάφορα μέσα απολύμανσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα βακτήρια υπερτερούν σε αριθμό των ιών και άλλων

παθογόνων μικροοργανισμών κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Για αυτόν τον λόγο, τα βακτήρια συμπεριλαμβάνονται τυπικά στους κανονισμούς της ποιότητας των νερών σαν ο μόνος δείκτης μικροβιολογικής ποιότητας [4].

3.4. Ταξινόμηση απολυμαντικών μέσων

Τα μέσα απολύμανσης με βάση τη φύση τους μπορούν να διαχωρισθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στα μη χημικά και στα χημικά.

Στα μη χημικά μέσα απολύμανσης του νερού ανήκουν η υπεριώδης ακτινοβολία, η αποστειρωτική διήθηση και σε περιορισμένη έκταση η θερμότητα και η ραδιενεργός ακτινοβολία.

Τα χημικά μέσα μπορούν επίσης να διαιρεθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες, στα οξειδωτικά και στα μη οξειδωτικά απολυμαντικά.

Τα οξειδωτικά απολυμαντικά περιλαμβάνουν μια σειρά από ενώσεις με οξειδωτικό δυναμικό, όπως είναι το αέριο χλώριο, το υποχλωριώδες νάτριο, το διοξείδιο του χλωρίου, το βρώμιο, το ιώδιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το όζον. Στα μη οξειδωτικά απολυμαντικά ανήκουν οργανικές κυρίως ενώσεις, όπως είναι το μεθυλενοδιθειοκυάνιο, το διβρωμονιτριλοπρωπιοναμίδιο, οι ισοθειαζολόνες κ.ά. [4].

3.5. Μη χημικά μέσα απολύμανσης

3.5.1 Υπεριώδης ακτινοβολία

Η απολύμανση του νερού επιτυγχάνεται κατά τη διέλευση μέσα από ειδικές συσκευές ακτινοβόλησής του με υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Η υπεριώδης ακτινοβολία εκπέμπεται από λαμπτήρες πολύ χαμηλής πίεσης ατμών υδραργύρου με ισχύ έως και 200 W, οι οποίες έχουν μέσο χρόνο ζωής μεταξύ 2.000 και 4.000 ωρών. Τα εκπεμπόμενα μήκη κύματος κυμαίνονται από 200-300 nm. Το νερό ρέει γύρω από το λαμπτήρα και σε επίπεδο τόσο ρηχό, όσο χρειάζονται οι υπεριώδεις ακτίνες να απορροφηθούν γρήγορα από το νερό. Για πάχος νερού 15-20 cm μια λάμπα ισχύος 36 W είναι ικανή για αποστείρωση 3 m³/h. Στην πράξη για ικανοποιητική απολύμανση υπολογίζεται ότι απαιτούνται 40 Wh/m³ ειδική κατανάλωση ενέργειας [4].

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. Η μέγιστη καταστροφική ικανότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας επιτυγχάνεται σε μήκος κύματος περίπου 265 nm, όπου αναφέρεται η μέγιστη απορρόφηση της από τα νουκλεϊνικά οξέα. Όταν το γενετικό υλικό των κυττάρων απορροφά την ενέργεια από την υπεριώδη ακτινοβολία σχηματίζονται διμερή πυριμιδίνης μεταξύ γενετικών βάσεων πυριμιδίνης στην ίδια αλυσίδα DNA [4].

Αν και όλοι οι μικροοργανισμοί προσβάλλονται από την υπεριώδη ακτινοβολία, η ευαισθησία τους ποικίλλει εξαρτώμενη από την αντίσταση στη διείσδυση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η χημική σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος και το πάχος του καθορίζουν την αντίσταση των μικροοργανισμών στην υπεριώδη ακτινοβολία [4].

3.5.2. Αποστειρωτική διήθηση

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη διήθηση του νερού υπό πίεση διαμέσου ειδικών μεμβρανών, οι οποίες κατακρατούν τους μικροοργανισμούς. Οι πόροι των μεμβρανών έχουν διάμετρο μικρότερη του μεγέθους των μικροοργανισμών π.χ. κάτω των 0,5 μm και επομένως κατά τη διέλευση του νερού οι μικροοργανισμοί κατακρατούνται από αυτές. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η μικρή απόδοση και το γεγονός ότι δε συγκρατούνται οι μικροοργανισμοί με μέγεθος μικρότερο των πόρων της μεμβράνης, όπως είναι οι ιοί και οι διάφορες τοξίνες. Πάντως, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όλο και πιο συχνά ιδιαίτερα μετά τη βελτίωση της απόδοσης των ειδικών φίλτρων και μεμβρανών [4].

3.5.3. Θερμότητα

Η θέρμανση του νερού μέχρι του σημείου βρασμού του καταστρέφει τους περισσότερους σπορογόνους μικροοργανισμούς, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες για σύντομους χρόνους επέρχεται αποστείρωση του νερού. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες τροφίμων και ορισμένες άλλες ειδικές εφαρμογές, αλλά δεν προσφέρεται για μεγάλες ποσότητες νερού εξαιτίας του υψηλού κόστους που συνεπάγεται [4].

3.5.4. Ραδιενεργός ακτινοβολία

Η ραδιενέργεια ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει, ανάλογα με την ένταση και το χρόνο έκθεσης, μικροβιοκτόνες ιδιότητες. Ως πηγή ραδιενεργού ακτινοβολίας χρησιμοποιείται συνήθως ^{60}Co σε μορφή ράβδων. Το νερό διέρχεται διαμέσου ειδικών αγωγών από το χώρο ραδιενεργού ακτινοβολήσης με τρόπο ώστε να αποφεύγεται η ρύπανση του με ραδιενεργό υλικό. Οι προτεινόμενες δόσεις για απολύμανση είναι 450 krad σε $10^6 \text{ Ci/m}^3\text{h}$ [4].

3.6. Μη οξειδωτικά χημικά μέσα απολύμανσης

Τα μη οξειδωτικά μέσα αποτελούν έναν τρόπο ελέγχου της μικροβιακής δραστηριότητας σε συστήματα που δεν είναι δυνατή η χρήση παραγώγων χλωρίου, όπως σε υδατικά συστήματα με υψηλό περιεχόμενο οργανικών ενώσεων ή αμμωνίας. Με λίγες εξαιρέσεις, είναι όλα οργανικές χημικές ενώσεις και τα συνήθη πλεονεκτήματά τους είναι:

- δράση ανεξάρτητη της τιμής pH,
- μεγάλη διάρκεια ζωής και
- έλεγχος μικροοργανισμών, όπως είναι οι μύκητες, τα βακτήρια και τα άλγη.

3.6.1. Μεθυλενοδιθειοκυάνιο (MBT)

Το MBT, (SCN)-CH₂-(SCN), είναι γνωστό μικροβιοκτόνο, το οποίο συνήθως συνιστάται σε εφαρμογές στη χαρτοβιομηχανία και σε συστήματα ψύξης όπου το κύριο πρόβλημα είναι ο έλεγχος βακτηρίων που δημιουργούν λάσπη. Ο χρόνος παραμονής και η τιμή pH επηρεάζουν το χρόνο ημιζωής του MBT, το οποίο υδρολύεται στο νερό για να σχηματίσει λιγότερο τοξικές ενώσεις.

3.6.2. Διβρωμονιτριλοπροπιοαμίδιο (DBNPA)

Το DBNPA έχει επίσης εξαιρετική μικροβιοκτόνο δράση και καλή περιβαλλοντική συμπεριφορά. Καταστρέφει γρήγορα τους μικροοργανισμούς και στη συνέχεια αποσυντίθεται σε μη τοξικές ενώσεις [4].

3.6.3. Χλωριωμένες φαινόλες

Είναι πολύ αποτελεσματικές στη δράση εναντίον των περισσότερων συνήθων μικροοργανισμών, ειδικά των μυκήτων και των αλγών. Αυτές οι ενώσεις είναι αποτελεσματικά μικροβιοκτόνα όταν τροφοδοτούνται απευθείας στο νερό ψύξης. Πάντως, εξαιτίας της τοξικότητάς τους και τους κινδύνους που δημιουργούν για το περιβάλλον, η χρήση τους απαγορεύτηκε στις Η.Π.Α και σε πολλές άλλες χώρες [4].

3.6.4. Ισοθειαζόλες

Οι ισοθειαζόλες και άλλες οργανοτριαζίνες είναι μικροβιοκτόνα ευρέος φάσματος, ιδιαίτερα αποτελεσματικές εναντίον των βακτηρίων και δραστικές σε μια μεγάλη περιοχή τιμών pH. Δεν παρεμποδίζονται από τις περισσότερες οργανικές κι ανόργανες ενώσεις που υπάρχουν στα νερά και είναι συμβατές με ιοντικά και μη διασπαρτικά. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με οποιοδήποτε από τα οξειδωτικά μέσα [4].

3.6.5. Διτριβουτυλοξείδιο του κασσιτέρου (TBTO)

Το TBTO, $(\text{H}_9\text{C}_4)_3\equiv\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}\equiv(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, είναι τυπικό παράδειγμα της ομάδας των οργανομεταλλικών μικροβιοκτόνων. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον έλεγχο των αλγών και των μυκήτων, έναντι των οποίων παρουσιάζει μεγάλη τοξικότητα. Επίσης, έχει πολύ καλή δραστηριότητα εναντίον των αναερόβιων διαβρωτικών βακτηρίων [4].

3.7. Οξειδωτικά χημικά μέσα απολύμανσης

Τα χημικά οξειδωτικά παίζουν αρκετά σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία του νερού και προστίθενται σε αρκετά σημεία των εγκαταστάσεων ανάλογα με τις απαιτήσεις σχεδιασμού της διεργασίας. Συνήθως προστίθενται στην αρχή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού για την επίτευξη μίας σειράς στόχων, όπως είναι:

- ο έλεγχος της ανάπτυξης μικροοργανισμών στις δεξαμενές της εγκατάστασης επεξεργασίας,
- η απομάκρυνση χρώματος,
- η βελτίωση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (οσμή-γεύση),
- η καταστροφή ορισμένων οργανικών ρυπαντών και
- η ιζηματοποίηση μετάλλων.

Η χρήση των χημικών οξειδωτικών στο τέλος της εγκατάστασης επεξεργασίας έχει ως μοναδικό σκοπό την απολύμανση του νερού. Μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούνταν σχεδόν αποκλειστικά το αέριο χλώριο και τα υποχλωριώδη άλατα, σταδιακά όμως άρχισαν πλέον να χρησιμοποιούνται και άλλες ενώσεις, όπως το διοξείδιο του χλωρίου, οι χλωραμίνες, το τριχλωρο-ισοκυανουρικό οξύ (στερεό χλώριο) και το όζον [4].

3.7.1. Ενώσεις χλωρίου

Οι ενώσεις χλωρίου που χρησιμοποιούνται για την χλωρίωση του νερού είναι επιγραμματικά το αέριο χλώριο (Cl_2), το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2), τα υποχλωριώδη άλατα (CaOCl_2 , NaOCl , NaOCl (χλωρίνη οικιακή) το τριχλωρο-ισοκυανουρικό οξύ (CONCl_3) και οι χλωραμίνες στις οποίες το χλώριο αντιδρά με την αμμωνία και σχηματίζει τριών ειδών χλωραμίνες: τις μονοχλωραμίνες, τις διχλωραμίνες και τις τριχλωραμίνες. Τα οξειδωτικά μέσα, όπως είναι το χλώριο, μεταβάλλουν τη σύσταση και δομή των ενζύμων και τα αδρανοποιούν με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ο κανονικός ρυθμός μεταβολισμού. Τα απαραίτητα για τον μικροοργανισμό ένζυμα βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες, γεγονός που εξηγεί την μικροβιοκτόνο δράση του χλωρίου ακόμα και σε πολύ μικρή συγκέντρωση (0.5-1 mg/L). Επίσης, το χλώριο είναι δυνατόν να αντικαταστήσει ένα από τα υδρογόνα των αμινομάδων των πρωτεϊνών των κυττάρων οπότε η χλωραμίνη που σχηματίζεται είναι τοξική και επιφέρει τον θάνατο. Γενικά, το ατομικό οξυγόνο που σχηματίζεται κατά την διάλυση των οξειδωτικών στο

νερό είναι δυνατόν να αντιδράσει με τα ακόρεστα συστατικά του πρωτοπλάσματος του κυττάρου και να επιφέρει την θανάτωσή του [4].

3.7.2. Όζον (O₃)

Το όζον στην αέρια μορφή έχει μπλε χρώμα, στην υγρή μαύρο-μπλε και στη στερεά μαύρο. Το σημείο ζέσης του είναι -111.5 °C και το σημείο τήξης του -192.5 °C. Η σπουδαιότερη ιδιότητα του όζοντος είναι η ισχυρή οξειδωτική του δράση, γεγονός που το καθιστά πρώτη επιλογή όταν απαιτείται η εκτέλεση ισχυρά οξειδωτικών αντιδράσεων. Το όζον δρα πάνω στα αιωρούμενα ή στα διαλυμένα σωματίδια στο νερό με άμεση ή έμμεση οξείδωση, με οζονόλυση και με κατάλυση.

Οι αντιδράσεις άμεσης οξείδωσης του όζοντος, οι οποίες προκύπτουν από τη δράση ενός ατόμου ενεργού οξυγόνου, είναι συνήθως ακαριαίες καθώς το όζον έχει το μεγαλύτερο δυναμικό οξειδοαναγωγής από όλα τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού.

Το όζον παράγει επίσης αντιδράσεις έμμεσης οξείδωσης. Ένα μέρος του όζοντος που διαλύεται στο νερό διασπάται και σχηματίζει ελεύθερες ρίζες (HO[·]) οι οποίες αντιδρούν πολύ γρήγορα και οξειδώνουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις διαλυμένες στο νερό. Η διάσπαση αυτή του όζοντος επιτυγχάνεται σε υψηλές τιμές pH, οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό των ελεύθερων ριζών (HO[·])

Το όζον δρα επίσης δια μέσου της οζονόλυσης, παρεμβάλλοντας δηλαδή όλο το μόριό του σε άτομα που συνδέονται με πολλαπλούς δεσμούς με αποτέλεσμα να παράγονται δύο απλούστερα μόρια με διαφορετικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες από το αρχικό.

Εξαιτίας της μεγάλης οξειδωτικής απολυμαντικής του ισχύος το όζον όταν χρησιμοποιείται στην απολύμανση καταστρέφει τους παθογόνους μικροοργανισμούς (βακτήρια και ιούς), που απαντούν στο νερό. Δρα πιο γρήγορα και πιο αποτελεσματικά από τα άλλα απολυμαντικά. Συγκεντρώσεις όζοντος 0.1-0.2 mg/L είναι αρκετές για να έχουμε νερό σχεδόν ελεύθερο από μικροοργανισμούς σε διάστημα λίγων δευτερολέπτων. Μικροοργανισμοί ανθεκτικοί στο χλώριο, οι οποίοι οξειδώνονται και καταστρέφονται ταχύτατα από το όζον, είναι οι αμοιβάδες, οι κόκκοι, οι ευμύκητες, οι μυξομύκητες, τα άλγη, τα σπόρια και οι κύστες. Συγκεντρώσεις όζοντος 0.3-0.5 mg/L καταστρέφουν ή εξουδετερώνουν τους ιούς μέσα σε λίγα λεπτά σε σύγκριση με τις ώρες που χρειάζονται άλλα απολυμαντικά μέσα ακόμα και σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις.

Επιπλέον χρησιμοποιείται για την επίτευξη και άλλων στόχων, όπως απομάκρυνση του χρώματος του νερού, απομάκρυνση οσμών, απομάκρυνση του σιδήρου, του μαγγανίου και του θείου, απομάκρυνση οργανικών υλικών, διάσπαση των απορρυπαντικών και απομάκρυνση των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων [4].

Στον πίνακα 3.1. φαίνονται τα πλεονεκτήματα του όζοντος κατά την εφαρμογή του στην επεξεργασία του πόσιμου νερού σε σύγκριση με το χλώριο.

Πίνακας 3.1. Σύγκριση αποτελεσμάτων επεξεργασίας του πόσιμου νερού με χρήση όζοντος και χλωρίου [4]

	Χλώριο	Όζον
Οσμή	Δυσάρεστη	Καμία
Γεύση	Δυσάρεστη	Καμία
Χρώμα	Προς κίτρινο	Άχρωμο
Οξειδωτική ισχύς	Καλή	Υψηλή
Αντιβιοτική δράση	Σχεδόν καμία	Υψηλή
Αντιβακτηριακή δράση	Διαφέρει από είδος σε είδος	Πολύ ευρεία
Καταστροφική δράση στα παράσιτα	Ελαφρά	Υψηλή
Δράση σε μύκητες	Ελαφρά	Υψηλή
Δράση σε κύστες και σπόρια	Ελαφρά	Υψηλή
Δομική δράση σε μικρορυπαντές (υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, φαινόλες κλπ)	Καμία μέχρι ελαφρά	Υψηλή
Δράση σε δυσάρεστα οργανικά μόρια (οσμή, γεύση)	Καμία	Μεγάλη
Καταστροφική δράση σε άλγη και πρωτόζωα	Ελαφρά	Υψηλή
Μηχανισμός αντίδρασης και ενδιάμεση παραγωγή	Έμμεση οξείδωση με παραγωγή χλωραμινών, χλωροφαινόλων, τριαλομεθανίων κλπ	Άμεση οξείδωση με οξυγόνωση του νερού
Υπολειμματική δράση	ναι	όχι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

4.1. Εισαγωγή

Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους αντιμετώπισης της ρύπανσης των υδάτινων πόρων από τα αστικά υγρά απόβλητα είναι οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Αποβλήτων (ΕΕΑΑ). Οι ΕΕΑΑ έχουν ως σκοπό τον καθαρισμό (διαχωρισμό) των αστικών αποβλήτων από τα «βλαβερά» συστατικά που περιέχουν, ώστε αυτά να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον.

Ως «βλαβερά» συστατικά των αποβλήτων θεωρούνται τα ογκώδη αντικείμενα, η άμμος, τα μικρού μεγέθους στερεά που αιωρούνται στη μάζα των αποβλήτων (αιωρούμενα στερεά), τα οργανικά-φυσικά συστατικά (π.χ. υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη), οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα θρεπτικά στοιχεία (άζωτο και φώσφορος).

Αν τα απόβλητα διοχετευτούν χωρίς επεξεργασία σε ένα υδάτινο αποδέκτη δημιουργούν διάφορα προβλήματα. Τα ογκώδη στερεά, η άμμος, και τα αιωρούμενα στερεά προκαλούν περισσότερο αισθητική δυσαρέσκεια, παρά ουσιαστική ρύπανση του υδάτινου φορέα. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι υπεύθυνοι για την μετάδοση των ασθενειών στον άνθρωπο και σε άλλους οργανισμούς. Τα οργανικά συστατικά, το άζωτο και ο φώσφορος, είναι τα περισσότερο υπεύθυνα για τις δυσάρεστες καταστάσεις ρύπανσης. Και αυτό γιατί κάθε υδάτινος φορέας, αλλά και τα ίδια τα απόβλητα, περιέχουν μικροοργανισμούς που καταναλώνουν τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων, καθώς και το άζωτο και το φώσφορο, για να τραφούν και να πολλαπλασιαστούν καταναλώνοντας παράλληλα το οξυγόνο (δηλ. αναπνέοντας) που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό του φορέα μέχρι να το εξαφανίσουν τελείως. Το άζωτο και ο φώσφορος μπορεί να δημιουργήσουν το λεγόμενο φαινόμενο του ευτροφισμού, που εκδηλώνεται με την υπερβολική ανάπτυξη των φυκιών στον υδάτινο φορέα [6].

4.2. Βαθμός καθαρισμού-μονάδες επεξεργασίας

Το Συμβούλιο Υπουργών Περιβάλλοντος της ΕΕ εξέδωσε την οδηγία (271/91) για τον καθαρισμό των αστικών αποβλήτων, στην οποία προβλέπεται ότι θα πρέπει να εγκατασταθούν ΕΕΑΑ σε όλες τις πόλεις και τους οικισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Συγκεκριμένα, προτείνεται η πραγματοποίηση βιολογικού καθαρισμού για όλες τις πόλεις με πληθυσμό μεγαλύτερο από 15.000 ισοδύναμους κατοίκους μέχρι το 2.000 και για τις μικρότερες μέχρι το 2005. Επιπλέον, για τις πόλεις που βρίσκονται σε περισσότερο ευαίσθητες περιοχές προβλέπεται και τριτοβάθμιος καθαρισμός, ενώ για τις πόλεις σε λιγότερο ευαίσθητες περιοχές με λιγότερους από 150.000 ισοδύναμους κατοίκους, ο πρωτοβάθμιος καθαρισμός θεωρείται ότι είναι αρκετός [6].

Όπως αναφέρει και η οδηγία της ΕΕ, μια ΕΕΑΑ χαρακτηρίζεται από το βαθμό καθαρισμού, ο οποίος καθορίζεται από το ποια από τα βλαβερά συστατικά απομακρύνει. Τα ογκώδη στερεά, η άμμος και τα αιωρούμενα στερεά τουλάχιστον κατά 50 % και το οργανικό φορτίο σαν BOD₅ τουλάχιστον κατά 20 % απομακρύνονται

σχεδόν πάντα σε μια ΕΕΑΑ, οπότε ο καθαρισμός χαρακτηρίζεται ως πρωτοβάθμιος. Ο δευτεροβάθμιος ή συχνά αποκαλούμενος βιολογικός καθαρισμός αποσκοπεί στην απομάκρυνση των οργανικών συστατικών σαν BOD_5 τουλάχιστον κατά 70 – 90 %, COD τουλάχιστον κατά 75 % και των αιωρούμενων στερεών τουλάχιστον κατά 90 % και συχνά των παθογόνων μικροοργανισμών. Ο τριτοβάθμιος αφορά την απομάκρυνση και των θρεπτικών στοιχείων (φώσφορο και άζωτο).

Οι βασικές μονάδες σε μια ΕΕΑΑ με πρωτοβάθμιο καθαρισμό είναι οι εσχάρες (μια σειρά από μεταλλικές ράβδους στις οποίες συγκρατούνται τα ογκώδη στερεά), οι εξαμμωτές (ειδικά σχεδιασμένες δεξαμενές στις οποίες δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες ροής που προκαλούν την καθίζηση της άμμου σε αυτές) και οι δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (όπου καθιζάνει και απομακρύνεται μεγάλο μέρος των αιωρούμενων στερεών και μέρος των οργανικών συστατικών). Συχνά ένας εξαμμωτής περιέχει και διάταξη για την απομάκρυνση των ελαίων και λιπών που περιέχονται στα απόβλητα. Τα αιωρούμενα στερεά που καθιζάνουν στον πυθμένα των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης αποτελούν την πρωτοβάθμια λάσπη.

Μια ΕΕΑΑ με βιολογικό ή δευτεροβάθμιο καθαρισμό επιτυγχάνει όχι μόνο πρωτοβάθμιο, αλλά και δευτεροβάθμιο καθαρισμό, δηλ. σχεδόν πλήρη απομάκρυνση (μεγαλύτερη από 95%) των οργανικών συστατικών. Ο δευτεροβάθμιος καθαρισμός περιλαμβάνει την αερόβια επεξεργασία στην δεξαμενή αερισμού και την δευτεροβάθμια καθίζηση. Στην δεξαμενή αερισμού παρέχεται οξυγόνο στους μικροοργανισμούς τεχνητά με διατάξεις αερισμού, που καλούνται αεριστήρες για να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν. Έτσι, τα οργανικά συστατικά καταναλώνονται από τους μικροοργανισμούς, που όχι μόνο δεν είναι βλαβεροί, όπως οι παθογόνοι, αλλά αποτελούν και το "εργαλείο" καθαρισμού σε μια ΕΕΑΑ. Το μίγμα των μικροοργανισμών και της τροφής αποτελούν την καλούμενη «ενεργό ιλύ», οπότε και η μέθοδος αυτή του βιολογικού καθαρισμού καλείται μέθοδος ενεργού ιλύος. Η ιλύς αυτή απομακρύνεται από τη μάζα των αποβλήτων, αφήνοντας τα απόβλητα να περάσουν σε δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης (όμοιες με τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης), όπου η ιλύς καθιζάνει και συλλέγεται στον πυθμένα των δεξαμενών (δευτεροβάθμια λάσπη), ενώ τα καθαρισμένα απόβλητα υπερχειλίζουν από την περιφέρεια των δεξαμενών. Μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία τα καθαρισμένα απόβλητα μπορεί να διατεθούν ακίνδυνα στον υδάτινο αποδέκτη εφόσον ο αποδέκτης δεν κριθεί ότι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος, ώστε να απαιτείται τριτοβάθμια επεξεργασία. Τα καθαρισμένα πλέον απόβλητα υφίστανται μόνο τη διεργασία της απολύμανσης, συνήθως με χλωρίωση (με την προσθήκη απολυμαντικού χλωρίου), για την εξόντωση των παθογόνων μικροοργανισμών σε επιμήκεις μαιανδρικές δεξαμενές και διοχετεύονται πλέον μετά την αποχλωρίωση χωρίς κανένα φόβο στον αποδέκτη [6].

Τριτοβάθμια επεξεργασία πραγματοποιείται σε μια ΕΕΑΑ όταν τα επεξεργασμένα απόβλητα διοχετεύονται σε έναν αποδέκτη, όπου είναι πιθανή η δημιουργία συνθηκών ευτροφισμού ή όταν αναμένονται λειτουργικά προβλήματα στην ΕΕΑΑ, όπως π.χ. η ανύψωση ή η διόγκωση της λάσπης. Τότε γίνεται η απομάκρυνση του φωσφόρου ή/και του αζώτου με βιολογικές μεθόδους ή/και με τη χρήση χημικών.

Τα ογκώδη στερεά που συγκρατούνται στις εσχάρες και η άμμος που καθιζάνει στους εξαμμωτές, αφυδατώνονται και μεταφέρονται με απορριμματοφόρα σε χώρους υγειονομικής ταφής.

Η πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια λάσπη από τις δεξαμενές καθίζησης υφίσταται συμπύκνωση (αύξηση του ποσοστού των στερεών που περιέχει), σταθεροποίηση (μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών, των οσμών και της δυνατότητας της λάσπης να γίνει σηπτική) και αφυδάτωση-ξήρανση. Η σταθεροποίηση γίνεται αερόβια με τον αερισμό της λάσπης σε δεξαμενές όμοιες με τις δεξαμενές αερισμού ή αναερόβια.

Η αφυδάτωση της λάσπης αποσκοπεί στην απομάκρυνση μεγάλου μέρους του νερού που περιέχει και γίνεται με μηχανήματα (ταινιοφιλτρόπρεςες), ή με εξάτμιση απλώνοντας τη λάσπη σε ειδικές κλίνες (κλίνες ξήρανσης). Μετά την αφυδάτωση-ξήρανσή της, που δεν είναι πάντα απαραίτητα, η λάσπη διατίθεται σε χωματερή ή αν έχει πριν χωνευτεί και να κομποστοποιηθεί για λίπασμα [6].

4.3. Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων του Δήμου Χανίων

Η εγκατάσταση που βρίσκεται σε λειτουργία από το 1995 προβλέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων που αντιστοιχούν σε 105.500 ισοδύναμους κατοίκους, βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 5.000 ισοδύναμους κατοίκους και βοθρολύματα που αντιστοιχούν σε 7.000 ισοδύναμους κατοίκους, δηλαδή συνολικά εξυπηρετεί 117.500 ισοδύναμους κατοίκους και 26.000 m³/d.

Η επεξεργασία των λυμάτων γίνεται με την μέθοδο της ενεργοποιημένης λάσπης και η επεξεργασία της λάσπης με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης με παράλληλη αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για την απομάκρυνση του BOD₅ κατά 96% και των αιωρούμενων στέρεων κατά 95% [7].

Τα βασικά τμήματα της εγκατάστασης αναφέρονται παρακάτω.

4.3.1 Εσχάρωση

Η εσχάρωση γίνεται με τρεις αυτόματες εσχάρες (η μία είναι εφεδρική) με διάκενο μεταξύ των ράβδων 6mm. Η ενεργοποίηση του περιστρεφόμενου μηχανισμού απομάκρυνσης εσχαρωμάτων γίνεται με αισθητήρια διαφοράς πίεσεως αέρα οπότε τα εσχαρώματα αφού συμπιεστούν μεταφέρονται σε κάδο συλλογής μέσω μεταφορικής ταινίας [7].

4.3.2. Εξάμμωση - Αφαίρεση Λιπών

Λειτουργούν δύο δεξαμενές εξάμμωσης, αφαίρεσης λιπών. Ο συνολικός όγκος της κάθε δεξαμενής είναι 118m³ από τα οποία τα 75m³ είναι περιοχή εξάμμωσης και τα 43m³ ο όγκος της περιοχής αφαίρεσης λιπών.

Στα λύματα διοχετεύεται αέρας μέσω 11 κεραμικών διαχυτήρων. Με προβλεπόμενο χρόνο παραμονής των λυμάτων στην περιοχή εξάμμωσης μεγαλύτερο από 7min επιτυγχάνεται η αφαίρεση του 90% του αριθμού των σωματιδίων που έχουν διάμετρο μεταξύ 0,16 και 0,20 mm. Τα επιπλέοντα υλικά απομακρύνονται μέσω ειδικού μηχανισμού και συγκεντρώνονται σε φρεάτιο συλλογής. Επίσης λειτουργεί ειδική διάταξη έκπλυσης οργανικών υλικών και απομάκρυνσης της υγρασίας από την άμμο [7].

4.3.3. Πρωτοβάθμια Καθίζηση

Υπάρχουν δύο δεξαμενές, διαμέτρου 22 m η καθεμία. Τα λύματα εισέρχονται στο κέντρο της δεξαμενής και εξέρχονται ακτινικά μέσω υπερχειλιστών. Η κάθε δεξαμενή είναι εφοδιασμένη με περιστρεφόμενη γέφυρα και φέρει ξέστρο στον πυθμένα για να παρασύρει την λάσπη στο κεντρικό φρεάτιο. Η απόδοση της πρωτοβάθμιας καθίζησης είναι απομάκρυνση BOD₅ κατά 33% και αιωρούμενων στερεών κατά 60% [7].

4.3.4. Δεξαμενή Επιλογής

Στην δεξαμενή που έχει όγκο 485 m³ αναμιγνύονται υπό ανοξικές συνθήκες τα πρωτοβάθμια λύματα με την ανακυκλοφορία από τις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης.

Η δεξαμενή έχει κατασκευαστεί για να εμποδίσει την ανάπτυξη ανεπιθύμητων νηματοειδών βακτηριδίων στα επόμενα στάδια της εγκατάστασης [7].

4.3.5. Δεξαμενές Αερισμού

Τα λύματα από την δεξαμενή επιλογής οδηγούνται μέσω μεριστών ροής στις τέσσερις δεξαμενές αερισμού που κάθε μία έχει διαστάσεις 60 m μήκος 8,4 m πλάτος και 4,50 m ωφέλιμο βάθος. Σε κάθε δεξαμενή υπάρχει ανοξική και αερόβια ζώνη. Τα λύματα οξυγονώνονται μέσω διαχυτήρων μεμβράνης λεπτής φουσαλλίδος που βρίσκονται στον πυθμένα των δεξαμενών. Παράλληλα με την αφαίρεση του οργανικού φορτίου γίνεται και νιτροποίηση. Για την απομάκρυνση του αζώτου γίνεται μερική απονιτροποίηση στην ανοξική ζώνη μέσω ανακυκλοφορίας των νιτροποιημένων εκροών. Ο συνολικός όγκος των δεξαμενών είναι 9.072 m³ [7].

4.3.6. Δεξαμενές Δευτεροβάθμιας Καθίζησης

Υπάρχουν τρεις δεξαμενές διαμέτρου 33 m και όγκου 2.130 m³ η κάθε μία. Η ροή εισόδου των λυμάτων έχει την ίδια μορφή με την πρωτοβάθμια ενώ για την εκροή οι δύο

(παλαιότερες δεξαμενές) φέρουν περιμετρικούς επιφανειακούς υπερχειλιστές και η νεώτερη υποεπιφανειακούς ακτινικούς σωλήνες υπερχείλισης. Η πλεονάζουσα ίλος αντλείται προς την μηχανική πάχυνση και η ίλος ανακυκλοφορίας αντλείται προς την δεξαμενή επιλογής [7].

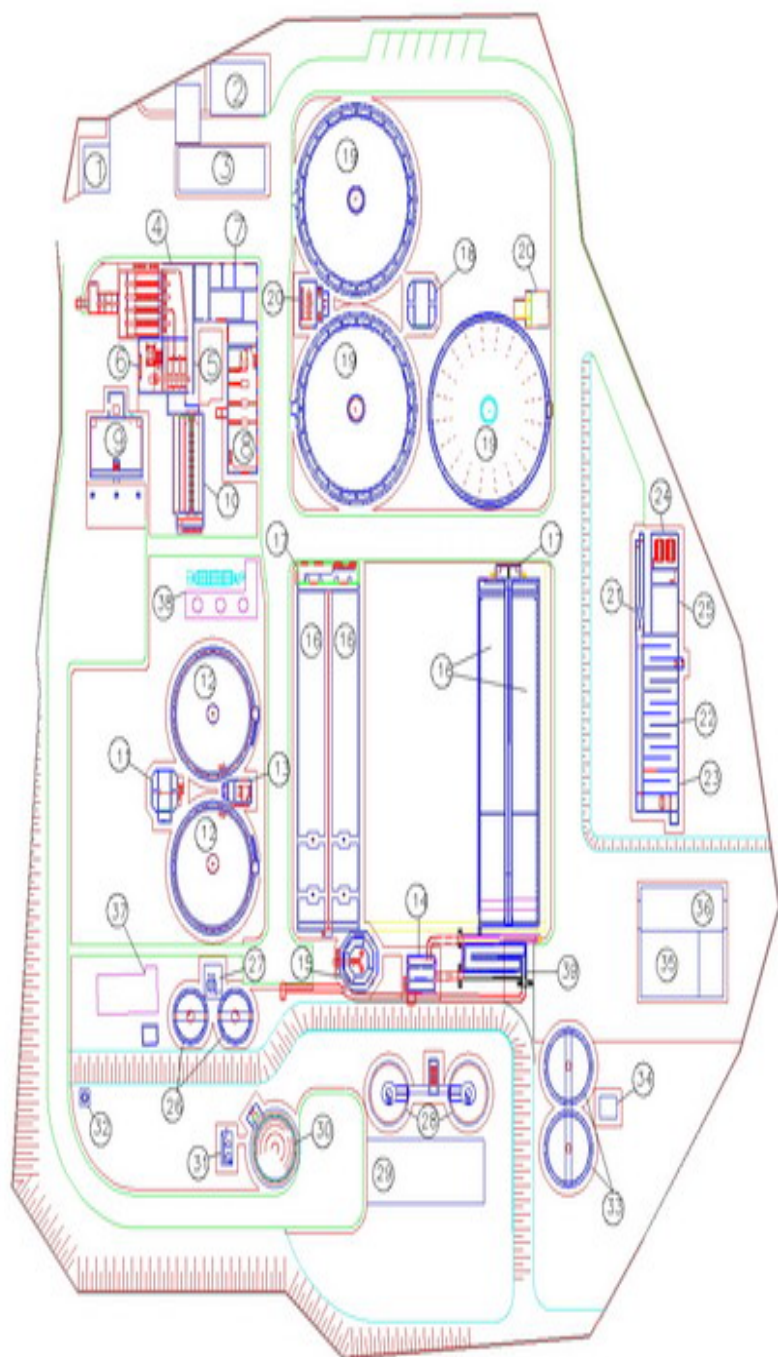
4.3.7. Δεξαμενή Χλωρίωσης

Η απολύμανση των λυμάτων επιτυγχάνεται μέσω τροφοδοσίας διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου με 15% ενεργό χλώριο. Η δεξαμενή χλωρίωσης έχει διαστάσεις 24 m μήκος, 10 m πλάτος και 2,5 m βάθος δίνοντας ωφέλιμο όγκο 600m³. Ο χρόνος επαφής είναι 30 min με σχεδιαζόμενη συγκέντρωση κοπρανωδών κολοβακτηριδίων μετά την απολύμανση της τάξεως 176 αποικιών/100 ml. Στο τέλος της δεξαμενής χλωρίου γίνεται και αποχλωρίωση των λυμάτων.

Ο υποθαλάσσιος αγωγός διάθεσης από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας διαμέτρου 710 mm έχει μήκος 110 m και καταλήγει σε βάθος 16m [7].

4.3.8. Μηχανική Πάχυνση της Λάσπης

Η δευτεροβάθμια λάσπη υφίσταται πάχυνση με δύο φυγόκεντρους δυναμικότητας κάθε μίας 25 m³/h και 175 kg/h. Η παραγόμενη λάσπη οδηγείται στην προπάχυνση, ενώ υπάρχει δυνατότητα απ' ευθείας παροχέτευσης και στους χωνευτές ή στην μεταπάχυνση [7].



Σχήμα 4.1: Κάτοψη της εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του Νομού Χανίων

1. ΦΥΛΑΚΙΟ ΕΙΣΟΔΟΥ
2. ΚΑΤΟΙΚΙΑ ΦΥΛΑΚΑ
3. ΔΙΟΙΚΗΤΗΡΙΟ - ΧΗΜΙΚΟ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
4. ΑΙΘΟΥΣΑ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΚΟΧΛΙΩΝ ΑΡΧΙΜΗΔΗ
5. ΑΙΘΟΥΣΑ ΕΣΧΑΡΩΝ
6. ΚΤΙΡΙΟ ΠΛΥΣΗΣ ΑΜΜΟΥ ΚΑΙ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΕΣΧΑΡΩΜΑΤΩΝ
7. ΚΤΙΡΙΟ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΣΙΟΥ
8. ΚΤΙΡΙΟ ΑΕΡΟΣΥΜΠΙΕΣΤΩΝ
9. ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΚΑΙ ΑΝΤΛΙΟΣΤΑΣΙΟ ΒΟΘΡΟΛΥΜΑΤΩΝ
10. ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΑΜΜΟΣΥΛΛΟΓΗΣ ΛΙΠΟΣΥΛΛΟΓΗΣ
11. ΜΕΡΙΣΤΗΣ ΡΟΗΣ ΠΡΟΣ Α ΚΑΘΙΖΗΣΗ
12. ΔΕΞΑΜΕΝΗ Α ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ
13. ΑΝΤΛΙΟΣΤΑΣΙΟ ΑΠ ΒΑΘΜΙΑΣ ΛΑΣΠΗΣ
14. ΠΡΟΜΕΡΙΣΤΗΣ ΑΕΡΙΣΜΟΥ
15. ΜΕΡΙΣΤΗΣ ΑΕΡΙΣΜΟΥ
16. ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΑΕΡΙΣΜΟΥ
17. ΑΝΤΛΙΟΣΤΑΣΙΟ ΕΠΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ ΑΕΡΙΖΟΜΕΝΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ
18. ΜΕΡΙΣΤΗΣ ΡΟΗΣ Β ΚΑΘΙΖΗΣΗ
19. ΔΕΞΑΜΕΝΗ Β ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ
20. ΑΝΤΛΙΟΣΤΑΣΙΟ ΕΠΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ ΑΕΡΙΖΟΜΕΝΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ
21. ΜΕΤΡΗΤΗΣ ΠΑΡΟΧΗΣ (VERTURI)
22. ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ
23. ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΑΝΑΡΡΥΘΜΙΣΗΣ ΦΡΕΑΤΙΟ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΟΥ
24. ΚΤΙΡΙΟ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ
25. ΚΤΙΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΝΕΡΟΥ
26. ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΠΡΟΠΑΧΥΝΣΗΣ
27. ΑΝΤΛΙΟΣΤΑΣΙΟ ΠΡΟΠΑΧΥΝΣΗΣ
28. ΧΩΝΕΥΤΗΣ ΙΛΥΟΣ
29. ΚΤΙΡΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ
30. ΑΕΡΟΦΥΛΑΚΙΟ
31. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ
32. ΔΑΥΛΟΣ ΚΑΥΣΗΣ
33. ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΜΕΤΑΠΑΧΥΝΣΗΣ
34. ΑΝΤΛΙΟΣΤΑΣΙΟ ΜΕΤΑΠΑΧΥΝΣΗΣ
35. ΚΤΙΡΙΟ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ
36. ΚΤΙΡΙΟ ΣΥΝΕΡΓΕΙΟΥ ΟΧΗΜΑΤΩΝ - ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΩΝ
37. ΣΥΓΚΡΟΤΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΠΑΧΥΝΣΗΣ
38. ΚΤΙΡΙΟ ΑΠΟΣΜΗΣΗΣ

Στο σχήμα 4.1. φαίνεται η κάτοψη της εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του Νομού Χανίων. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν όπως φαίνεται και στο υπόμνημα στο σημείο 19, δηλαδή τη Δεξαμενή Β' Καθίζησης η οποία φαίνεται στην εικόνα 4.1.



Εικ. 4.1. Δεξαμενή Β Καθίζησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

5.1. Εισαγωγή

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων όπως ο ευτροφισμός, η μόλυνση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών, αυτά αποτελούν απειλή τόσο στην οικονομική ευημερία όσο και στην ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα, το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα [8].

Στην προσπάθεια να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή επεξεργασία των λυμάτων καθώς επίσης και του νερού, με το μικρότερο δυνατό κόστος μια σειρά από διαδικασίες μελετούνται και δοκιμάζονται καθημερινά. Η φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Photocatalytic Degradation Process, PCD) αποκτά όλο και μεγαλύτερη σημασία στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, κυρίως αυτών που περιέχουν μικρές ποσότητες ανθεκτικών οργανικών ενώσεων. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου που την κάνουν τόσο σημαντική είναι:

- η πλήρης αποδόμηση των οργανικών μορίων,
- η απουσία υπολειμματικών υλικών (δευτερογενή απόβλητα) που να απαιτούν κάποια μορφή διαχείρισης,
- το χαμηλό κόστος, και
- η απαίτηση για σχετικά ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας
- η απολυμαντική δράση

Ανάλογου σημαντικού όγκου είναι και οι επιστημονικές δημοσιεύσεις ερευνητικών αποτελεσμάτων και πρακτικών εφαρμογών της φωτοκατάλυσης. Υπάρχει επίσης και ένας σεβαστός αριθμός από άρθρα που απεικονίζουν την προσπάθεια που γίνεται στους διάφορους τομείς, στους οποίους η φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή. Στα άρθρα γίνεται επεξήγηση της χρήσης της φωτοκατάλυσης για την εξυγίανση, απομάκρυνση μολυντών και αποϊοντοποίηση του αέρα, ενώ σε άλλα παρουσιάζονται στοιχεία γύρω από τη φωτοσυνθετική και φωτοκαταλυτική διεργασία ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών (semiconductor-sensitised) για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, καρκινικών κυττάρων, ιών και βακτηρίων. Σε άλλα γίνεται εκτίμηση των υπάρχοντων πληροφοριών που σχετίζονται με εμπορικές εφαρμογές της διαδικασίας, χωρίς όμως να παρέχονται στοιχεία σχετικά με τα κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά μονάδων, παρά μόνο των χημικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα [8].

5.2. Έννοια και βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης

5.2.1. Τι είναι φωτοκατάλυση και φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης

Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη».

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών χημικών ειδών (κυρίως ριζών υδροξυλίου OH^\cdot) σε ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος ($300\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$). Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση ριζών OH^\cdot πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς, ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Photocatalytic Degradation Process - PCD)

Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των ριζών υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξείδωσης περιλαμβάνουν:

- Ανάλυση με ESR (Electron Spin Resonance – φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού) και προσδιορισμών των OH^\cdot ως των πλέον κοινών ριζών.
- Την διαπίστωση επιφανειακής φωτοκαταλυτικής υδροξυλίωσης για την αποδόμηση οργανικών μορίων.
- Το ανίχνευση συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα αντιδράσεων υδροξυλίωσης [8]

5.2.2. Φωτοκαταλύτες και τα χαρακτηριστικά τους

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι:

- Φωτοενεργός
- Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Χαμηλού κόστους
- Μη τοξικός

Αυτές είναι οι ιδιότητες που ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να έχει. Στην πράξη κανένας φωτοκαταλύτης δεν έχει όλες αυτές τις ιδιότητες.

Ο φωτοκαταλύτης βασίζεται τη δραστηριότητα του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπίπτουν στην επιφάνεια του, τα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από την ζώνη σθένους (valance band) στην ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Αυτή η μετάπτωση δημιουργεί θετικά φορτισμένες σπές στη

στοιβάδα σθένους που αντιδρά με το υδατικό μέσο παράγοντας ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (OH[·]) [8].

Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, εξαρτάται από το την ενέργεια κενής ζώνης (band gap energy) του φωτοκαταλύτη και δίδεται από τη σχέση 1 :

$$E_{bg} = 1240 / \lambda_{min} [\text{eV}] \quad (1)$$

Όπου:

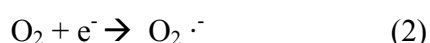
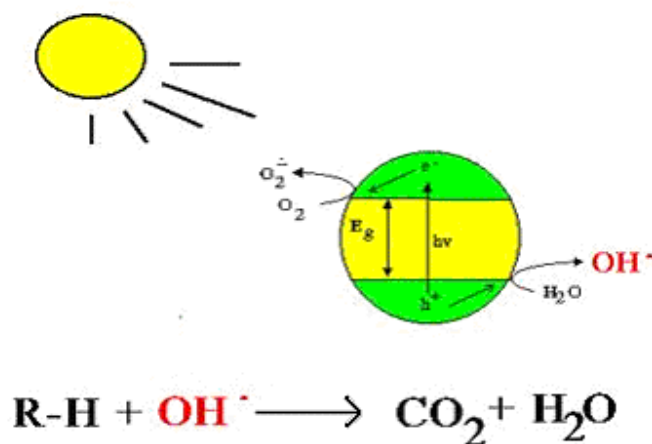
E_{bg} : ενέργεια κενής ζώνης (Band Gap Energy)

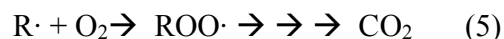
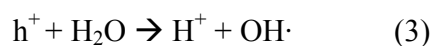
λ_{min} : ελάχιστο μήκος κύματος

Συντελεστής = 1240 [eV * nm]

5.2.3. Μηχανισμός

Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση στηρίζεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση ημιαγωγίμων υλικών (TiO₂, ZnO, κ.α.) με ακτινοβολία μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($h\nu > E_{bg}$). Η φωτοενεργοποίηση των καταλυτών αυτών προκαλεί το διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών (e⁻/h⁺), τα οποία δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντιστοίχως, ικανά να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [1-5], οι οποίες οδηγούν στην πλήρη καταστροφή των οργανικών ρύπων (Σχήμα 5.1).



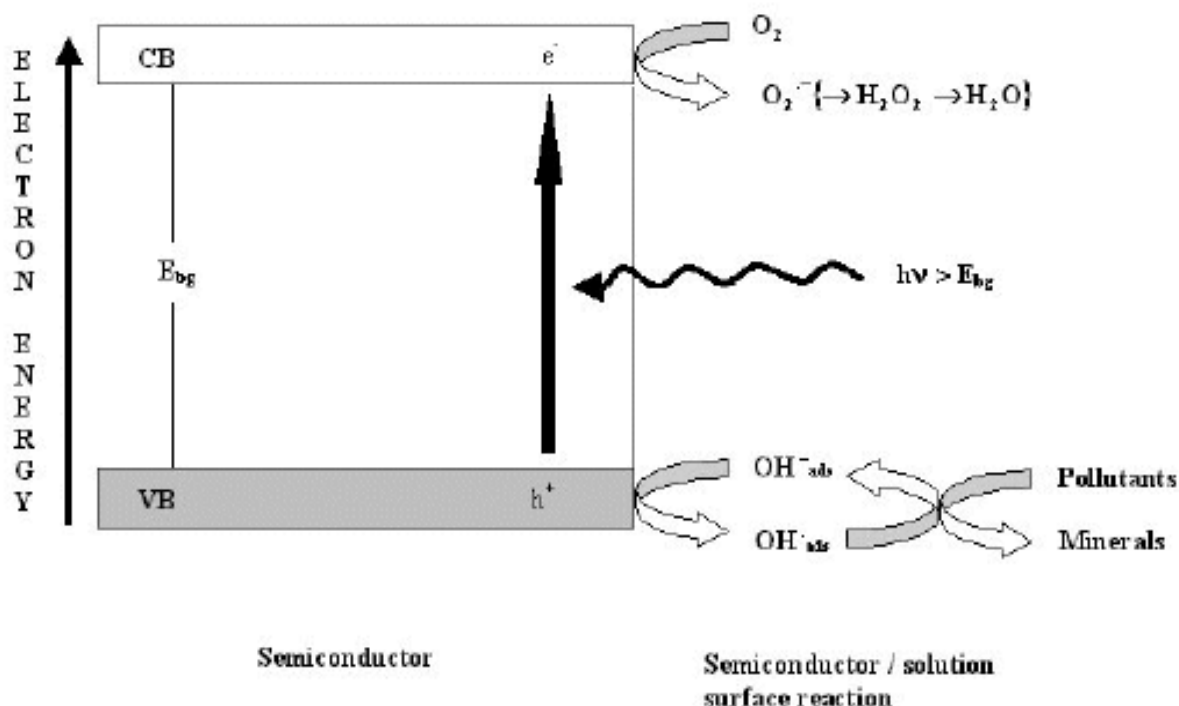


Σχήμα 5.1: Χημικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις [8]

Για το σχήμα 5.2. που ακολουθεί, απαραίτητο είναι να διευκρινίσουμε κάποιους όρους για την κατανόηση του:

- *Conduction band (CB ζώνη αγωγιμότητας* : Μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών ενεργειακών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα (ή σχεδόν ελεύθερα). Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες ημιαγωγών και μονωτών.
- *Valence band (VB ζώνη σθένους*: Η ενεργειακή ζώνη με την μεγαλύτερη ενέργεια σε ένα ημιαγωγό (ή μονωτή) που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 Kelvin.
- *Band gap (BG)*: Το ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.
- *Band gap energy (E_{bg})*: Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

Μια απλοποιημένη αλλά αρκετά επεξηγηματική αναπαράσταση της φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2



Σχήμα 5.2. Εικονική απεικόνιση του φαινομένου της φωτοκατάλυσης [8]

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.2., η πρόσπτωση πάνω σε ένα φωτοκαταλύτη που τις περισσότερες φορές είναι ένα ημιαγωγός (π.χ. TiO_2) ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίησή του. Σύμφωνα με αυτά που παρουσιάζονται στην Παράγραφο 5.2.2, η ενεργοποίηση αυτή είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ενέργεια είναι μεγαλύτερη ή ίση από την ενέργεια κενής ζώνης (E_{bg} : Band Gap Energy). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους (valence band) στην ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θετικά φορτισμένου κενού (hole, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτά τα φωτοενεργοποιημένα κενά έχουν ως αποτέλεσμα την οξειδωση του νερού και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίων. Τα τελευταία στη συνέχεια αντιδρούν με τους ρυπαντές και τους διασπούν σε απλούστερα συστατικά. Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) αντιδρούν με το οξυγόνο δίνοντας είτε H_2O_2 ή H_2O .

Οι παράλληλες αυτές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο ως καταλυτικό. Μάλιστα, οι υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τα κενά h^+ αλλά και από H_2O_2 από ρίζες O_2^- . Το H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί, παράγοντας ρίζες υδροξυλίων που φυσικά έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.

5.3. Εφαρμογές της διαδικασίας στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Σε δημοσιευμένα άρθρα [9-23] παρουσιάζονται αρκετές εφαρμογές της φωτοκατάλυσης σε αντίστοιχα οργανικά μόρια και ανόργανες ενώσεις. Όλες αυτές οι ενώσεις υπάρχουν διαλυμένες τόσο σε αστικά όσο και βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Κάποιες δε από αυτές είναι εξαιρετικά δύσκολο να απομακρυνθούν από το νερό μέσα από μια κλασική βιολογική διαδικασία όπως αυτή της ενεργού ιλύος και γι' αυτό η ανάγκη μιας πιο ενεργής επεξεργασίας όπως της φωτοκατάλυσης κρίνεται απαραίτητη.

5.4. Δυνατότητες και περιορισμοί της χρήσης φωτοκατάλυσης στην απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων

Για όλες τις αναπτυσσόμενες χώρες, η επαναχρησιμοποίηση αστικών υγρών αποβλήτων κυρίως στη γεωργία αποτελεί μια μελλοντική ανάγκη. Δυστυχώς όμως, από τεχνικής άποψης η επαναχρησιμοποίηση περιορίζεται από την αδυναμία των συμβατικών τεχνικών να απομακρύνουν πλήρως (ή ικανοποιητικά) μολυντές όπως οι παθογόνοι μικροοργανισμοί. Για το λόγο αυτό άλλωστε η βιολογική επεξεργασία δεν αποτελεί από μόνη της λύση στο πρόβλημα και χημικές (χλωρίωση, οζόνωση) ή

φυσικοχημικές (υπεριώδεις ακτινοβολίες) μέθοδοι χρησιμοποιούνται με μόνο ουσιαστικά σκοπό την απολύμανση των εκροών.

Η χλωρίωση είναι η πλέον κοινή μέθοδος απολύμανσης με σημαντική αποτελεσματικότητα στη θανάτωση βακτηρίων και ιών. Δυστυχώς όμως πολύ συχνά σχηματίζονται παραπροϊόντα όπως οι χλωραμίνες, με σημαντικές τοξικές δράσεις. Η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (ultra violet radiation, UV) ως εναλλακτικής λύσης είναι αξιοσημείωτη με σημαντικά αποτελέσματα, μικρό κόστος λειτουργίας, ασφαλής χρήση και μη παραγωγή παραπροϊόντων. Δυστυχώς όμως και πάλι, η τυχόν παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στην εκροή έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της δράσης του UV, καθώς σημαντικό μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας απορροφάται από τα σωματίδια αυτά. Τέλος η χρήση του όζοντος έδωσε τα πλέον εντυπωσιακά αποτελέσματα με τουλάχιστον τρία όμως σημαντικά μειονεκτήματα:

- i Το μεγάλο κόστος εγκατάστασης
- ii Το μεγάλο κόστος λειτουργίας
- iii Την ανάγκη για συντήρηση από εξειδικευμένο προσωπικό

Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι η μέθοδος δε δουλεύει το ίδιο καλά, όταν υπάρχει αύξηση της οργανικής ύλης.

Η έρευνα πάνω στην αποτελεσματικότητα των μέσων απολύμανσης (τριτοβάθμια επεξεργασία) συνεχίζεται εδώ και χρόνια. Στην προσπάθεια επιστημόνων και μηχανικών να επιτύχουν τη μέγιστη δυνατή απομάκρυνση παθογόνων με το μικρότερο δυνατό κόστος, καινούργιες μέθοδοι και τεχνικές χρησιμοποιούνται. Μια από αυτές τις τεχνικές είναι και αυτή της φωτοκατάλυσης.

5.5. Ιστορική ανασκόπηση

Η φωτοχημική επεξεργασία με τη χρήση υδατοδιαλυτών χημικών ενώσεων για την παραγωγή οξειδωτικών μορίων ως τεχνολογία απολύμανσης συμβαδίζει χρονικά με αυτή της υπεριώδους ακτινοβολίας στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Το κόστος όμως αυτής της μεθόδου ήταν σημαντικά υψηλό, παρόμοιο με αυτό της οζόνωσης ενώ η αποτελεσματικότητά της αμφισβητήθηκε.

Η χρήση ετερογενούς φωτοκαταλύτη, όπως είναι το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2), για την επεξεργασία «δύσκολων» οργανικών μολυντών στο νερό στη δεκαετία του 1980, έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα με ταυτόχρονα μικρό (σχετικά) κόστος. Το γεγονός ότι για να λειτουργήσει μια τέτοια διαδικασία επεξεργασίας είναι αναγκαία η παρουσία μιας πηγής φωτός, που συχνά ήταν (και είναι) μονάδες UV (που ήδη χρησιμοποιούνταν για απολύμανση λυμάτων), γέννησε την ιδέα αξιοποίησης του φαινομένου στην τριτοβάθμια επεξεργασία. Το σκεπτικό μέσα από το συνδυασμό αυτό ήταν ουσιαστικά η αύξηση της απόδοσης της απολύμανσης που επιφέρει η υπεριώδης ακτινοβολία μέσα από την προσθετική δράση της φωτοκατάλυσης.

Έτσι στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ανοίγει ένα καινούργιο κεφάλαιο στην επιστήμη της φωτοκατάλυσης καθώς γίνεται προσπάθεια μελέτης της δυνατότητας εφαρμογής της τεχνολογίας στην απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων [8].

5.6. Η φωτοκατάλυση ως τεχνολογία απολύμανσης

Η φωτοκατάλυση ως μέσο απολύμανσης δεν διαφέρει ουσιαστικά από τη φωτοκατάλυση ως μέσο επεξεργασίας. Τα οξειδωτικά μόρια που παράγονται από το νερό κατά την πρόσπτωση του φωτός στον ετερογενή καταλύτη έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση των οργανικών μορίων που συνθέτουν την κυτταρική μεμβράνη των παθογόνων μικροοργανισμών. Παρόμοια δράση εμφανίζουν όλα τα οξειδωτικά μέσα απολύμανσης όπως το όζον ή η χλωρίωση [8].

5.7. Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού

Η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση του πόσιμου νερού. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των ελεύθερων υδροξυλικών ριζών $\text{OH}\cdot$ σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών.

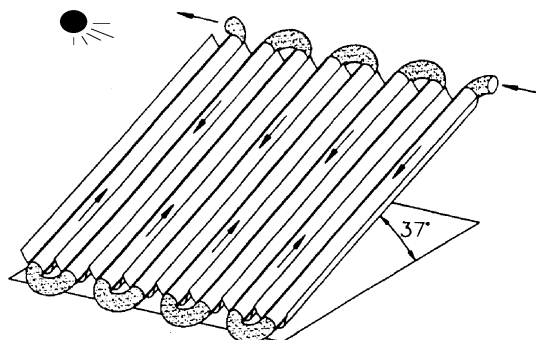
Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού σε σχέση με την κλασική μέθοδο απολύμανσης, είναι η απουσία των οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται κατά τη χλωρίωση και τα οποία είναι διεθνώς αποδεδειγμένο ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Σημαντικό όμως μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης είναι η απουσία οποιασδήποτε υπολειμματικής δράσης του οξειδωτικού, γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει την εφαρμογή της χωρίς την παρουσία χλωρίου. Η χρησιμοποίηση όμως της φωτοκατάλυσης ως προδρόμου σταδίου απολύμανσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του χρησιμοποιούμενου χλωρίου, άρα και της ποσότητας των δημιουργούμενων οργανοχλωριωμένων παραγώγων.

5.8. Φυσικές συνθήκες φωτισμού

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ως μέθοδος αντιρρύπανσης, παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες οξειδωτικές μεθόδους ($\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-B}$) το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξ' ίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια. Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοσή της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί και με το διάχυτο φωτισμό [8].

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Επιπλέον καθίσταται δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, όπου η χρησιμοποίηση λαμπτήρων κρίνεται πλήρως αντιοικονομική. Πιλοτικές εγκαταστάσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πόσιμου ύδατος ή υγρών αποβλήτων με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός λειτουργούν ήδη στα ερευνητικά κέντρα SANDIA και SERI των ΗΠΑ

καθώς και στις εγκαταστάσεις της ΕΕ στην Ισπανία (Platforma Solar de Almeida) (Σχήμα 5.3.) [8].



Σχήμα 5.3: Σχηματική παράσταση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός. Καταλύτης TiO_2 σε μορφή αιωρήματος [25]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.

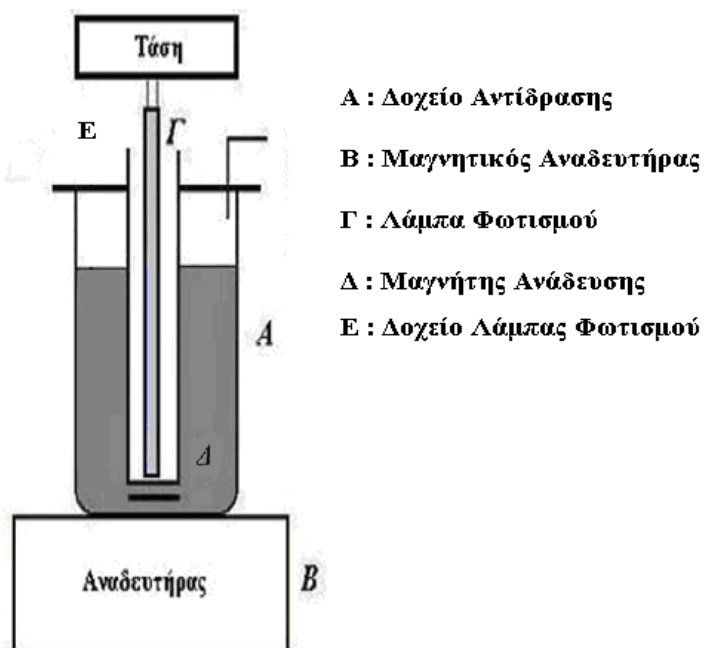
6.1 Υλικά και Μέθοδοι

6.1.1.Υλικά

Τα πειράματα που περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα που ελήφθησαν από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων του Δήμου Χανίων. Μερικές πειραματικές συνθήκες εφαρμόστηκαν σε δείγμα νερού από την Πηγή Καλαμιώνας στην περιοχή Αγιιάς του Νομού Χανίων. Το Πολυτεχνείο Κρήτης μας παρέιχε το αντιδραστήριο του οξειδίου του τιτανίου σε 3 διαφορετικά είδη: Degussa P25 (80% Anatase + 20% Rutile), Rutile Tronox HP₂ (100% Rutile) και Millennium PC₅₀₀ (100% Anatase) όπου χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη σε διάφορες συγκεντρώσεις (0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 και 1 gr/L).

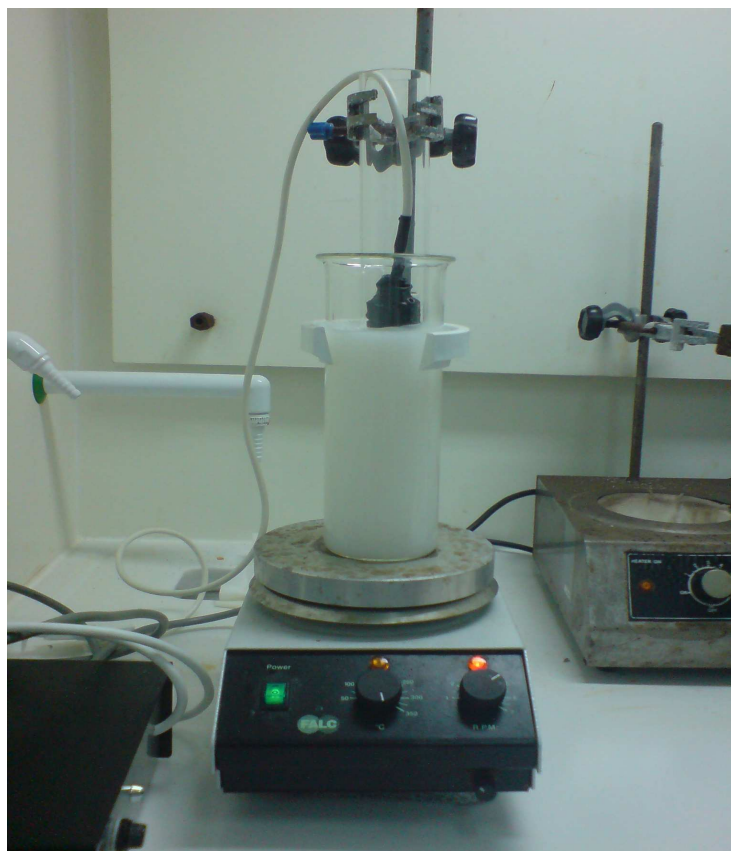
6.1.2.Συσκευές

Η διάταξη του αντιδραστήρα φαίνεται στο σχήμα 6.1. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο πυρίμαχα σκεύη, (Σχήμα 6.1, A) το ένα σκεύος μικρότερης διατομής από το άλλο για να μπορεί να εφαρμόζει ανάλογα. Οι διαστάσεις τους είναι για το σκεύος A: 6,5 cm ενώ για το σκεύος E: 4 cm. Ένας λαμπτήρας Radium Ralutec 9W/78 UVA 350-400nm – G23 τοποθετήθηκε στο σκεύος μικρότερης διατομής, το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε απόσταση 2,5 cm από τον πυθμένα του σκεύους μεγαλύτερης διατομής. Με ένα μαγνητικό αναδευτήρα πραγματοποιήθηκε η ανάδευση στις 400-500 rpm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

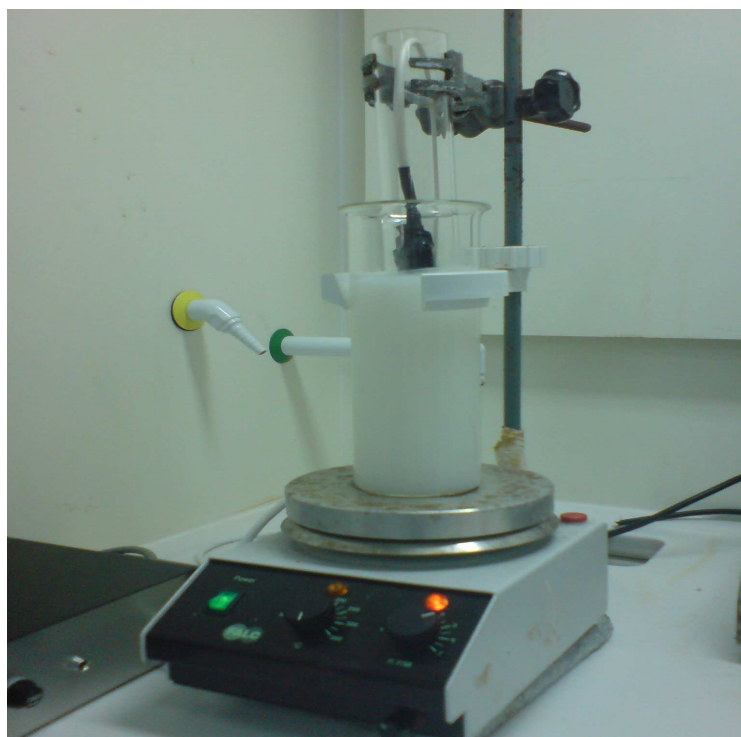


Σχήμα 6.1: Εργαστηριακός Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας φαίνεται στις εικόνες 6.1, 6.2, 6.3.



Εικόνα 6.1



Εικόνα 6.2

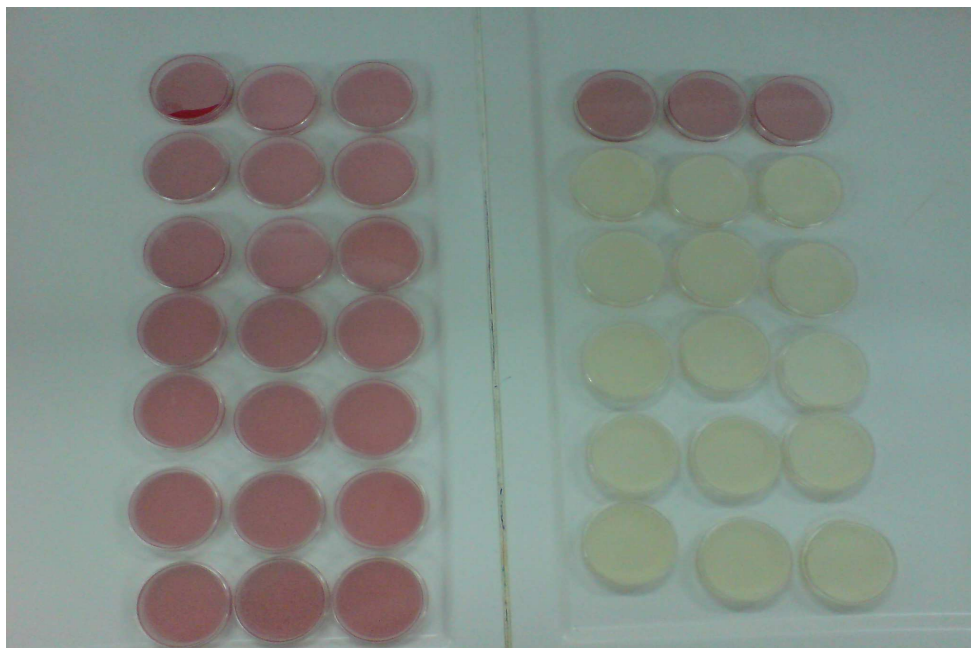


Εικόνα 6.3

6.1.3. Καλλιέργεια βακτηρίων και καταμέτρηση των αποικιών τους σε στερεά υποστρώματα

Τα ολικά κολοβακτήρια (total coliforms) και οι εντερόκοκκοι (Enterococci) χρησιμοποιήθηκαν σαν βακτηριακοί δείκτες και μετρήθηκαν στα πειράματα. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την διαδικασία της καλλιέργειας των μικροοργανισμών σε στερεά υποστρώματα και την μετέπειτα καταμέτρηση των αποικιών τους. Παρασκευάστηκαν τριβλία με θρεπτικό υπόστρωμα ανάλογο για κάθε κατηγορία βακτηρίων. Το υπόστρωμα για τα ολικά κολοβακτήρια αποτελείται από 7,62gr Membrane Lauryl Sulphate Broth (Lab M, Αγγλία) /100 ml απιον.νερού και από 1,5 gr Agar No 1 (Lab M, Αγγλία) /100 mL απιονισμένου νερού.

Το υπόστρωμα για τους εντερόκοκκους αποτελείται από 4,35 gr Slanetz & Bartley Medium (Lab M, Αγγλία) /100 mL απιονισμένο νερό. Η συγκέντρωση των καταμετρηθέντων βακτηρίων εκφραζόταν σε μονάδες σχηματιζόμενων αποικιών (colony forming units) ανά όγκο δείγματος (cfu/mL). Στις εικόνες 6.4 και 6.5 φαίνονται τα θρεπτικά υποστρώματα καθώς και η παρασκευή τους.



Εικόνα 6.4



Εικόνα 6.4

6.1.4. Θρεπτικά Υποστρώματα

6.1.4.1. Membrane Lauryl Sulphate Agar (MLSA)

Το Membrane Lauryl Sulphate Agar είναι ένα επιλεκτικό μέσο για την ανίχνευση και απομόνωση των ολικών κολοβακτηρίων (total coliforms) στους 37 °C και των θερμοανθεκτικών κοπρανώδων κολοβακτηρίων (Fecal Coliforms) στους 44 °C. Τα ολικά κολοβακτήρια περιλαμβάνουν τα αερόβια και προαιρετικά αναερόβια μη σπορογόνα Gram- αρνητικά βακτήρια, τα οποία ζημώνουν την λακτόζη με παραγωγή αερίου στους 37 °C. Τα κοπρανώδη κολοβακτήρια παράγουν ινδόλη από την τρυπτοφάνη στους 44,5 °C και βρίσκονται στο γαστρεντερικό σωλήνα του ανθρώπου και των άλλων θερμόαιμων ζώων. Τα συστατικά του Membrane Lauryl Sulphate Agar αναφέρονται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1 Σύσταση του υποστρώματος MLSA(Lab M,Αγγλία)

Συστατικά	Συγκέντρωση (g/L)
Peptone	39
Yeast Extract	6
Lactose	30
Phenol Red	0,2
Sodium lauryl sulphate	1
Agar	15
pH	7,4±0,2

Η προετοιμασία του θρεπτικού υποστρώματος γίνεται ως εξής: Διαλύουμε 7,62gr Membrane Lauryl Sulphate Broth και 1,5 gr Agar N₀ 1 σε απιονισμένο νερό στους 45 °C έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές μείγμα. Το τοποθετούμε σε κλίβανο αποστείρωσης στους 121 °C και 1,2 bar πίεση για 15 λεπτά. Υπολογίζουμε την ποσότητα έτσι ώστε κάθε ένα τριβλίο να έχει περίπου 5 mL υποστρώματος. Τα τριβλία με το υπόστρωμα διατηρούνται σε συνθήκες δωματίου μέχρι αυτό να στερεοποιηθεί και έχουν χρώμα βαθύ κόκκινο. Μετά τον εμβολιασμό και την επώαση των τριβλίων για 24h και 48h η θετική αποικία είναι χρώματος κίτρινου (Εικόνα 6.4). Τέλος τα τριβλία επωάζονται σε επωαστικό θάλαμο στους 37°C για τα ολικά κολοβακτήρια ή 44,5°C για τα κοπρανώδη κολοβακτήρια αντίστοιχα για 24h και 48h. Οι αποικίες των κολοβακτηρίων που αναπτύσσονται και καταμετρώνται έχουν χρώμα κίτρινο.

6.1.4.2. Slanetz & Bartley Medium (SBM)

Το Slanetz & Bartley Medium είναι ένα επιλεκτικό μέσο για την ανίχνευση των εντερόκοκκων. Για την δημιουργία του συγκεκριμένου υποστρώματος ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία: σε 100 mL απιονισμένου νερού προσθέτουμε 4,35gr Slanetz &

Bartley Medium. Τοποθετούμε το υπόστρωμα και το απιονισμένο νερό στη φιάλη, το αναδεύουμε στον θερμενόμενο μαγνητικό αναδευτήρα στους 100°C και όταν γίνει διαυγές το αφήνουμε να αποστειρωθεί για 10 λεπτά στους 100°C με ανάδευση ελαφριά και στη συνέχεια όταν ψυχθεί στους 50°C το τοποθετούμε στα τριβλία. Τα τριβλία επωάζονται μετά το εμβολιασμό τους σε επωαστικό θάλαμο για 24h και 48h στους 37°C. Οι θετικές αποικίες που αναπτύσσονται έχουν βαθύ κόκκινο έως μωβ χρώμα (Εικόνα 6.4). Τα συστατικά του Slanetz & Bartley Medium αναγράφονται στον πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2. Σύσταση του υποστρώματος SBM(Lab M,Αγγλία)

Συστατικά	Συγκέντρωση (g/L)
Tryptone	20
Yeast Extract	5
Glucose	2
Dipotassium hydrogen phosphate	4
Sodium azide	0,4
2,3,4 Tetrazolium	0,1
Agar	12
pH	7,4±0,2

6.1.5 Πειραματική Διαδικασία

Προετοιμασία των δειγμάτων. Το δείγμα νερού από την πηγή Καλαμιώνα Αγιάς μεταφέρθηκε σε πλαστικό δοχείο 5L και χρησιμοποιήθηκε άμεσα μετά την μεταφορά του στο εργαστήριο κατά το πρώτο πείραμα, ενώ διατηρήθηκε στο ψυγείο καθ' όλη την διάρκεια της υπόλοιπης πειραματικής διαδικασίας. Αντίστοιχα το δείγμα δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης μεταφέρθηκε σε πλαστικό μπουκάλι των 0,5L και διατηρήθηκε στο ψυγείο μέχρι να γίνει η αραιώση του (1:1000 ή 1:500) και να πραγματοποιηθεί η πειραματική διαδικασία επίσης.

Τοποθέτηση του καταλύτη TiO₂. Ζυγίστηκε η κατάλληλη ποσότητα του καταλύτη (βλέπε 6.1.1) που αντιστοιχεί σε 310mL δείγματος σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκε σε 310 ml δείγματος, κάθε φορά, το οποίο ακτινοβολήθηκε στον αντιδραστήρα για χρονικό διάστημα ανάλογο των πειραμάτων (βλέπε κεφ.7) με ανάδευση στις 400-500 rpm.

Οι κυριότεροι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν η ποσότητα καταλύτη και ο χρόνος ακτινοβολήσης, για διαφορετικούς καταλύτες και διαφορετικές τιμές pH και όσον αφορά το δείγμα της Β' Δεξαμενής Καθίζησης για διαφορετικές αραιώσεις. Στη συνέχεια το δείγμα χωρίστηκε σε δύο μέρη σε 155 mL για τον προσδιορισμό των ολικών κολοβακτηρίων και σε 155 ml για τον προσδιορισμό των εντερόκοκκων. Έγινε αρχικά διήθηση με διηθητικό ηθμό (Whatman 42) για να απομακρυνθεί το TiO₂ σε συσκευή buchner και στη συνέχεια φιλτραρίστηκε με τη μέθοδο διήθησης μέσω αποστειρωμένων μεμβρανών Cellulose ester, $d_{\text{πόρων}}=0,45\mu\text{m}$, $d_{\text{φίλτρων}}=47\text{mm}$, Gelmann). Ο τελικός όγκος δείγματος ήταν 150ml. Κατά την διαδικασία αυτή το δείγμα

διηθείται μέσω μιας μεμβράνης. Στη συνέχεια η μεμβράνη τοποθετείται επάνω στο αντίστοιχο τριβλίο με το στέρεο θρεπτικό υλικό και επωάζεται. Τα τριβλία για κάθε δείγμα τοποθετήθηκαν σε θάλαμο επώασης στους 37°C και έγινε καταμέτρηση των αποικιών που αναπτύχθηκαν μετά από επώαση για 24 και 48 ώρες. Σε κάθε πείραμα με την προαναφερθείσα διαδικασία μετριόταν και ένας μάρτυρας με δείγμα νερού ή υγρού αποβλήτου χωρίς επεξεργασία φωτοβόλησης. Το αποτέλεσμα αυτού αντιπροσώπευε την αρχική συγκέντρωση βακτηρίων σε cfu/mL.

Εναλλακτικά στην προαναφερθείσα μέθοδο που περιελάμβανε διήθηση του TiO₂ και διήθηση των βακτηρίων σε αποστειρωμένα φίλτρα πραγματοποιήθηκε και μια σειρά πειραμάτων χωρίς διήθηση. Σε αυτή την περίπτωση τα δείγματα τοποθετήθηκαν απευθείας μαζί με το TiO₂ σε τριβλία με στερεά υποστρώματα. Πιο συγκεκριμένα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία :

Έγινε δειγματοληψία τόσο από την πηγή Καλαμιώνα (στην Αγιιά) όσο και από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων του Δήμου Χανίων. Τα δείγματα νερού μεταφέρθηκαν σε πλαστικό δοχείο των 5L και φυλάχθηκαν στο ψυγείο για λίγες μέρες έως ότου χρησιμοποιηθούν για την καλλιέργεια. Στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε 310mL δείγματος για κάθε φωτοβόληση. Όσον αφορά το δείγμα από την Δεξαμενή Β Καθίζησης δεν έγινε αραίωση. Ζυγίστηκαν διαφορετικές ποσότητες καταλύτη και χρησιμοποιήθηκαν για διαφορετικούς χρόνους φωτοβόλησης (Φωτοβόληση για 15, 30, 45, 60 λεπτά). Το δείγμα αναδεύτηκε στις 400-500 rpm. Αφού τελείωσε ο χρόνος φωτοβόλησης κλείσαμε τον λαμπτήρα και πήραμε 0,25 mL του δείγματος ενώ η ανάδευση συνεχιζόταν, και τα τοποθετήσαμε σε κάθε τριβλίο. Στην συνέχεια επωάσαμε τα τριβλία σε επωαστικό θάλαμο για 24 και 48 ώρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 14 δειγματοληψίες από την πηγή Καλαμιώνας στην περιοχή Αγυιάς του Νομού Χανίων και από τη Δεξαμενή Β Καθίζησης της Εγκατάστασης Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων. Συγκεκριμένα, οι ημερομηνίες και η προέλευση των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1

7.1. Πίνακες και γραφήματα (1^η μέθοδος με διήθηση TiO_2 και μικροοργανισμών)

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες από την πηγή Καλαμιώνας στην περιοχή Αγυιάς του Νομού Χανίων και από τη Δεξαμενή Β Καθίζησης της Εγκατάστασης Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων. Ενδεικτικά, οι ημερομηνίες και η προέλευση των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Οι δειγματοληψίες 1-3 αναφέρονται στην 1^η μέθοδο επεξεργασίας των δειγμάτων με διήθηση του καταλύτη και των μικροοργανισμών. Από αυτή την σειρά των πειραμάτων παρουσιάζονται ενδεικτικά αποτελέσματα από την πρώτη και δεύτερη πειραματική διάταξη φωτοβόλησης, που αφορούν στον προσδιορισμό της βέλτιστης ποσότητας καταλύτη και του βέλτιστου χρόνου φωτοβόλησης, αντίστοιχα, καθώς και από την τρίτη πειραματική διάταξη φωτοβόλησης που αφορά σε πείραμα στο σκοτάδι. Αποτελέσματα από την προαναφερθείσα μέθοδο παρουσιάζονται στο παράρτημα.

Τα πειράματα φωτοβόλησης 4 - 11 πραγματοποιήθηκαν με άμεσο προσδιορισμό του μικροβιακού φορτίου χωρίς διήθηση του καταλύτη και των βακτηρίων σε φίλτρα, ενώ τα πειράματα 12 - 14 πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές τιμές pH

Πίνακας 6.1.

A/A	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ	ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ
1	3/4/2006	Καλαμιώνας	Ποσότητα καταλύτη (0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1 gr/L)
	3/4/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Ποσότητα καταλύτη (0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1 gr/L)
2	3/5/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Χρόνος φωτοβόλησης (0, 15, 30, 45, 60 min)
	18/5/2006	Καλαμιώνας	Χρόνος φωτοβόλησης (0, 15, 30, 45, 60 min)
3	18/9/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Χρόνος φωτοβόλησης στο σκοτάδι (0, 15, 30, min)
	18/9/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης στο σκοτάδι (0, 15, 30, min)
4	9/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Degussa P25 0,25 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
	9/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Degussa P25 0,25 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
5	12/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Degussa P25 0,5 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
	12/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Degussa P25 0,5 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
6	17/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Degussa P25 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
	17/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Degussa P25 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
7	25/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Rutile 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
	25/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Rutile 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
8	26/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Millennium 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
	26/10/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Millennium 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
9	30/10/2006	Καλαμιώνας	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Degussa P25 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
	30/10/2006	Καλαμιώνας (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Degussa P25 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
10	31/10/2006	Καλαμιώνας	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Rutile 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
	31/10/2006	Καλαμιώνας (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Rutile 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
11	31/10/2006	Καλαμιώνας	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Millennium 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
	31/10/2006	Καλαμιώνας (επανάληψη)	Χρόνος φωτοβόλησης με ποσότητα καταλύτη Millennium 1 gr/L (0, 15, 30, 45, 60 min)
12	1/11/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Μέτρηση pH σε διαφορετικές τιμές (± 1)
	1/11/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Μέτρηση pH σε διαφορετικές τιμές (± 1)
13	2/11/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Μέτρηση pH σε διαφορετικές τιμές (± 1)
	2/11/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Μέτρηση pH σε διαφορετικές τιμές (± 1)
14	3/11/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης	Μέτρηση pH σε διαφορετικές τιμές (± 1)
	3/11/2006	Δεξ.Β' Καθίζησης (επανάληψη)	Μέτρηση pH σε διαφορετικές τιμές (± 1)

Πρώτη (1^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

α) από την πηγή Καλαμιώνας στην Αγιά. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης TiO_2 της εταιρείας Degussa σε συγκεντρώσεις 0 - 0,1 - 0,25 - 0,5 - 0,75 και 1gr/L ενώ η φωτοβόληση κράτησε 1 ώρα. Ο μάρτυρας του πειράματος είναι το «δείγμα χωρίς καταλύτη» και αναφέρεται στο δείγμα του Καλαμιώνα αρχικά και χωρίς προσθήκη καταλύτη/φωτοβόληση. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης, αντίστοιχα. Στον παρακάτω πίνακα εξετάζεται η βέλτιστη ποσότητα καταλύτη Degussa P25.

Πίνακας 7.2 1^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

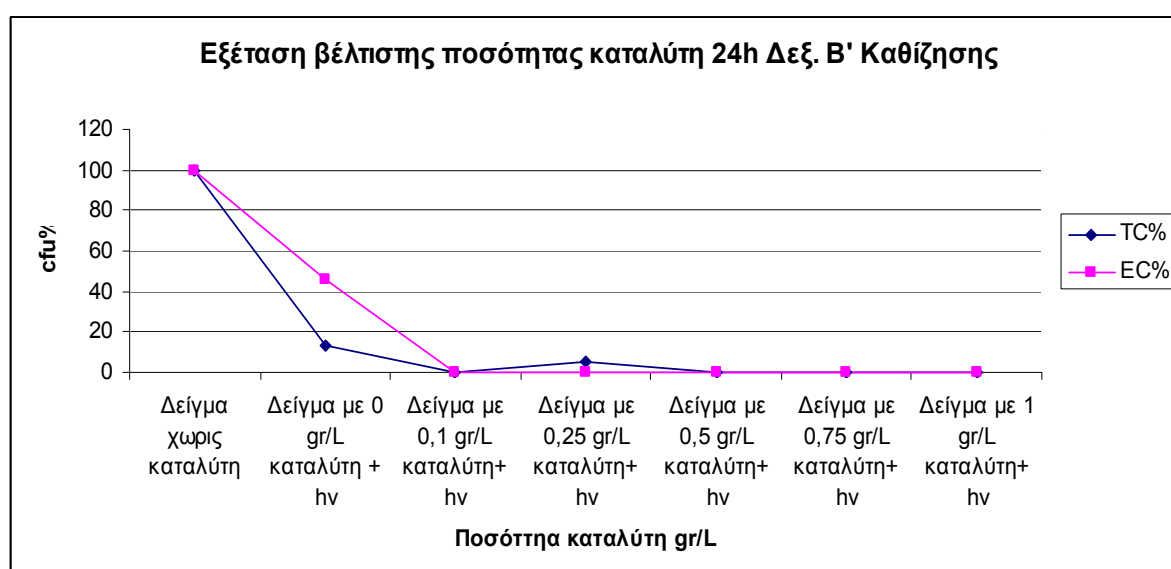
1η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 3/4/2006 Καλαμιώνας												
Φωτοβόληση για 1h καταλύτης Degussa	24h						48h					
	TC [cfu]	TC [cfu/mL]	TC%	EC [cfu]	EC [cfu/mL]	EC%	TC [cfu]	TC [cfu/mL]	TC%	EC [cfu]	EC [cfu/mL]	EC%
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Δείγμα με 0 gr/L καταλύτη + hv	37	0	119	4000	0	0	48	0	155	6	0	0
Δείγμα με 0,1 gr/L καταλύτη+ hv	1	0	3	0	0	0	2	0	6	0	0	0
Δείγμα με 0,25 gr/L καταλύτη+ hv	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Δείγμα με 0,5 gr/L καταλύτη+ hv	3	0	10	0	0	0	3	0	10	0	0	0
Δείγμα με 0,75 gr/L καταλύτη+ hv	2	0	6	0	0	0	2	0	6	0	0	0
Δείγμα με 1 gr/L καταλύτη+ hv	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Δείγμα χωρίς καταλύτη	31	0	100	0	0	0	31	0	100	13	0	0
Απιονισμένο νερό στο τέλος	0	0	0	0	0	0	4	0	13	0	0	0

β) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Έγινε αραιώση του δείγματος 1:1000 με απιονισμένο νερό. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα της Δεξαμενής Β' Καθίζησης.

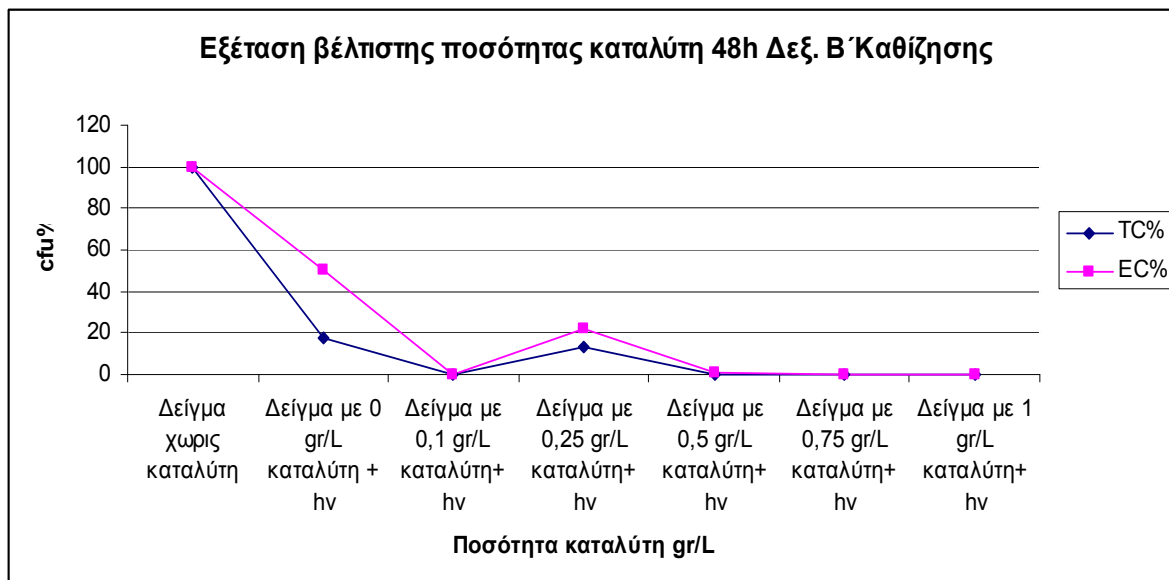
Πίνακας 7.3 2^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

1η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 3/4/2006 Δεξαμενή Β' Καθίζησης												
Φωτοβόληση για 1h καταλύτης Degussa	24h						48h					
	TC [cfu]	TC [cfu/mL]	TC%	EC [cfu]	EC [cfu/mL]	EC%	TC [cfu]	TC [cfu/mL]	TC%	EC [cfu]	EC [cfu/mL]	EC%
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Δείγμα με 0 gr/L καταλύτη + hv	70	0	13	4	0	46	102	0	18	41	0	50
Δείγμα με 0,1 gr/L καταλύτη+ hv	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Δείγμα με 0,25 gr/L καταλύτη+ hv	28	0	5	0	0	0	71	0	13	18	0	22
Δείγμα με 0,5 gr/L καταλύτη+ hv	1	0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	1
Δείγμα με 0,75 gr/L καταλύτη+ hv	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Δείγμα με 1 gr/L καταλύτη+ hv	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Δείγμα χωρίς καταλύτη	520	3	100	0	0	100	556	4	100	83	0	100
Απιονισμένο νερό στο τέλος	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0

Στα παρακάτω σχήματα 7.1 και 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων



Σχήμα 7.1 Εξέταση βέλτιστης ποσότητας καταλύτη



Σχήμα 7.2 Εξέταση βέλτιστης ποσότητας καταλύτη

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα τόσο η προσθήκη καταλύτη όσο και η φωτοβόληση των δειγμάτων μειώνουν κατά 100% την συγκέντρωση των βακτηρίων.

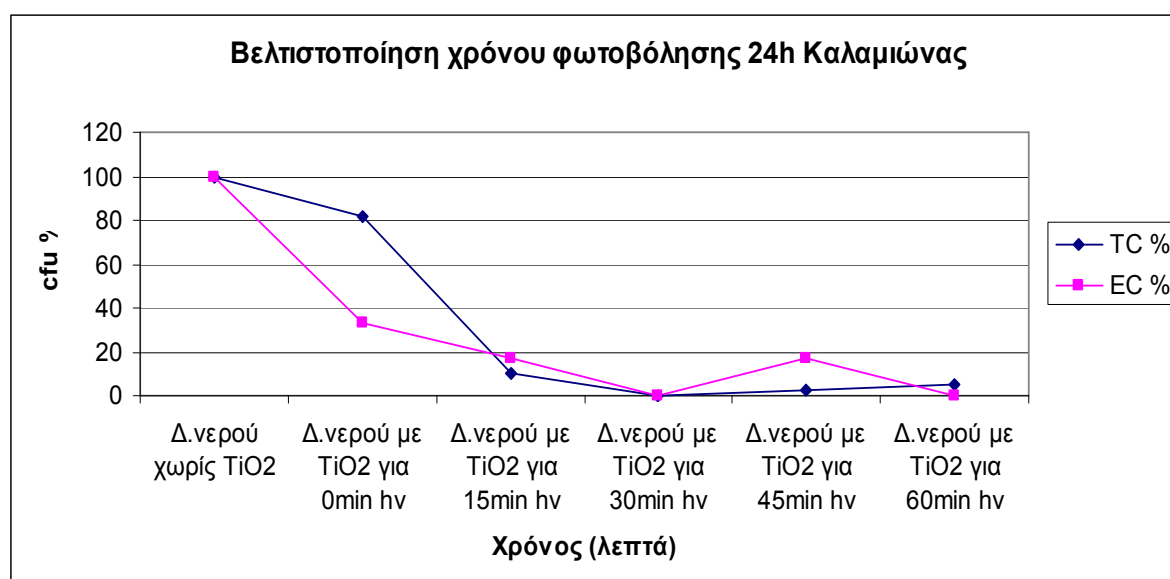
Δεύτερη (2^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

α) από την πηγή Καλαμιώνας στην Αγυιά. Σαν καταλύτης χρησιμοποιήθηκε TiO_2 της εταιρείας Degussa σε συγκέντρωση 0,75 gr/L και η φωτοβόληση πραγματοποιήθηκε για 0, 15, 30, 45 και 60 min. Ο μάρτυρας του πειράματος είναι το "δείγμα χωρίς καταλύτη" και αναφέρεται στο δείγμα του Καλαμιώνα αρχικά και χωρίς προσθήκη καταλύτη/φωτοβόληση. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα από την πηγή Καλαμιώνα.

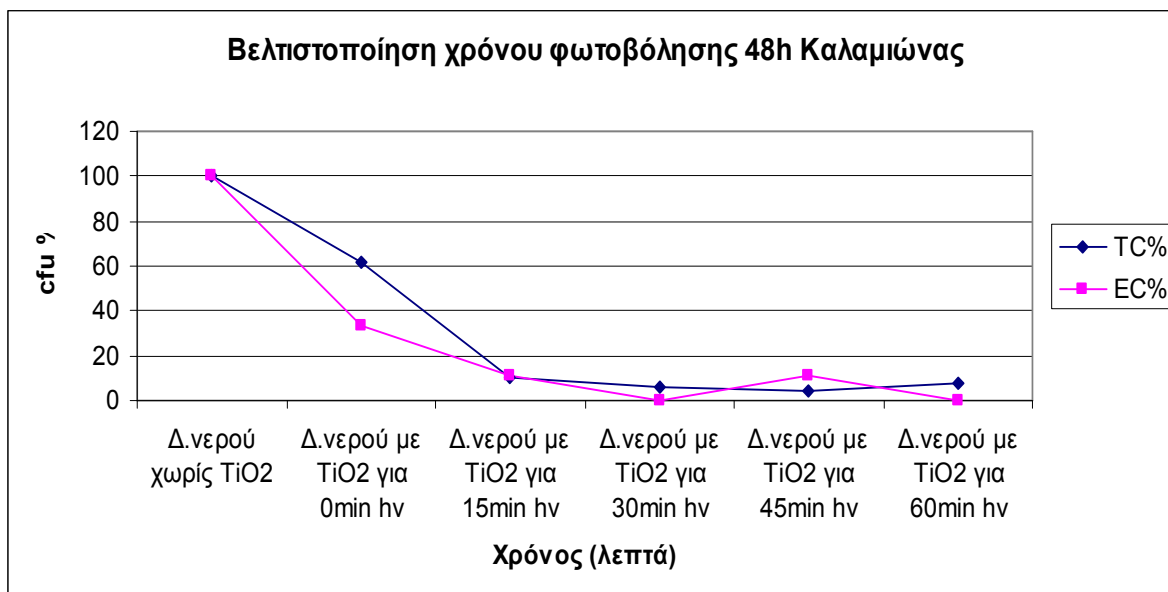
2η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 18/05/2006 Καλαμιώνας												
Δείγματα Καταλύτης Deg. 0.75 gr/L	24h						48h					
	TC [cfu]	TC [cfu/mL]	TC%	EC [cfu]	EC [cfu/mL]	EC%	TC [cfu]	TC [cfu/mL]	TC%	EC [cfu]	EC [cfu/mL]	EC%
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Δ.νερού χωρίς TiO2	38	0	100	6	0	100	50	0	100	9	0	100
Δ.νερού με TiO2 για 0min hv	31	0	82	2	0	33	31	0	62	3	0	33
Δ.νερού με TiO2 για 15min hv	4	0	11	1	0	17	5	0	10	1	0	11
Δ.νερού με TiO2 για 30min hv	0	0	0	0	0	0	3	0	6	0	0	0
Δ.νερού με TiO2 για 45min hv	1	0	3	1	0	17	2	0	4	1	0	11
Δ.νερού με TiO2 για 60min hv	2	0	5	0	0	0	4	0	8	0	0	0

Πίνακας 7.4 2^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

Στα παρακάτω σχήματα 7.3 και 7.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων



Σχήμα 7.3 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



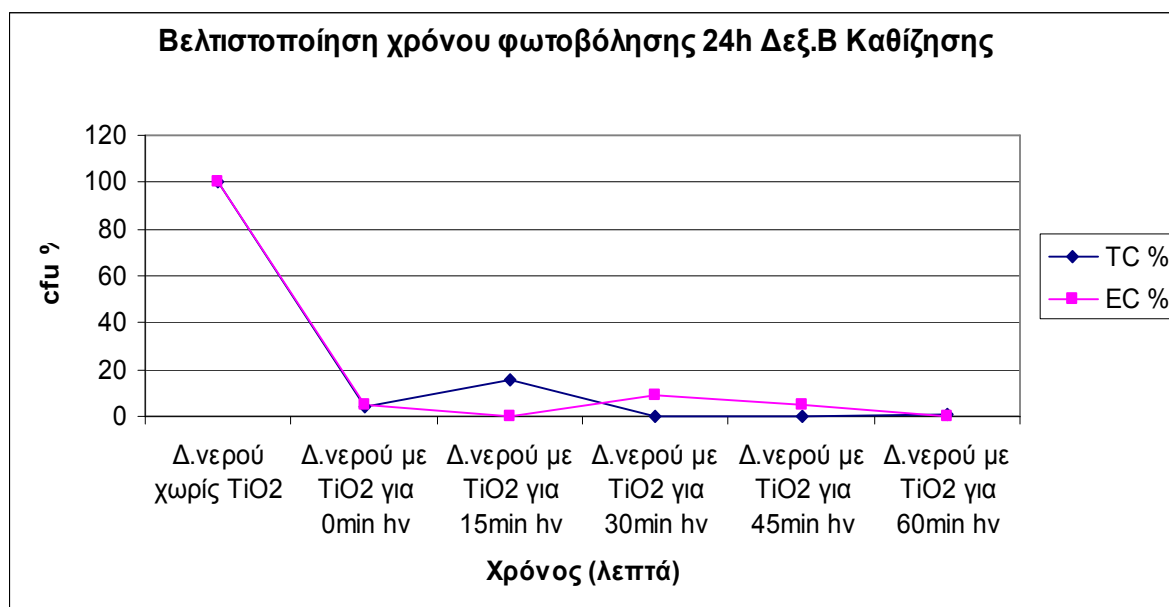
Σχήμα 7.4 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

β) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Έγινε αραιώση του δείγματος 1:1000 με αποιονισμένο νερό. Καταλύτης TiO₂ της εταιρείας Degussa 0,75gr/L. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες.

Πίνακας 7.5 2^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

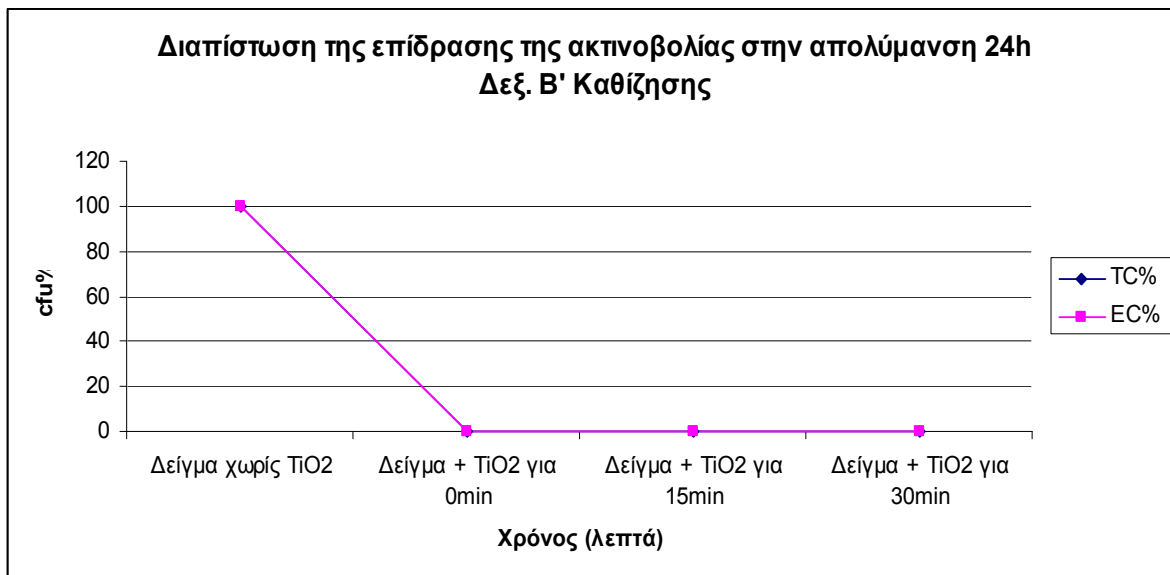
2η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 3/05/2006 Δεξαμενή Β' Καθίζησης												
Δείγματα Καταλύτης Deg. 0.75 gr/L	24h						48h					
	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%
[cfu]	[cfu/mL]	[cfu]		[cfu/mL]	[cfu]		[cfu/mL]	[cfu]		[cfu/mL]	[cfu]	
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Δ.νερού χωρίς TiO ₂	95	0	100	43	0	100	110	0	100	53	0	100
Δ.νερού με TiO ₂ για 0min hv	4	0	4	2	0	5	4	0	4	3	0	6
Δ.νερού με TiO ₂ για 15min hv	15	0	16	0	0	0	20	0	18	0	0	0
Δ.νερού με TiO ₂ για 30min hv	0	0	0	4	0	9	0	0	0	21	0	40
Δ.νερού με TiO ₂ για 45min hv	0	0	0	2	0	5	0	0	0	3	0	6
Δ.νερού με TiO ₂ για 60min hv	1	0	1	0	0	0	2	0	2	0	0	0

Στα παρακάτω σχήματα 7.5 και 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων

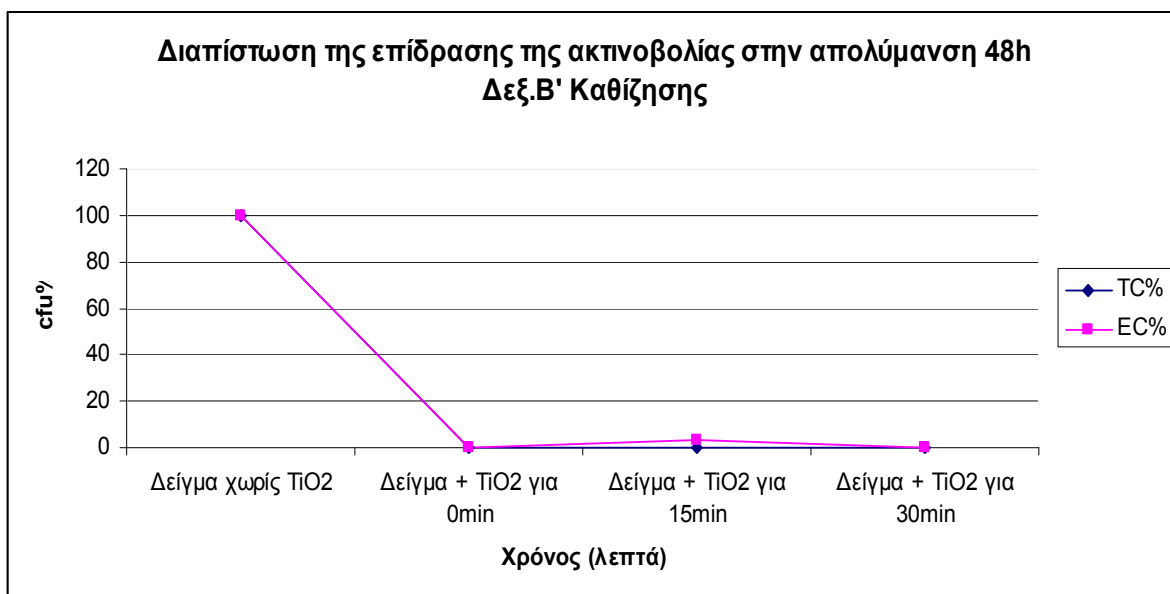


Σχήμα 7.5 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

Στα σχήματα 7.7 και 7.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων



Σχήμα 7.7 Διαπίστωση της επίδρασης της ακτινοβολίας στην απολύμανση



Σχήμα 7.8 Διαπίστωση της επίδρασης της ακτινοβολίας στην απολύμανση

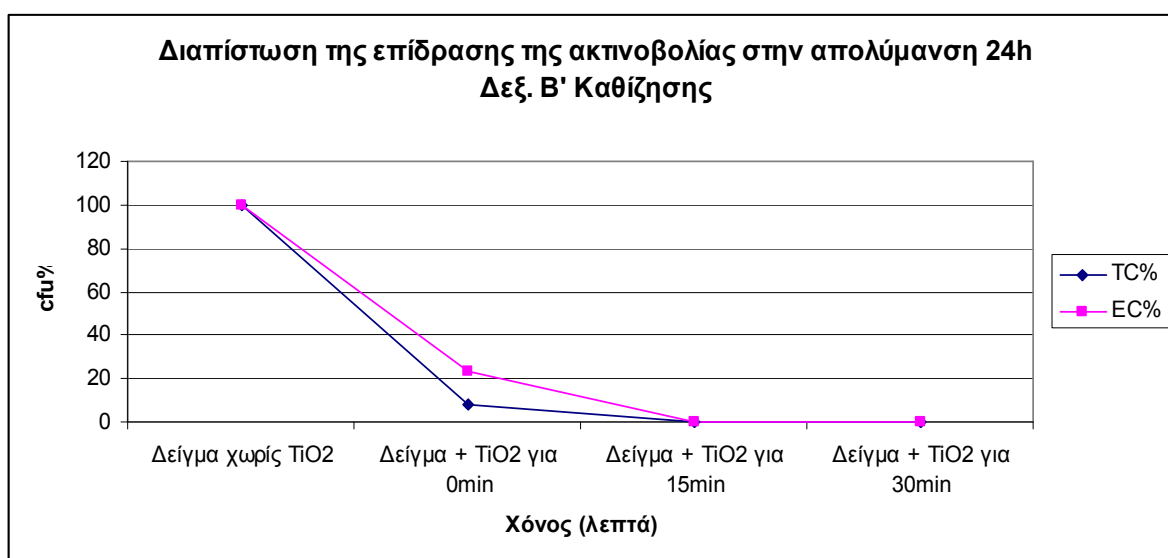
Επανάληψη πειράματος

β) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Το προηγούμενο πείραμα επαναλήφθηκε, με ακριβώς τις ίδιες συνθήκες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω στον πίνακα 7.7 και στα σχήματα 7.9 και 7.10

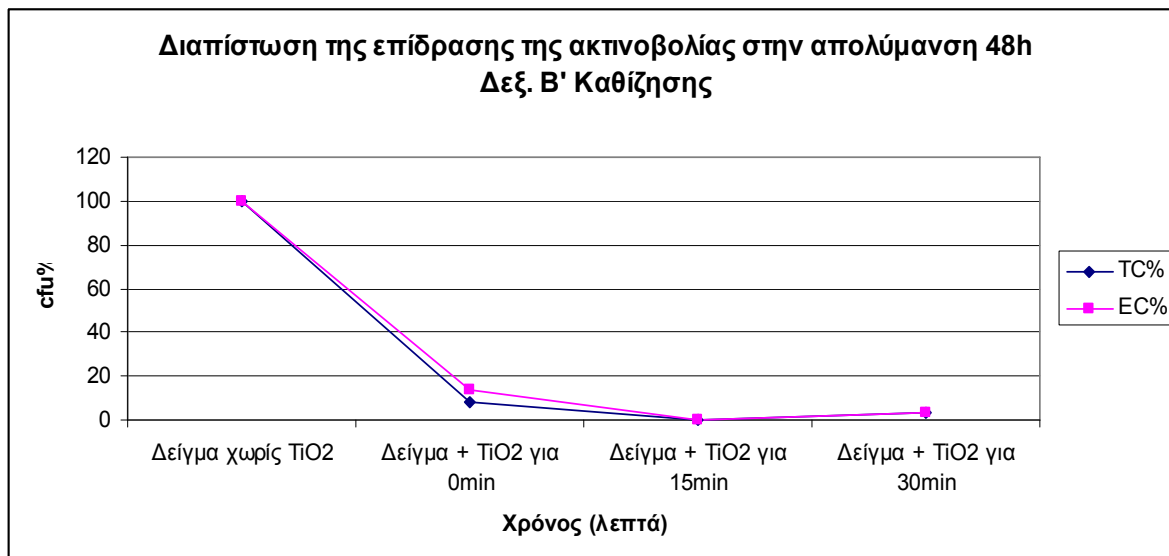
Πίνακας 7.7 3^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

3η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 18/09/2006 Δεξαμενή Β' Καθίζησης

Δείγματα	24h						48h					
	TC	TC		EC	EC		TC	TC		EC	EC	
Καταλύτης Deg. 0,25 gr/L	[cfu]	[cfu/mL]	TC%	[cfu]	[cfu/mL]	EC%	[cfu]	[cfu/mL]	TC%	[cfu]	[cfu/mL]	EC%
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Δείγμα χωρίς TiO ₂	490	1633	100	22	73	100	490	1633	100	108	360	100
Δείγμα + TiO ₂ για 0min	40	133	8	5	17	23	40	133	8	15	50	14
Δείγμα + TiO ₂ για 15min	1	3	0	0	0	0	1	3	0	1	3	0
Δείγμα + TiO ₂ για 30min	1	3	0	0	0	0	1	3	3	3	3	3



Σχήμα 7.9 Διαπίστωση της επίδρασης της ακτινοβολίας στην απολύμανση



Σχήμα 7.10 Διαπίστωση της επίδρασης της ακτινοβολίας στην απολύμανση

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της 3^{ης} πειραματικής διαδικασίας φωτοβόλησης, η οποία πραγματοποιήθηκε στο σκοτάδι και όχι με φωτοβόληση στο υπεριώδες, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των βακτηρίων κατά 80 – 100% ήδη κατά την προσθήκη του καταλύτη. Μετά την πάροδο 15 λεπτών η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των βακτηρίων ήταν 100%. Από αυτό το πείραμα αποδείχθηκε

1. ότι τα βακτήρια προσροφόνται στην επιφάνεια του καταλύτη και
2. ότι η μέθοδος προσδιορισμού των βακτηρίων με διήθηση του δείγματος για την απομάκρυνση του καταλύτη δεν είναι κατάλληλη.

7.2. Πίνακες και Γραφήματα (2^η μέθοδος χωρίς διήθηση του TiO₂ και των μικροοργανισμών)

Οι δειγματοληψίες 4 -11 αναφέρονται στη 2^η μέθοδο προσδιορισμού του μικροβιακού φορτίου χωρίς διήθηση σε φίλτρα, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται παρακάτω:

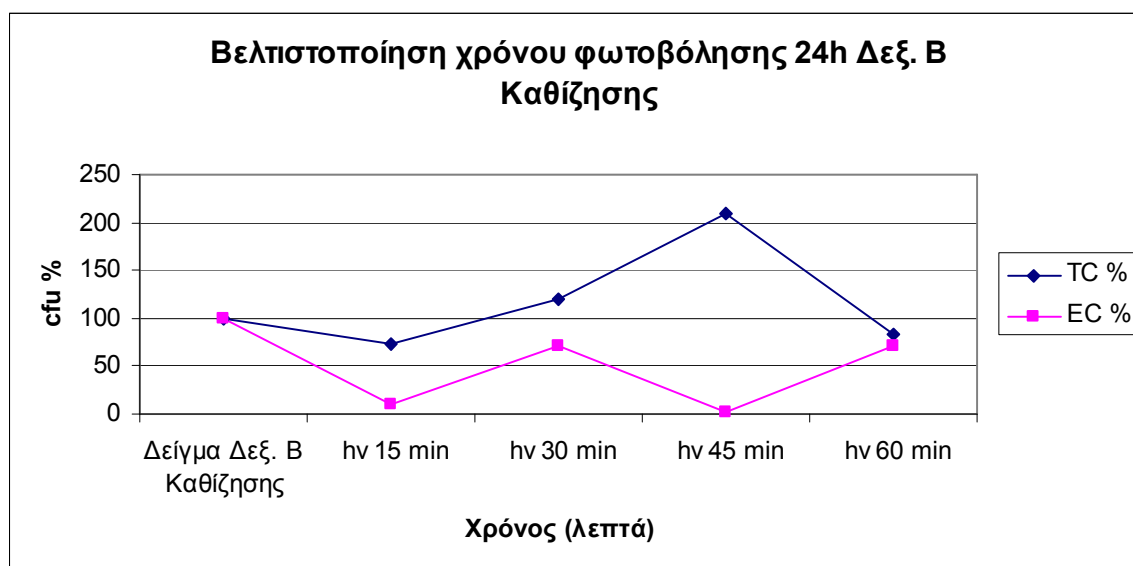
Τέταρτη (4^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

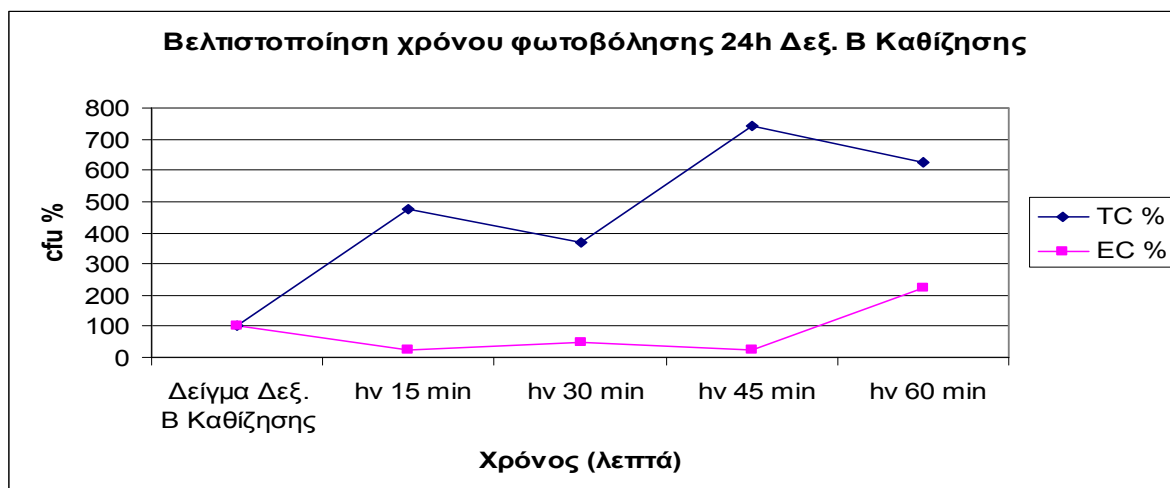
α) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Δεν έγινε αραίωση του δείγματος. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 0,25 gr/L καταλύτη Degussa. Στη συνέχεια, σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7.8 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu %

Πίνακας 7.8 4^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

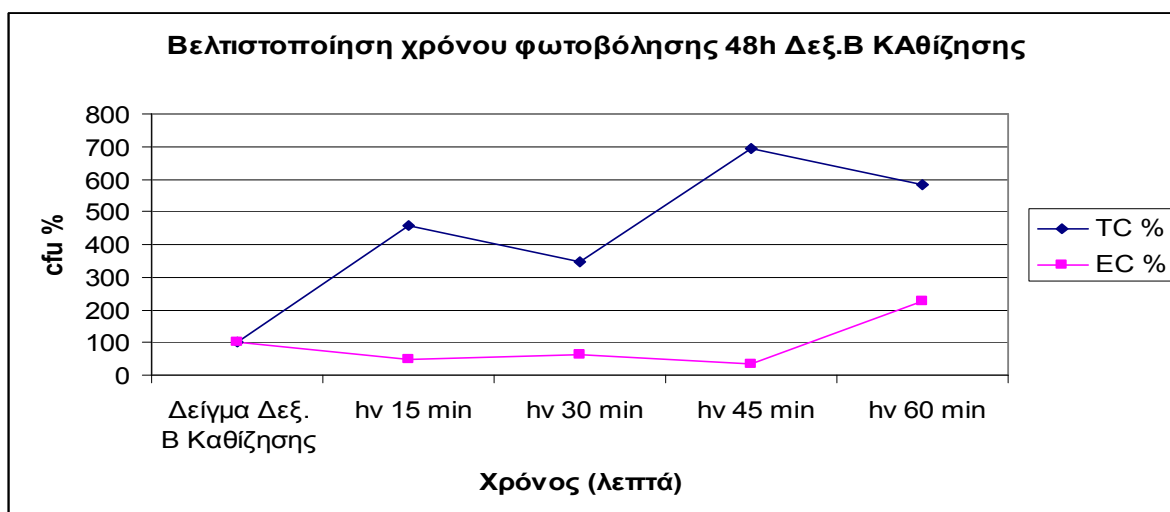
4η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 10/2006												
Σκοπός: Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης												
Δείγμα: 310ml βιολογ. + 0.25gr/L Degussa + hv (15,30,45,60 min)												
χωρίς αραίωση	24h						48h					
	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%
	[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]				
Δείγμα Δεξ. Β Καθίζησης	203	812	100	38	152	100	210	840	100	66	264	100
hv 15 min	150	600	74	4	16	11	150	600	71	8	32	12
hv 30 min	243	972	120	27	108	71	243	972	116	30	120	45
hv 45 min	425	1700	209	1	4	3	425	1700	202	3	12	5
hv 60 min	170	680	84	27	108	71	170	680	81	34	136	52
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Στα σχήματα 7.11 και 7.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων

**Σχήμα 7.11** Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.13 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.14 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

Από τα αποτελέσματα της 4^{ης} πειραματικής διαδικασίας φωτοβόλησης με 0.25 gr/L TiO₂ παρατηρήθηκαν αυξομειώσεις της συγκέντρωσης των βακτηρίων με αυξανόμενο χρόνο φωτοβόλησης από 0 – 60 min.

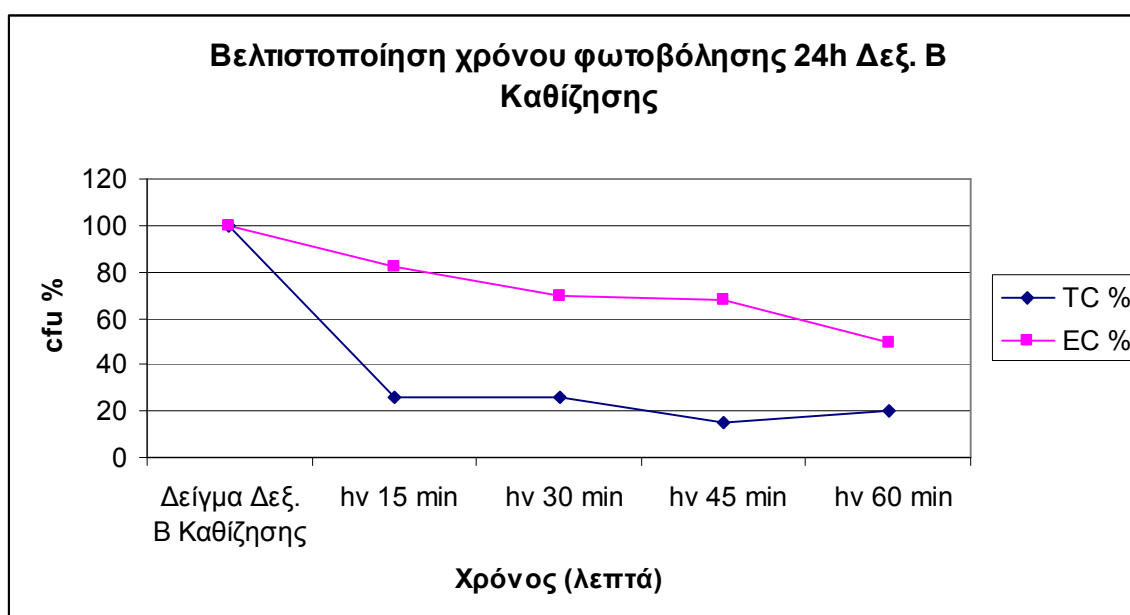
Πέμπτη (5^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

α) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Δεν έγινε αραιώση του δείγματος. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 0,5 gr/L καταλύτη Degussa. Στη συνέχεια, σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7.10 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu %

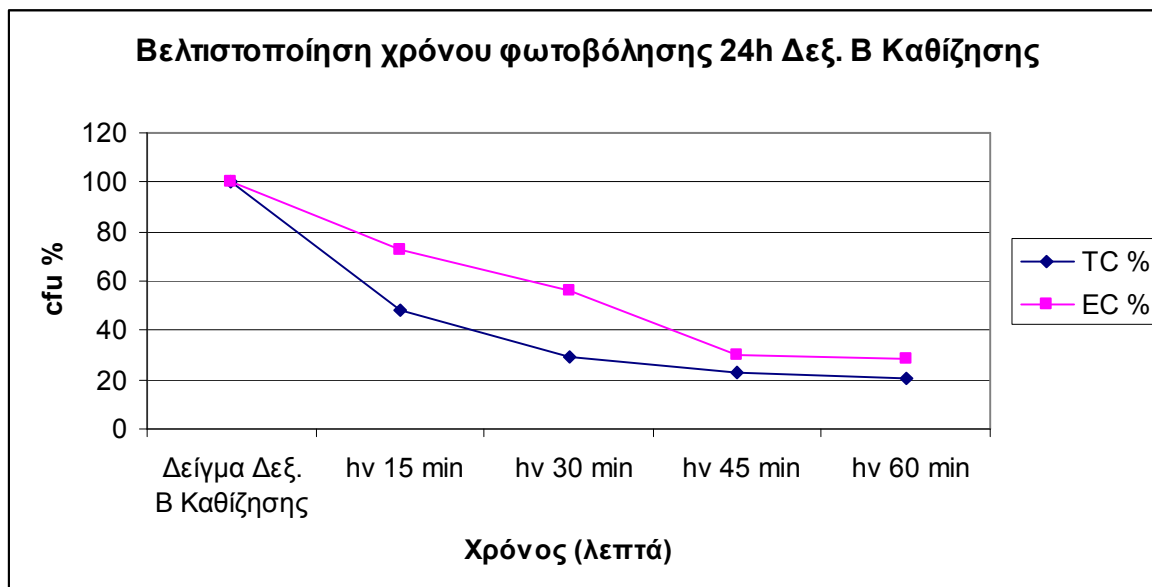
Πίνακας 7.10 5^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

5η δειγματοληψία 9/10/2006												
Σκοπός: Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης												
Δείγμα: 310ml βιολογ.+ 0,5gr/L Degussa + hv (15,30,45,60 min)												
χωρίς αραιώση	24h						48h					
	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%
	[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]	
Δείγμα Δεξ. B' Καθίζησης	325	1300	100	63	252	100	333	1332	100	99	396	100
hv 15 min	85	340	26	52	208	82	85	340	26	56	224	57
hv 30 min	84	336	26	44	176	70	84	336	25	50	200	50
hv 45 min	50	200	15	43	172	68	57	228	17	44	176	44
hv 60 min	65	260	20	31	124	49	67	268	20	38	152	38
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

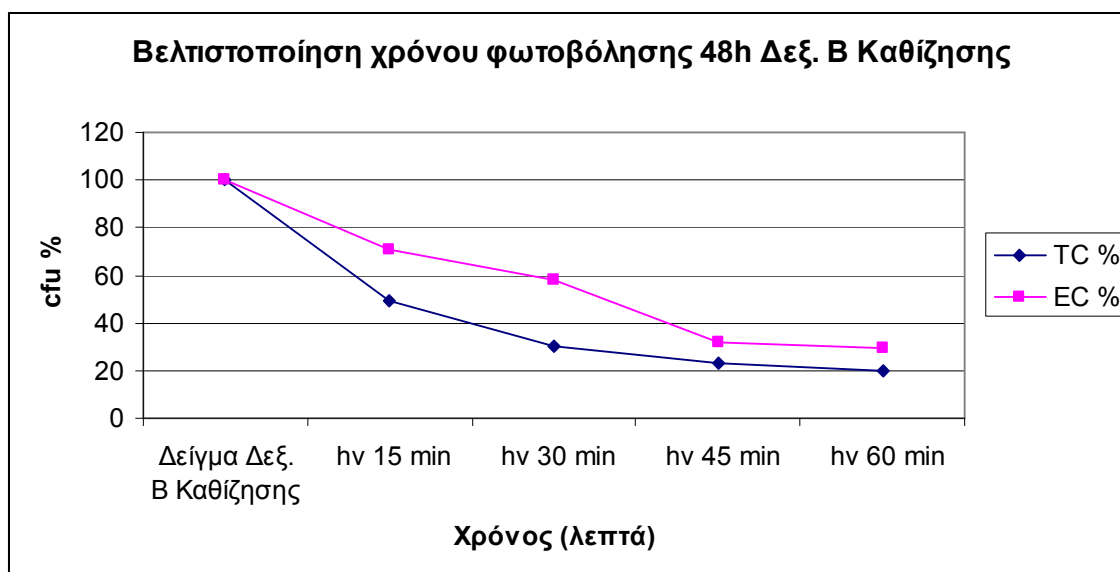
Στα σχήματα 7.15 και 7.16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα



Σχήμα 7.15 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.17 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.18 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

Από τα αποτελέσματα της 5^{ης} πειραματικής διαδικασίας φωτοβόλησης φαίνεται ότι, η προσθήκη διπλάσιας ποσότητας καταλύτη (0,5 gr/L TiO₂) επιφέρει μία αρχική μείωση της συγκέντρωσης των ολικών κολοβακτηρίων 50 – 85% και των εντερόκοκκων κατά 20 - 40% μετά 15 min φωτοβόλησης, ενώ μετά από 60 min φωτοβόλησης έχει επέλθει μια μείωση της τάξης του 50 – 80% επί της αρχικής συγκέντρωσής τους.

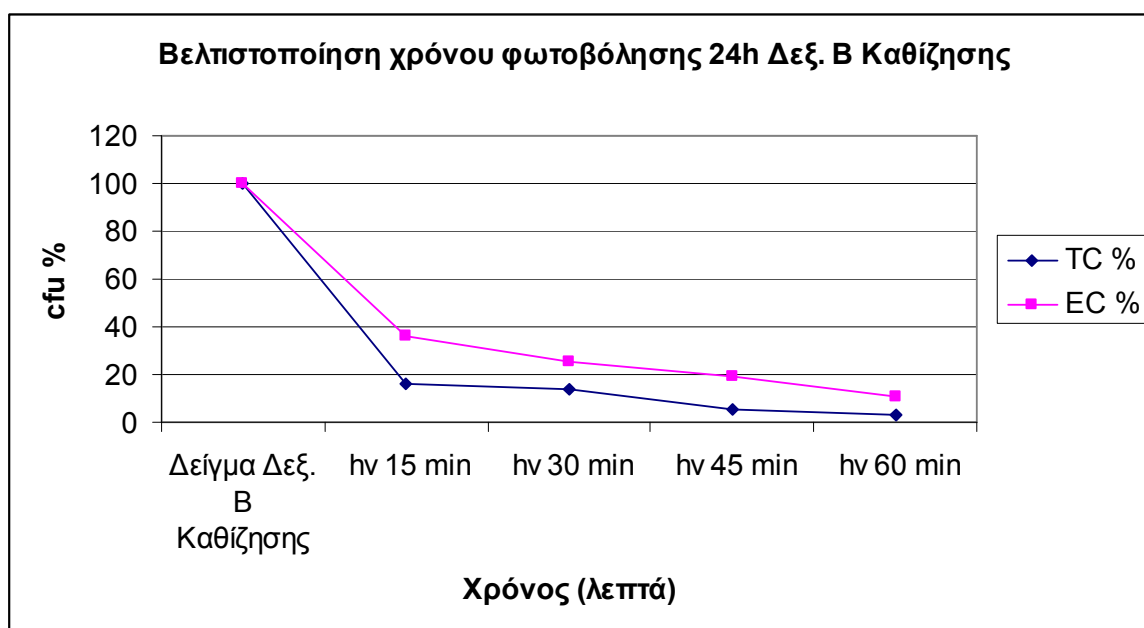
Έκτη (6^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

α) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Δεν έγινε αραιώση του δείγματος. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Degussa. Στη συνέχεια, σε συνθήκες αποστείρωσης μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος για κάθε αποικία. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7.12 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu %

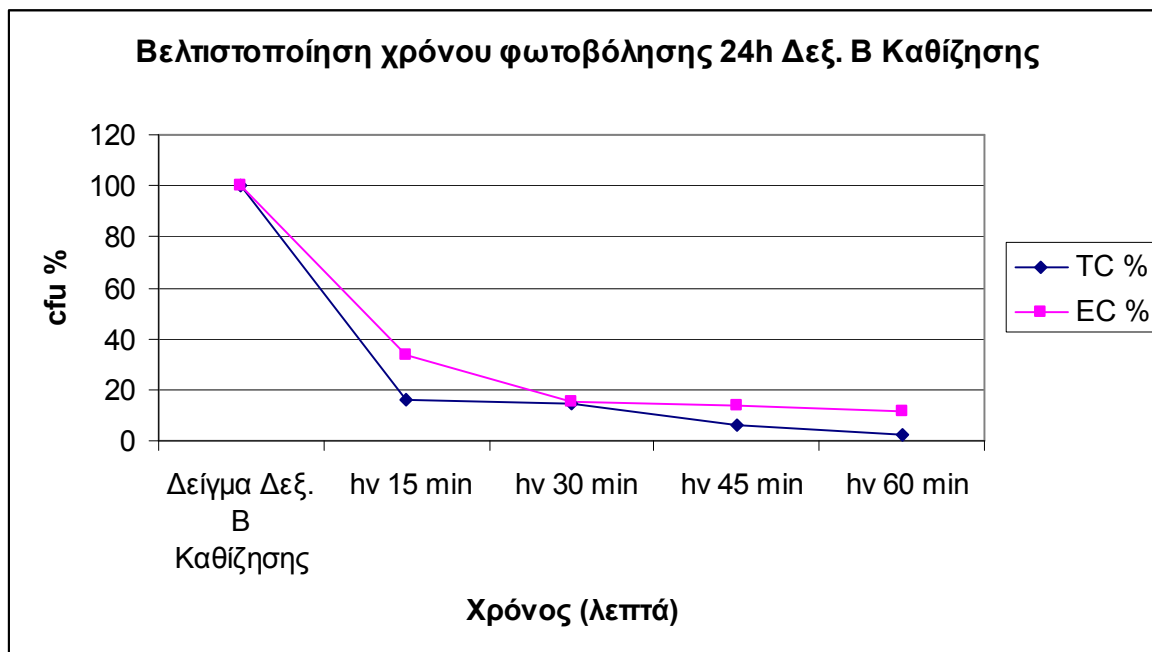
Πίνακας 7.12 6^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

6η δειγματοληψία 17/10/2006												
Σκοπός:Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης												
Δείγμα:310ml βιολογ.+ 1gr/L Degussa + hv (15,30,45,60 min)												
χωρίς αραιώση	24h						48h					
	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%
	[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]	
Δείγμα Δεξ. Β Καθίζησης	371	1484	100	74	296	100	375	1500	100	74	296	100
hv 15 min	59	236	16	27	108	37	60	240	16	31	124	42
hv 30 min	52	208	14	19	76	26	52	208	14	20	80	27
hv 45 min	21	84	6	14	56	19	21	84	6	18	72	24
hv 60 min	12	48	3	8	32	11	12	48	3	11	44	15
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

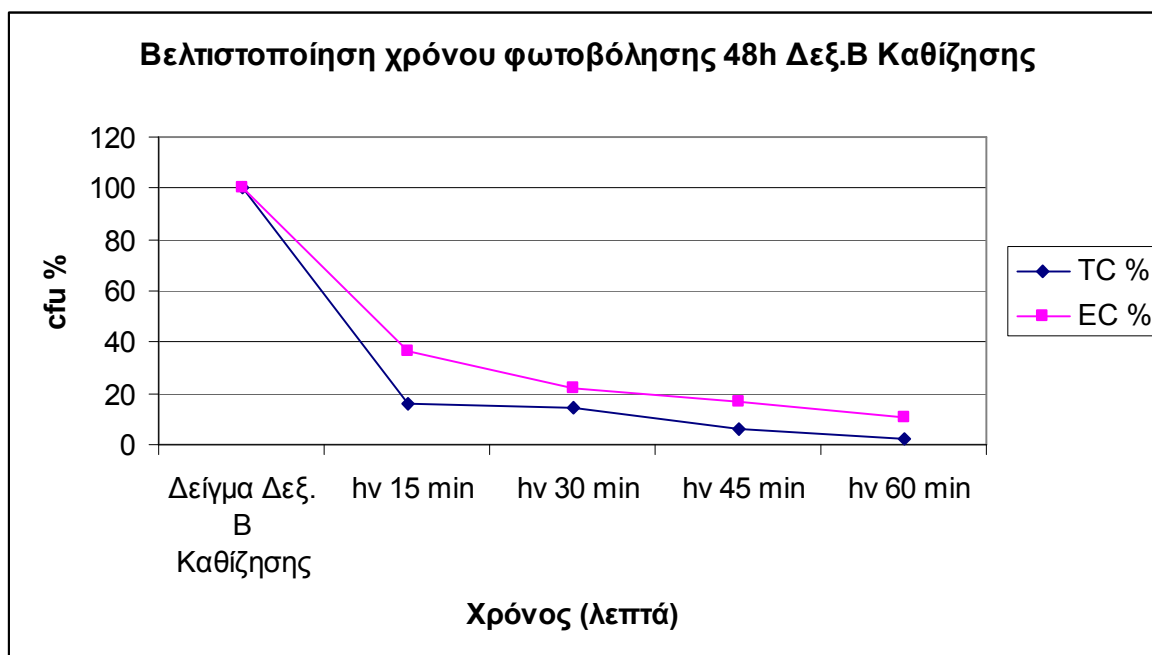
Στα σχήματα 7.19 και 7.20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων



Σχήμα 7.19 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.21 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.22 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

Από τα αποτελέσματα της 6^{ης} πειραματικής διαδικασίας φωτοβόλησης φαίνεται, ότι μια επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη σε 1gr/L επιφέρει μια μεγαλύτερη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των βακτηρίων (90 - 97%) μετά από 60 min φωτοβόλησης. Μια μείωση της συγκέντρωσης των βακτηρίων της τάξης του 60

- 85% πραγματοποιήθηκε ήδη μετά από την προσθήκη του καταλύτη και 15 min φωτοβόλησης.

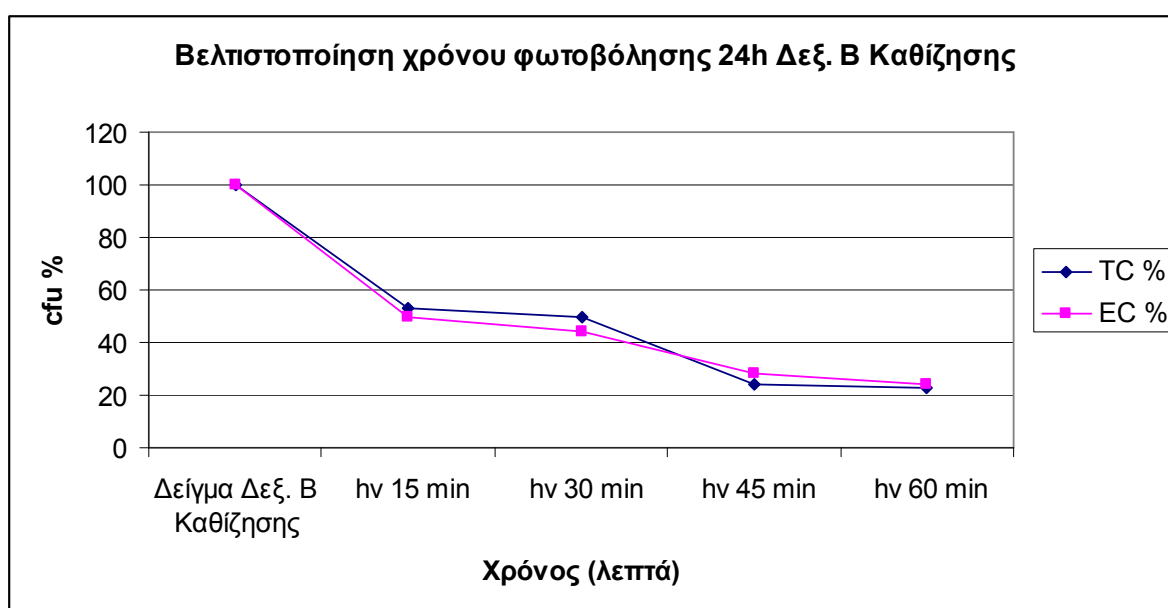
Έβδομη (7^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

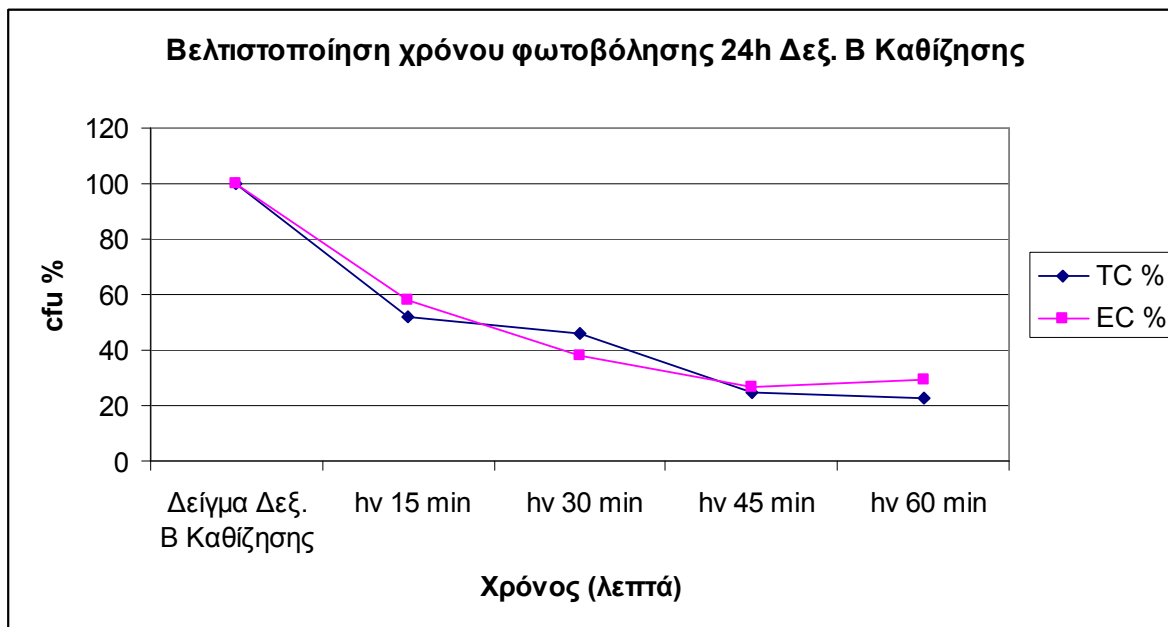
α) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Δεν έγινε αραιώση του δείγματος. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Rutile. Στη συνέχεια, σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος για κάθε αποικία. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu %

Πίνακας 7.14 7^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

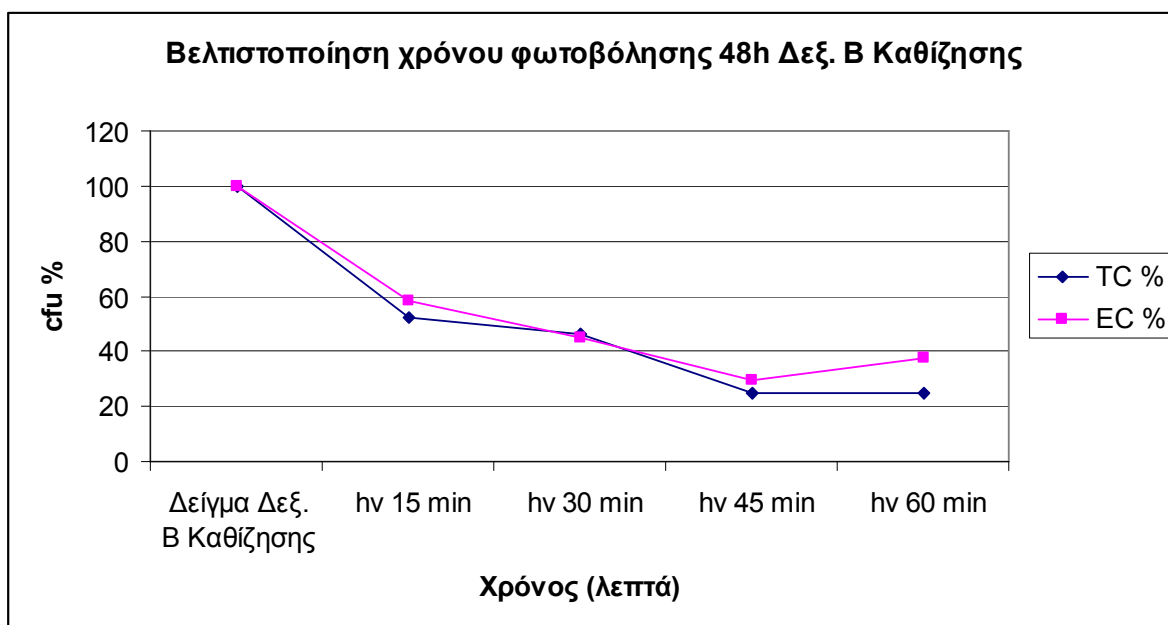
7η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 25/10/2006								
Σκοπός: Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης								
Δείγμα: 310ml βιολογ. + 1gr/L Rutile + hv (15,30,45,60 min)								
χωρίς αραιώση	24h				48h			
	TC	TC %	EC	EC %	TC	TC %	EC	EC %
Δείγμα Δεξ. Β Καθίζησης	1512	100	300	100	1512	100	312	100
hv 15 min	804	53	148	49	804	53	168	54
hv 30 min	748	50	132	44	748	50	140	45
hv 45 min	368	24	84	28	376	25	104	33
hv 60 min	340	22	72	24	352	23	80	26
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0

Στα σχήματα 7.23 και 7.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων





Σχήμα 7.25 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.26 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

Από τα αποτελέσματα της 7^{ης} πειραματικής διαδικασίας φωτοβόλησης με 1gr/L καταλύτη TiO₂ δομής Rutile φαίνεται μια αρχική μείωση του μικροβιακού φορτίου κατά περίπου 50% μετά 15 min φωτοβόλησης και μια συνολική μείωση της τάξης του 80% μετά από 60 min φωτοβόλησης.

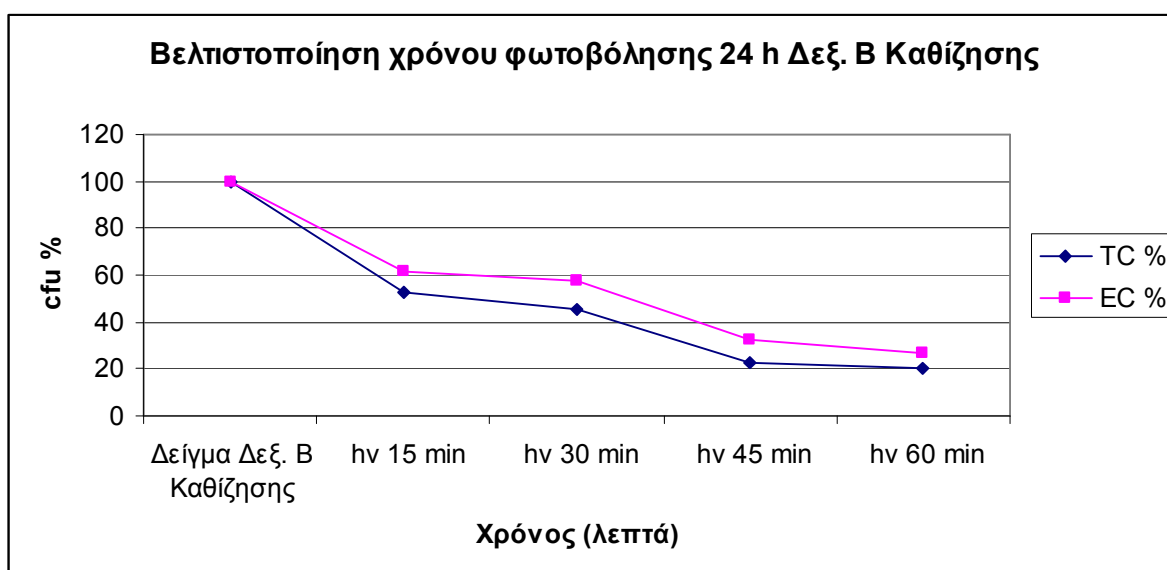
Όγδοη (8^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

α) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Δεν έγινε αραιώση του δείγματος. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Millennium. Στη συνέχεια, σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7.16 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu %

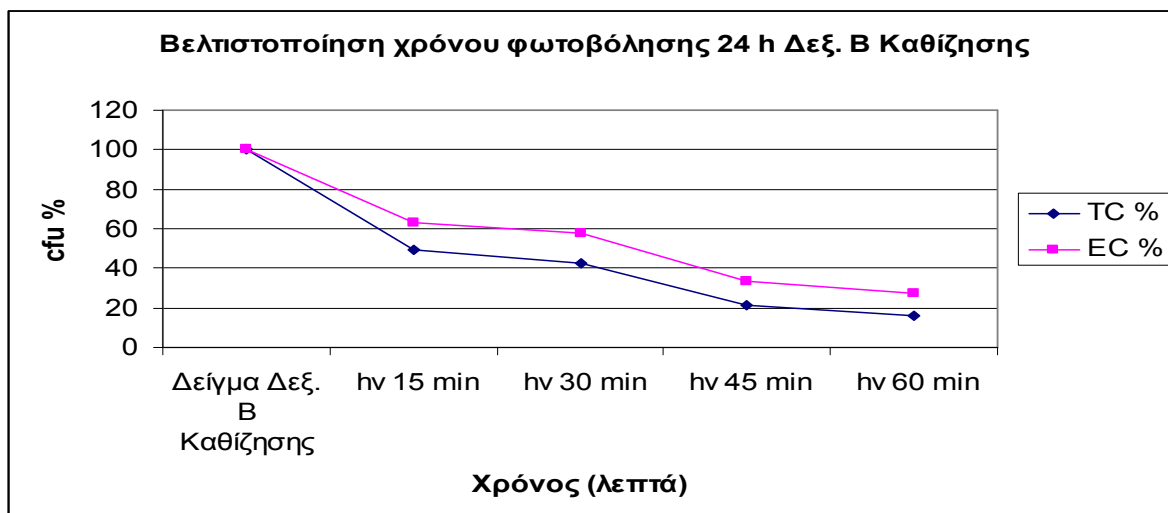
Πίνακας 7.16 8^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

8η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 26/10/2006								
Σκοπός: Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης								
Δείγμα: 310ml βιολογ.+ 1gr/L Millennium + hv (15,30,45,60 min)								
χωρίς αραιώση	24h				48h			
	TC	TC %	EC	EC %	TC	TC %	EC	EC %
Δείγμα Δεξ. Β Καθίζησης	1684	100	332	100	1692	100	348	100
hv 15 min	884	52	204	61	896	53	232	67
hv 30 min	768	46	192	58	768	45	208	60
hv 45 min	388	23	108	33	388	23	120	34
hv 60 min	344	20	88	27	344	20	100	29
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0

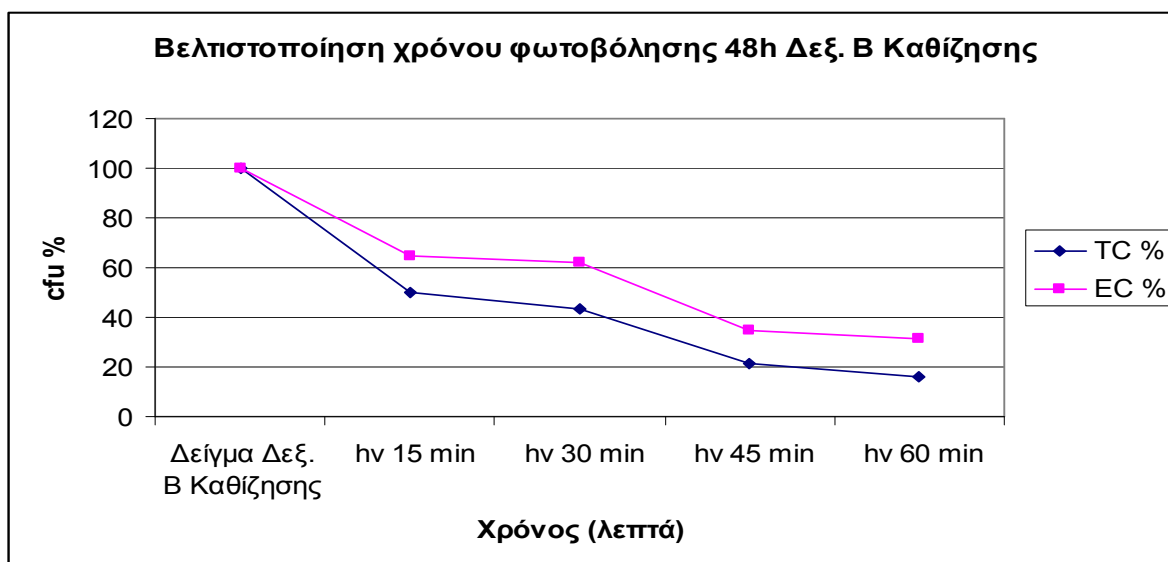
Στα σχήματα 7.27 και 7.28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων



Σχήμα 7.27 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.29 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.30 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

Τα αποτελέσματα από την 8^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης με 1gr/L καταλύτη TiO_2 εταιρείας Millennium είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα με 1gr/L καταλύτη TiO_2 τύπου Rutile.

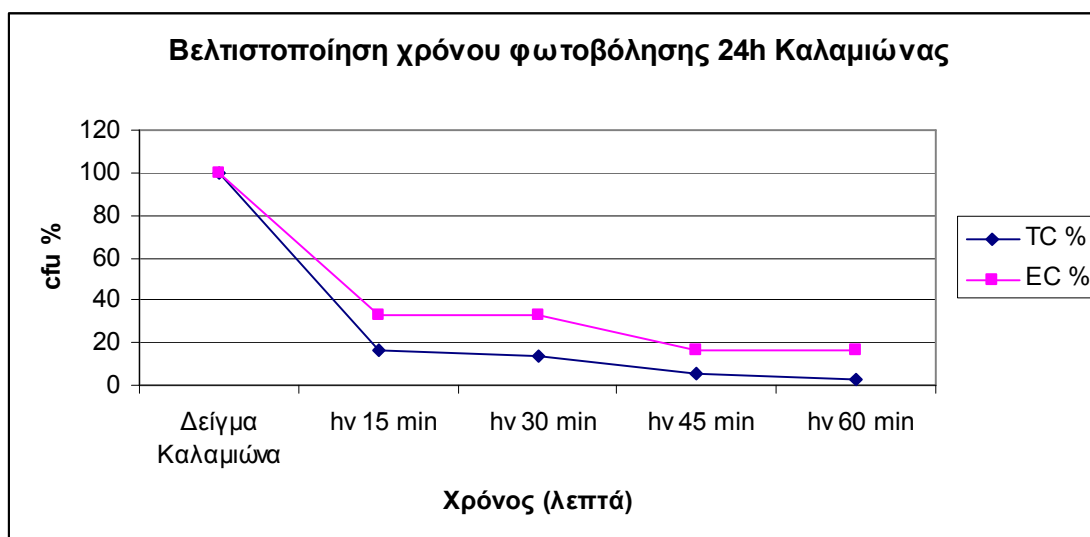
Ένατη (9^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

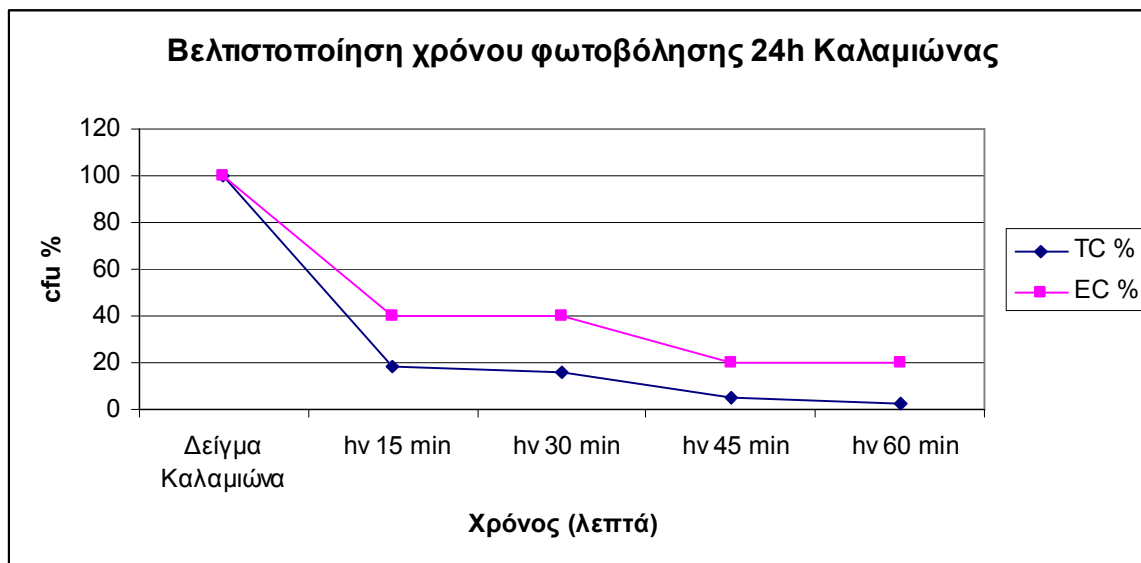
α) από την πηγή Καλαμιώνα. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Degussa. Στη συνέχεια, σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος για κάθε αποικία. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7.18 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu %

Πίνακας 7.18 9^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

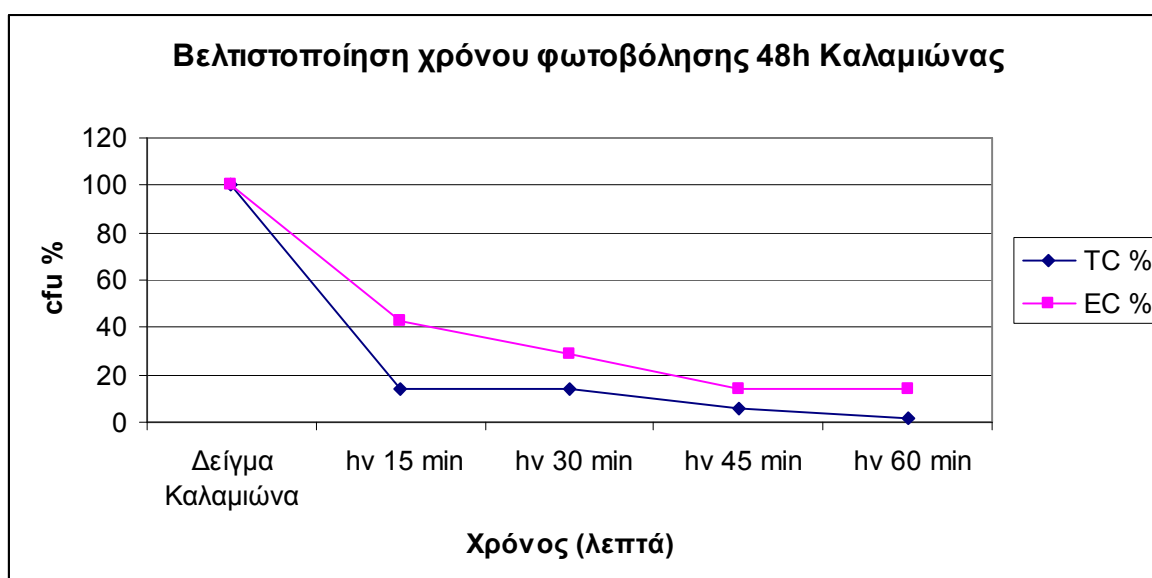
9η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 30/10/2006								
Σκοπός: Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης								
Δείγμα: 310ml Καλαμ.+ 1gr/L +Degussa hv (15,30,45,60 min)								
χωρίς αραίωση	24h				48h			
	TC	TC %	EC	EC %	TC	TC %	EC	EC %
Δείγμα Καλαμιώνα	148	100	24	100	188	100	32	100
hv 15 min	24	16	8	33	28	15	12	38
hv 30 min	20	14	8	33	24	13	8	25
hv 45 min	8	5	4	17	20	11	4	13
hv 60 min	4	3	4	17	8	4	4	13
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0

Στα σχήματα 7.31 και 7.32 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων

**Σχήμα 7.31** Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.33 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.34 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

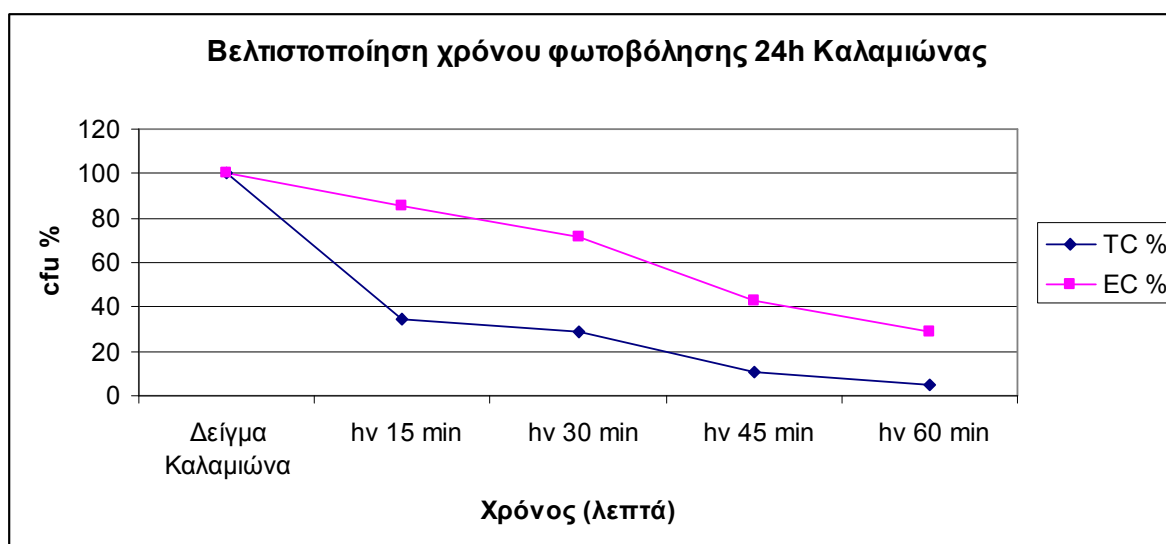
Από τα αποτελέσματα της 9^{ης} πειραματικής διαδικασίας φωτοβόλησης με 1gr/L καταλύτη TiO₂ εταιρείας Degussa σε δείγμα φυσικού νερού με αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10 φορές χαμηλότερη από αυτή των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων του 70^{ου} πειράματος φαίνεται ότι ο καταλύτης έχει καλύτερη απόδοση (70 – 85% μετά 15 min φωτοβόληση και 80 – 95% μετά από 60 min φωτοβόλησης).

Δέκατη (10^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

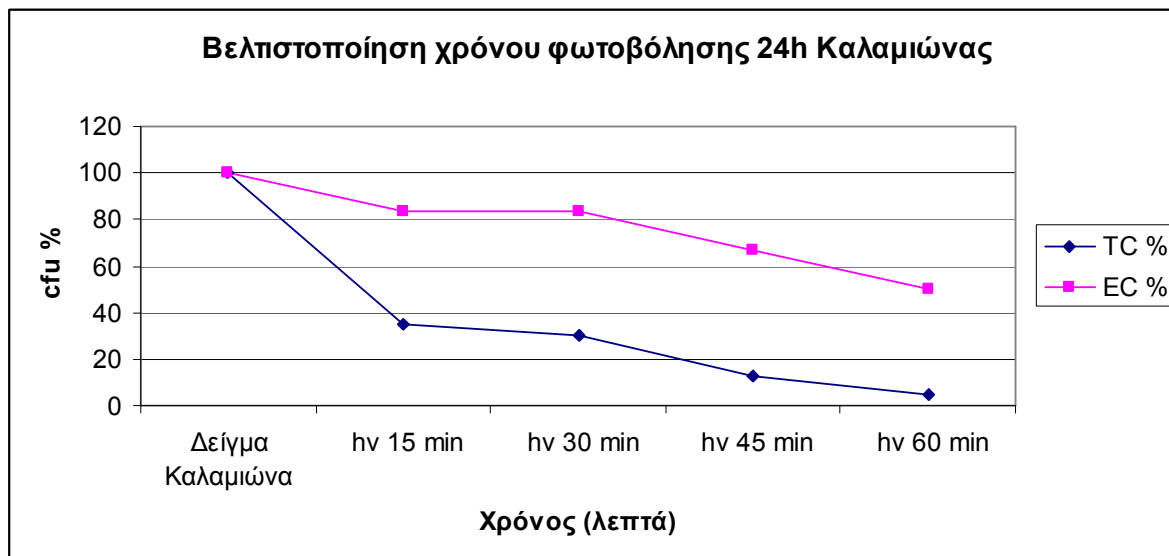
α) από την πηγή Καλαμιώνα. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Rutile. Στη συνέχεια, σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος για κάθε αποικία. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7.20 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu %

Πίνακας 7.20 10^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

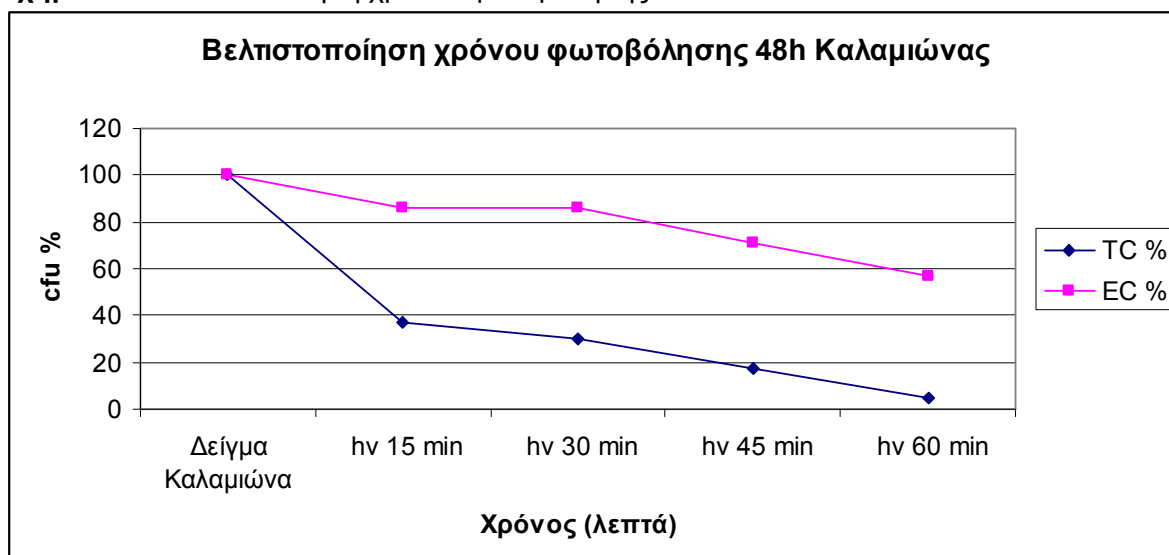
10η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 31/10/2006								
Σκοπός: Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης								
Δείγμα: 310ml Καλαμ.+ 1gr/L Rutile + hv (15,30,45,60 min)								
χωρίς αραίωση	24h				48h			
	TC	TC %	EC	EC %	TC	TC %	EC	EC %
Δείγμα Καλαμιώνα	152	100	28	100	164	100	32	100
hv 15 min	52	34	24	86	52	32	24	75
hv 30 min	44	29	20	71	48	29	24	75
hv 45 min	16	11	12	43	24	15	20	63
hv 60 min	8	5	8	29	12	7	8	25
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 7.35 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.37 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.38 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

Από τα αποτελέσματα της 10^{15} πειραματικής διαδικασίας φωτοβόλησης με 1gr/L καταλύτη TiO_2 εταιρείας Rutile σε δείγμα φυσικού νερού φαίνεται μια παρόμοια απόδοση όσον αφορά τα ολικά κολοβακτήρια και μια πολύ χαμηλότερη απόδοση όσον αφορά την μείωση του μικροβιακού φορτίου των εντερόκοκκων (50 – 70% μείωση μετά από 60 min φωτοβόληση).

Ενδέκατη (11^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

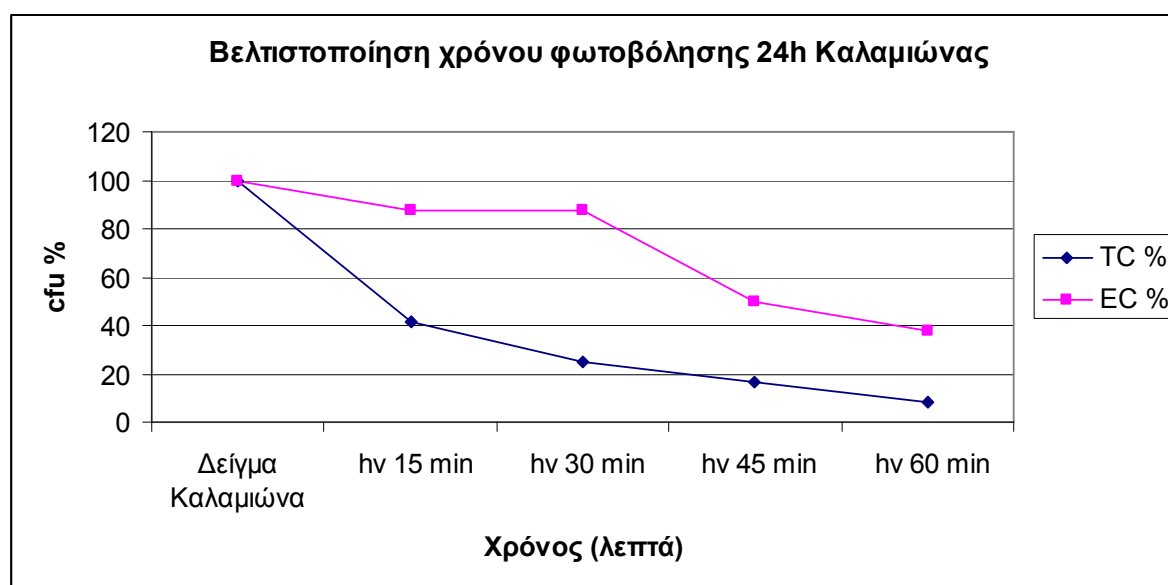
α) από την πηγή Καλαμιώνα. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Millennium. Στη συνέχεια, σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος για κάθε

αποικία. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7.22 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu %

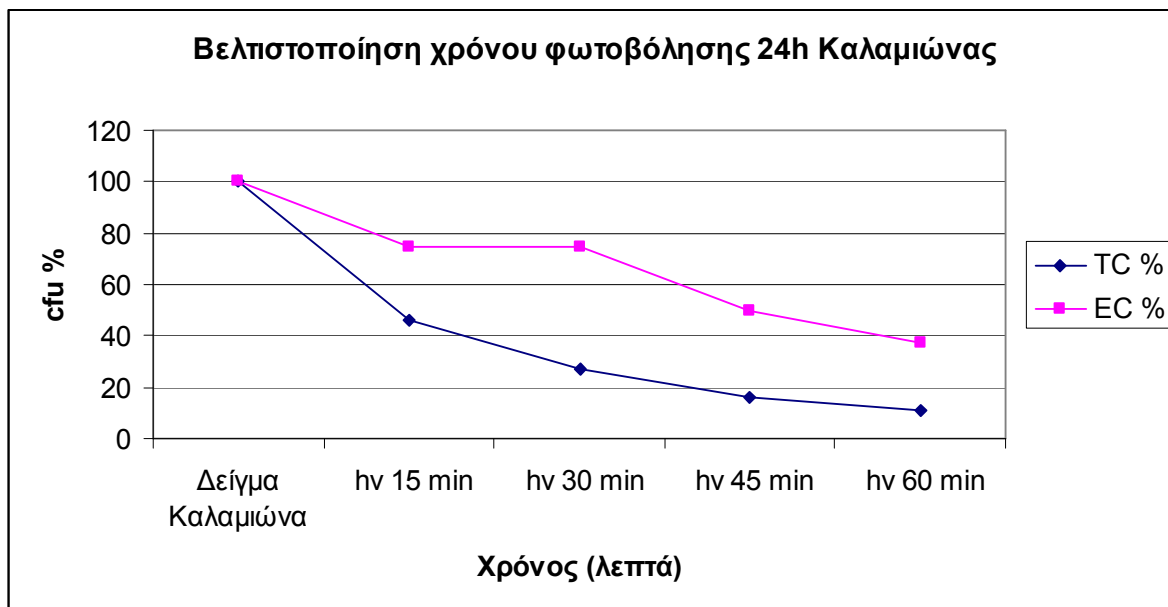
Πίνακας 7.22 11^η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

11η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 31/10/2006								
Σκοπός: Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης								
Δείγμα: 310ml Καλαμ. + 1gr/L Millennium + hv (15,30,45,60 min)								
χωρίς αραίωση	24h				48h			
	TC	TC %	EC	EC %	TC	TC %	EC	EC %
Δείγμα Καλαμιώνα	144	100	32	100	180	100	36	100
hv 15 min	60	42	28	88	68	38	32	89
hv 30 min	36	25	28	88	44	24	32	89
hv 45 min	24	17	16	50	32	18	20	56
hv 60 min	12	8	12	38	16	9	12	33
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0

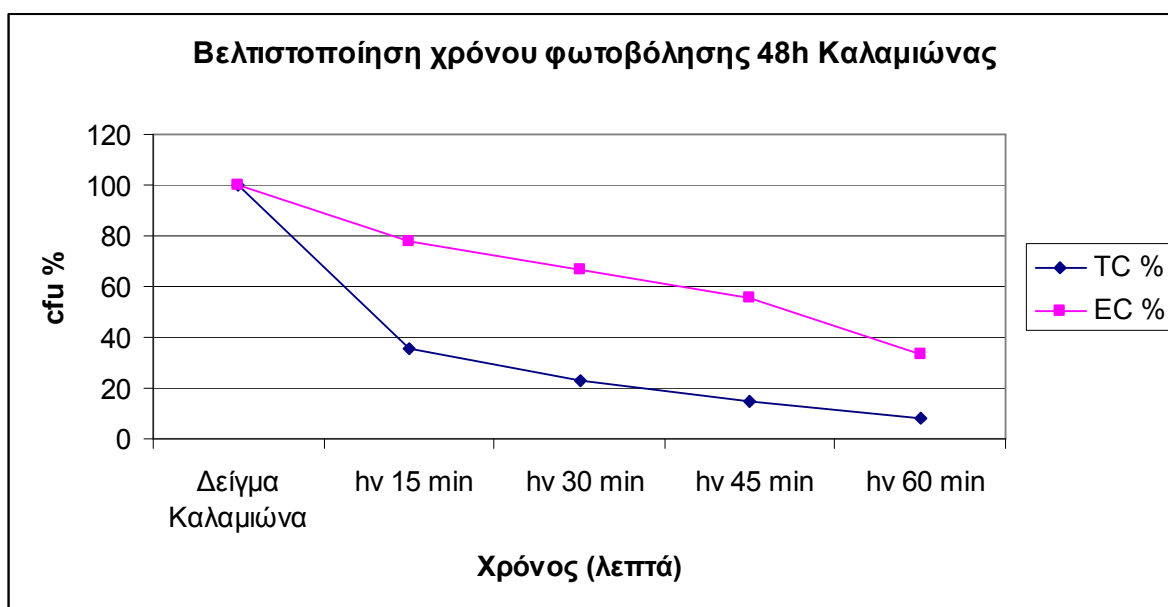
Στα σχήματα 7.39 και 7.40 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων



Σχήμα 7.39 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



Σχήμα 7.41 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης



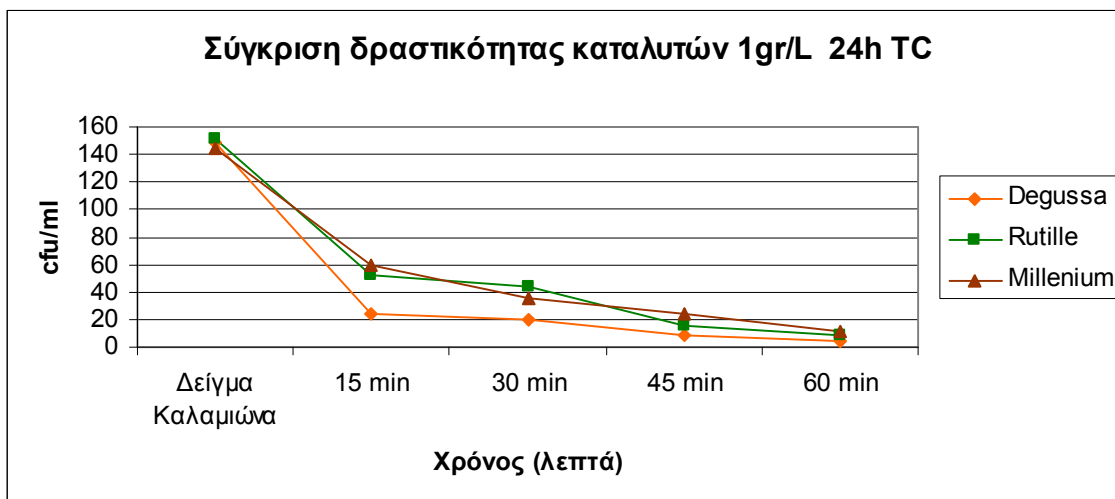
Σχήμα 7.42 Βελτιστοποίηση χρόνου φωτοβόλησης

Από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας φωτοβόλησης με προσθήκη 1 gr/L TiO_2 τύπου Anatase εταιρείας Millennium φαίνεται ότι η απόδοση του καταλύτη είναι παρόμοια με αυτή του καταλύτη τύπου Rutile της εταιρείας Tropox (πείραμα 10⁰). Στην συνέχεια παρουσιάζονται στους πίνακες 7.24 – 7.27 καθώς και στα σχήματα 7.43 – 7.50 τα συγκριτικά αποτελέσματα από την επίδραση της 60λεπτης φωτοβόλησης δειγμάτων φυσικού νερού με προσθήκη 1gr/L καταλύτη TiO_2 τριών διαφορετικών τύπων, ενώ στους πίνακες 7.28 – 7.31 και στα σχήματα 7.51 – 7.58

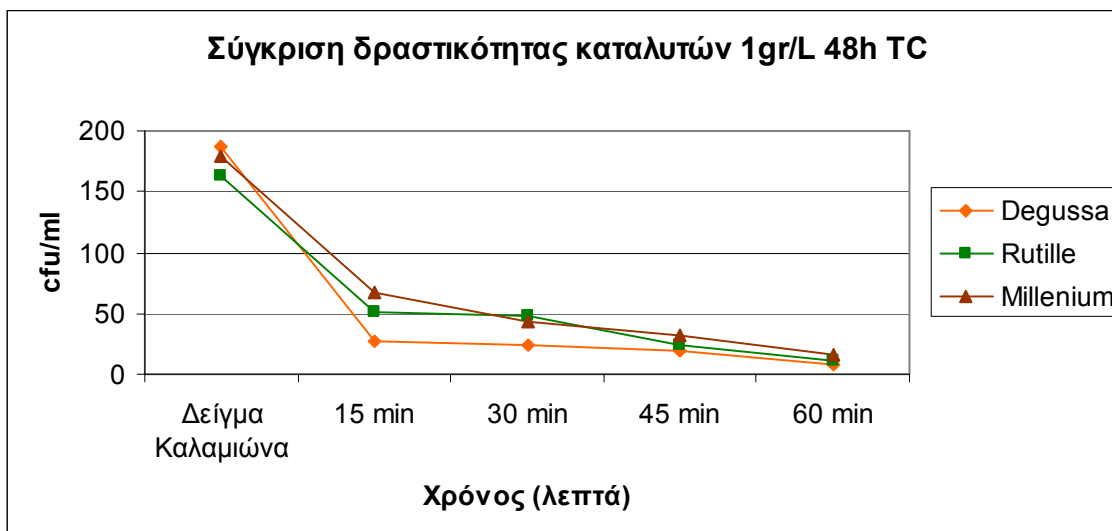
παρουσιάζονται τα αντίστοιχα πειράματα από τα δείγματα των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 7.24 Πηγή Καλαμιώνα: Συγκριτικά αποτελέσματα της δραστικότητας των καταλυτών στην μείωση του μικροβιακού φορτίου

Πηγή Καλαμιώνα						
Σκοπός: Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml						
Καταλύτες: Degussa, Rutille, Millenium						
Δείγμα: 310ml Καλαμ. + 1gr/L + hv (15,30,45,60 min)						
TC	24h [cfu/mL]			48h [cfu/mL]		
	Degussa	Rutille	Millenium	Degussa	Rutille	Millenium
Δείγμα Καλαμιώνα	148	152	144	188	164	180
15 min	24	52	60	28	52	68
30 min	20	44	36	24	48	44
45 min	8	16	24	20	24	32
60 min	4	8	12	8	12	16
Απιον. νερό	0	0	0	0	0	0



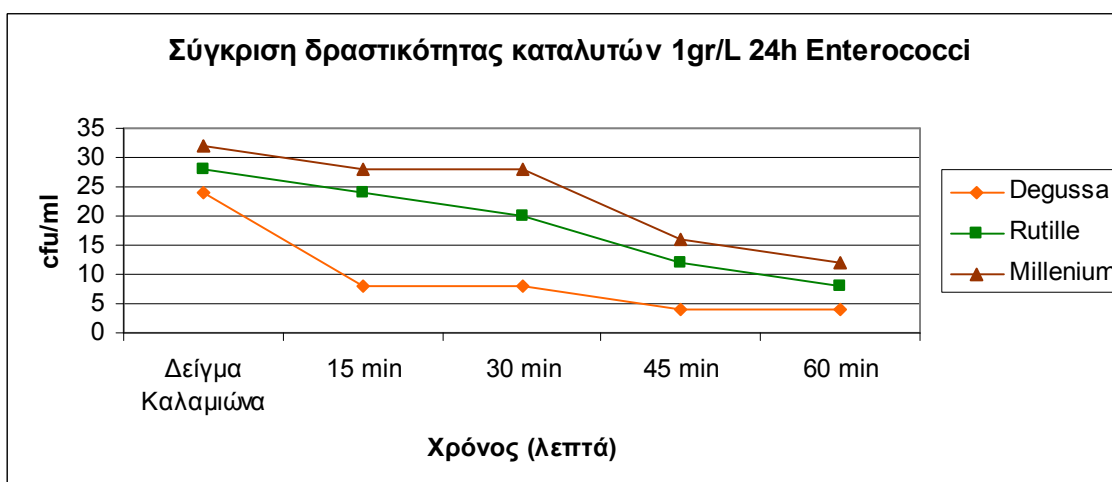
Σχήμα 7.43 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών



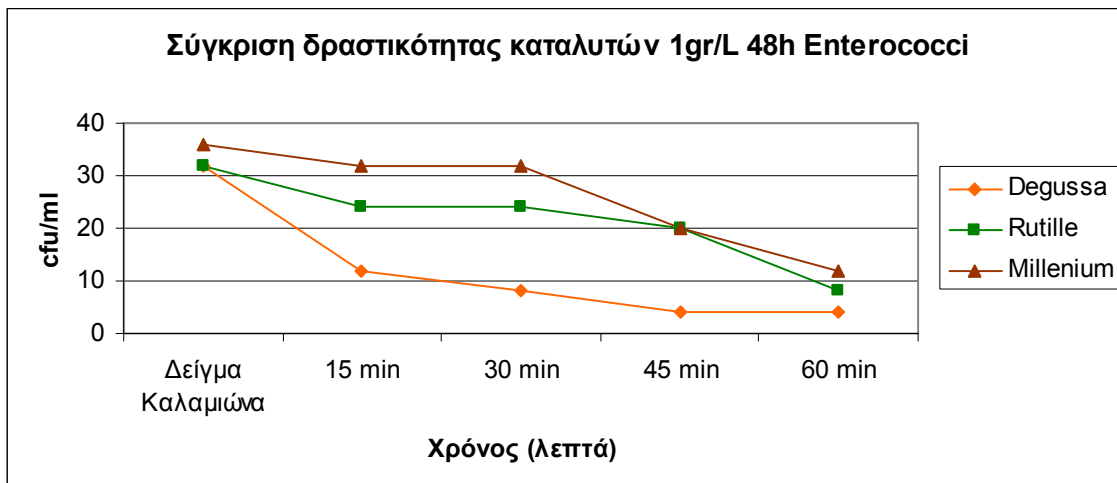
Σχήμα 7.44 Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών

Πίνακας 7.25 Πηγή Καλαμιώνα: Συγκριτικά αποτελέσματα της δραστηριότητας των καταλυτών στην μείωση του μικροβιακού φορτίου

Πηγή Καλαμιώνα						
Σκοπός: Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών cfu/ml						
Καταλύτες: Degussa, Rutile, Millennium						
Δείγμα: 310ml Καλαμ. + 1gr/L + hv (15,30,45,60 min)						
Enterococci	24h [cfu/mL]			48h [cfu/mL]		
	Degussa	Rutile	Millenium	Degussa	Rutile	Millenium
Δείγμα Καλαμιώνα	30	25	40	40	40	45
15 min	10	25	35	15	30	40
30 min	10	30	35	10	30	40
45 min	5	15	20	5	25	25
60 min	5	10	15	5	10	15
Απιον. νερό	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 7.45 Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών

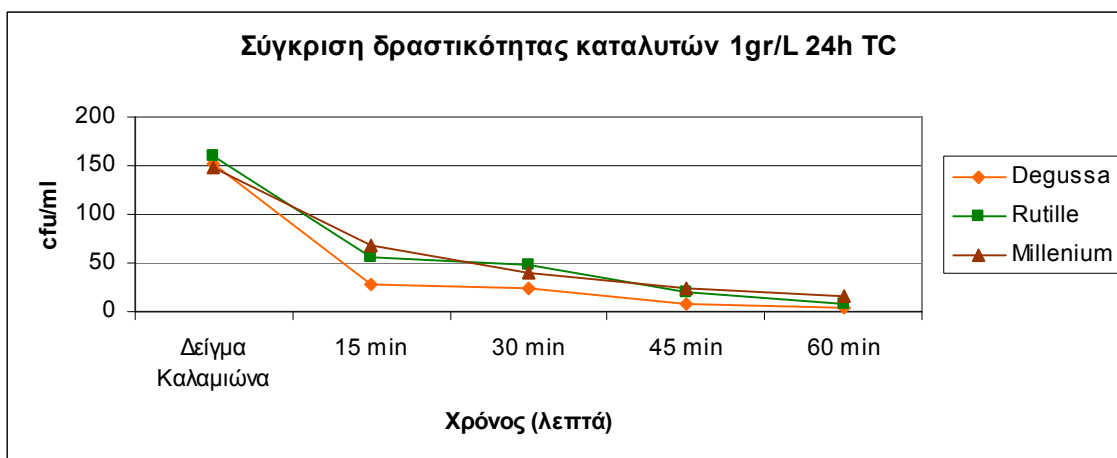


Σχήμα 7.46 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

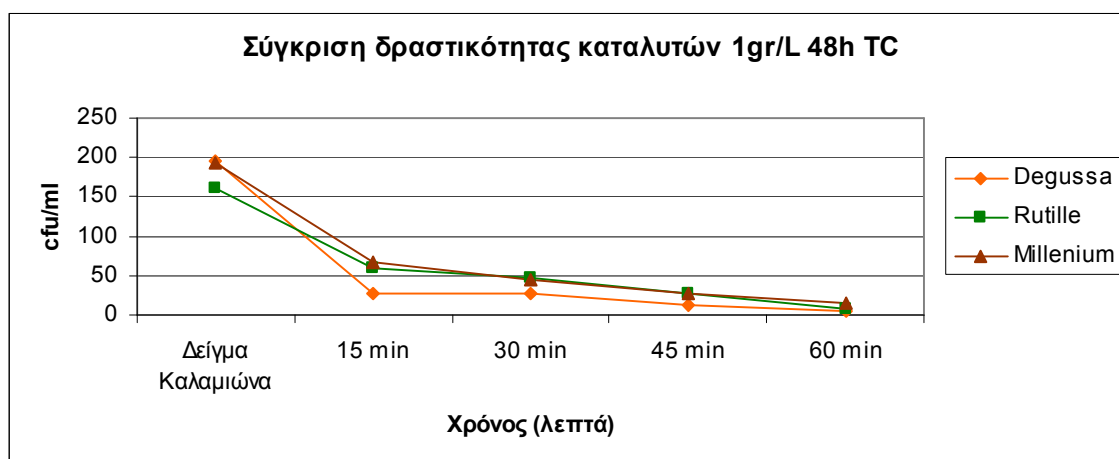
Πίνακας 7.26 Συγκριτικά αποτελέσματα της επανάληψης των πειραμάτων

Πηγή Καλαμιώνα Επανάληψη
 Σκοπός: Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml στα ολικά κολοβακτήρια
 Καταλύτες: Degussa, Rutille, Millenium
 Δείγμα: 310ml Καλαμ. + 1gr/L + hv (15,30,45,60 min)

TC	24h [cfu/mL]			48h [cfu/mL]		
	Degussa	Rutille	Millenium	Degussa	Rutille	Millenium
Δείγμα Καλαμιώνα	152	160	148	196	160	192
15 min	28	56	68	28	60	68
30 min	24	48	40	28	48	44
45 min	8	20	24	12	28	28
60 min	4	8	16	4	8	16
Απιον. νερό	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 7.47 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

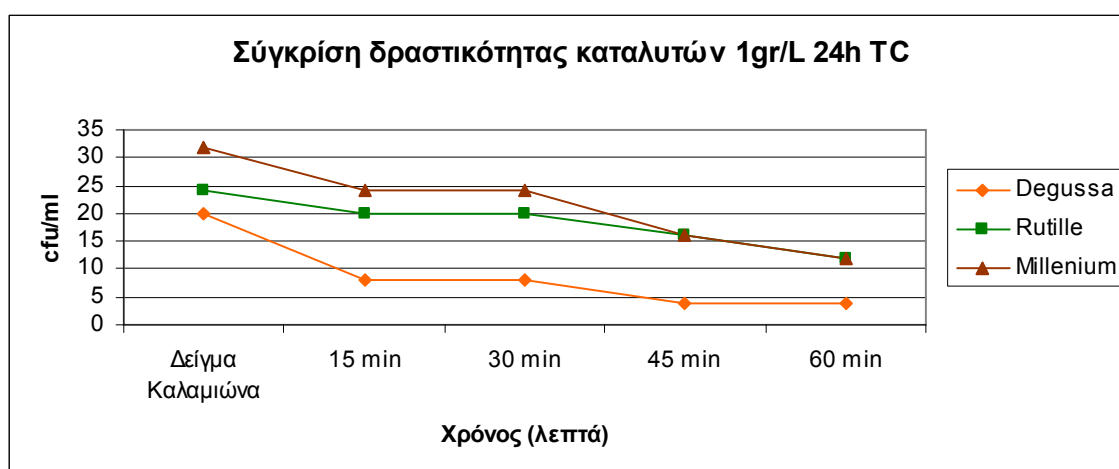


Σχήμα 7.48 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

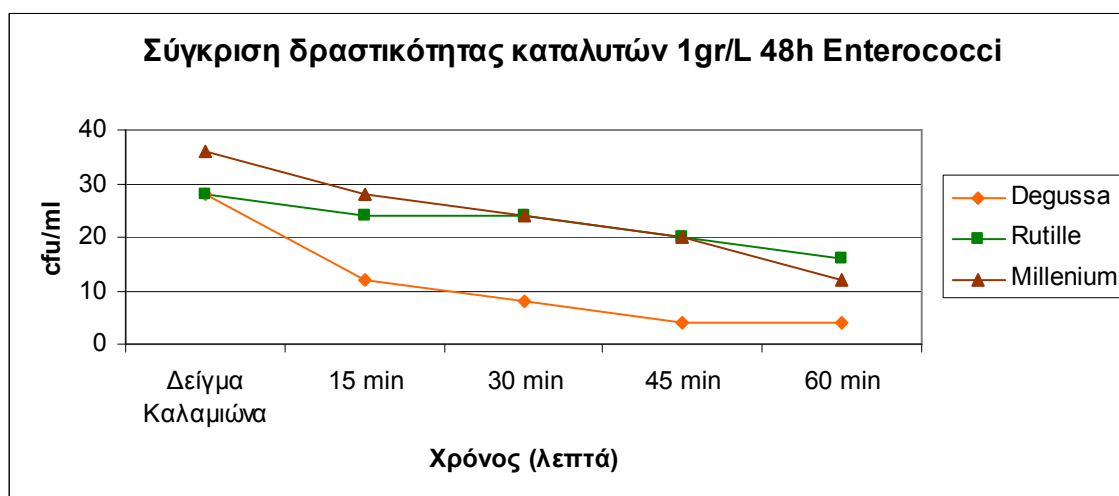
Πίνακας 7.26 Συγκριτικά αποτελέσματα της επανάληψης των πειραμάτων

Πηγή Καλαμιώνα Επανάληψη
 Σκοπός: Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml στους εντερόκοκκους
 Καταλύτες: Degussa, Rutile, Millennium
 Δείγμα: 310ml Καλαμ. + 1gr/L + hv (15,30,45,60 min)

Enterococci	24h [cfu/mL]			48h [cfu/mL]		
	Degussa	Rutile	Millennium	Degussa	Rutile	Millennium
Δείγμα Καλαμιώνα	20	24	32	28	28	36
15 min	8	20	24	12	24	28
30 min	8	20	24	8	24	24
45 min	4	16	16	4	20	20
60 min	4	12	12	4	16	12
Απιον.νερό	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 7.49 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

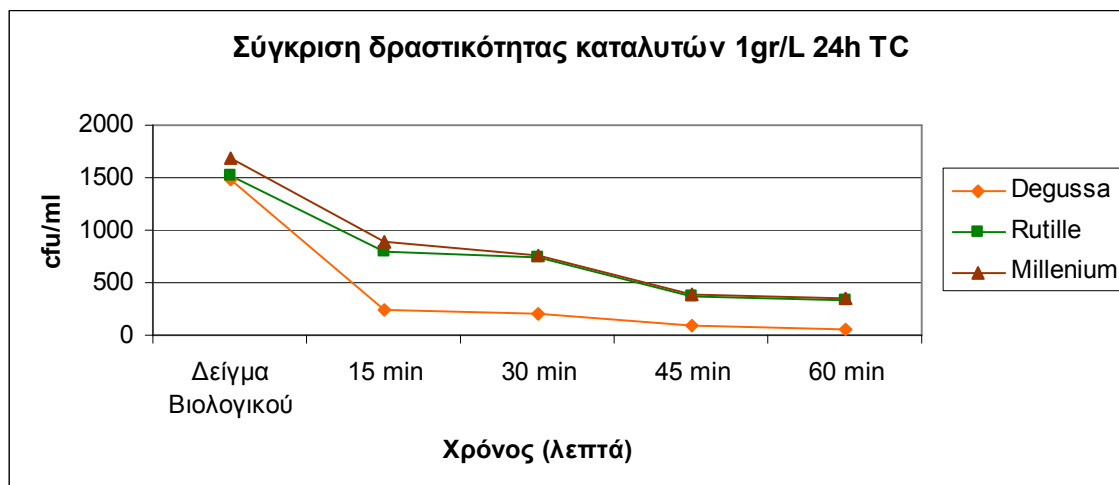


Σχήμα 7.50 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

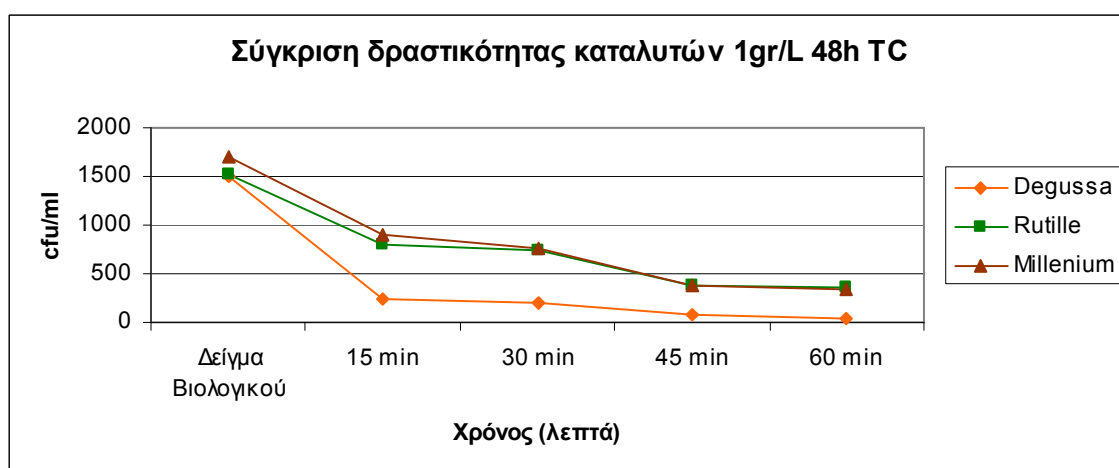
Δεξαμενή Β' Καθίζησης: Συγκριτικά αποτελέσματα της δραστικότητας των καταλυτών

Πίνακας 7.28 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml στα ολικά κολοβακτήρια

Δεξαμενή Β Καθίζησης						
Σκοπός: Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml						
Καταλύτες: Degussa, Rutile, Millennium						
Δείγμα: 310ml βιολογ. + 1gr/L + hv (15,30,45,60 min)						
TC	24h [cfu/mL]			48h [cfu/mL]		
	Degussa	Rutile	Millennium	Degussa	Rutile	Millennium
Χωρίς αραίωση						
Δείγμα Βιολογικού	1484	1512	1684	1500	1512	1692
15 min	236	804	884	240	804	896
30 min	208	748	768	208	748	768
45 min	84	368	388	84	376	388
60 min	48	340	344	48	352	344
Απιον. νερό	0	0	0	0	0	0



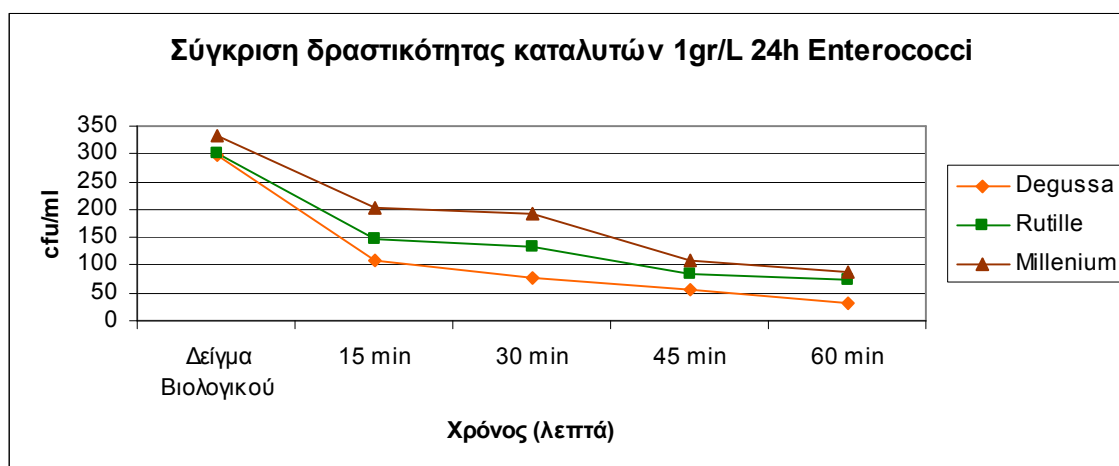
Σχήμα 7.51 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών



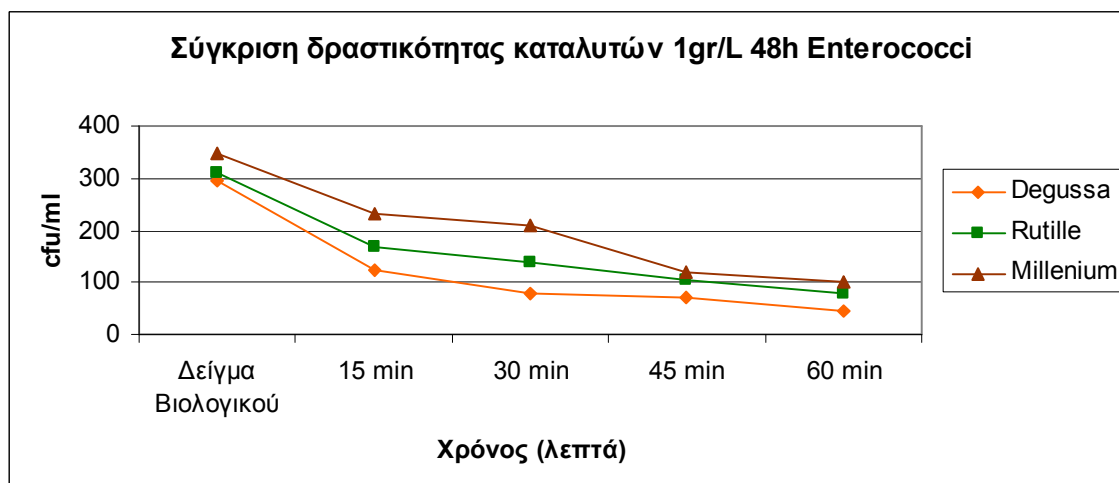
Σχήμα 7.52 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

Πίνακας 7.29 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml στους εντερόκοκκους

Δεξαμενή Β Καθίζησης						
Σκοπός: Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml						
Καταλύτες: Degussa, Rutile, Millennium						
Δείγμα: 310ml βιολογ. + 1gr/L + hv (15,30,45,60 min)						
Enterococci	24h [cfu/mL]			48h [cfu/mL]		
	Degussa	Rutile	Millenium	Degussa	Rutile	Millenium
Χωρίς αραίωση						
Δείγμα Βιολογικού	296	300	332	296	312	348
15 min	108	148	204	124	168	232
30 min	76	132	192	80	140	208
45 min	56	84	108	72	104	120
60 min	32	72	88	44	80	100
Απιον. νερό	0	0	0	0	0	0



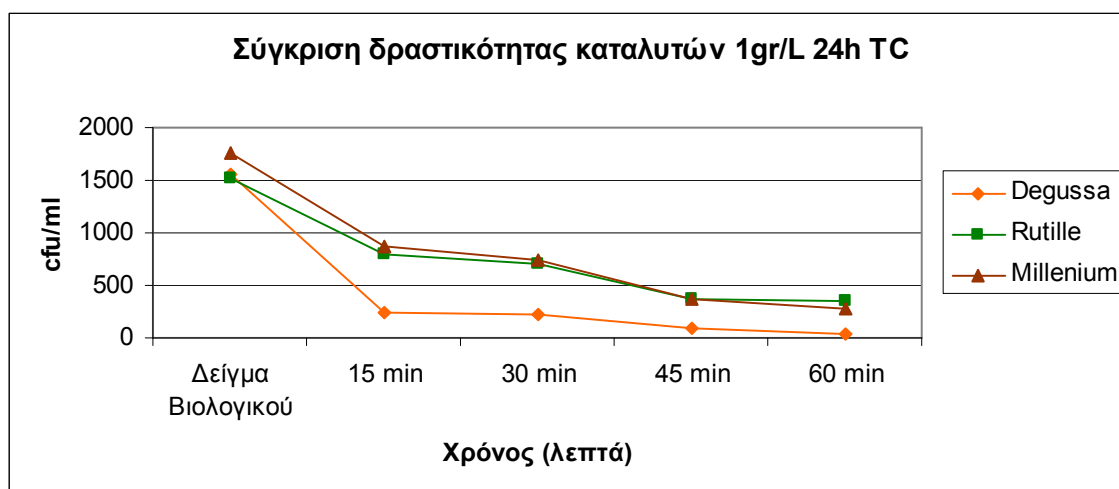
Σχήμα 7.53 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών



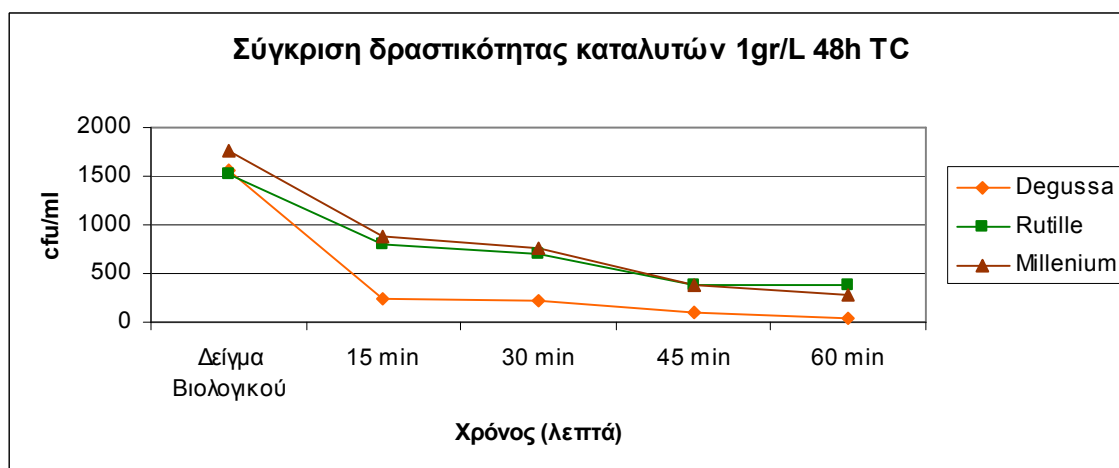
Σχήμα 7.54 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

Πίνακας 7.30 Συγκριτικά αποτελέσματα της επανάληψης των πειραμάτων

Δεξαμενή Β' Καθίζησης Επανάληψη						
Σκοπός: Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml στα ολικά κολοβακτήρια						
Καταλύτες: Degussa, Rutile, Millenium						
Δείγμα: 310ml Βιολογ.+ 1gr/L + hv (15,30,45,60 min)						
TC	24h [cfu/mL]			48h [cfu/mL]		
	Degussa	Rutile	Millenium	Degussa	Rutile	Millenium
Χωρίς αραίωση						
Δείγμα Βιολογικού	1556	1524	1752	1556	1528	1752
15 min	248	792	868	248	796	872
30 min	224	696	748	224	708	764
45 min	92	372	368	92	376	372
60 min	40	348	284	40	380	284
Απιον.νερό	0	0	0	0	0	0



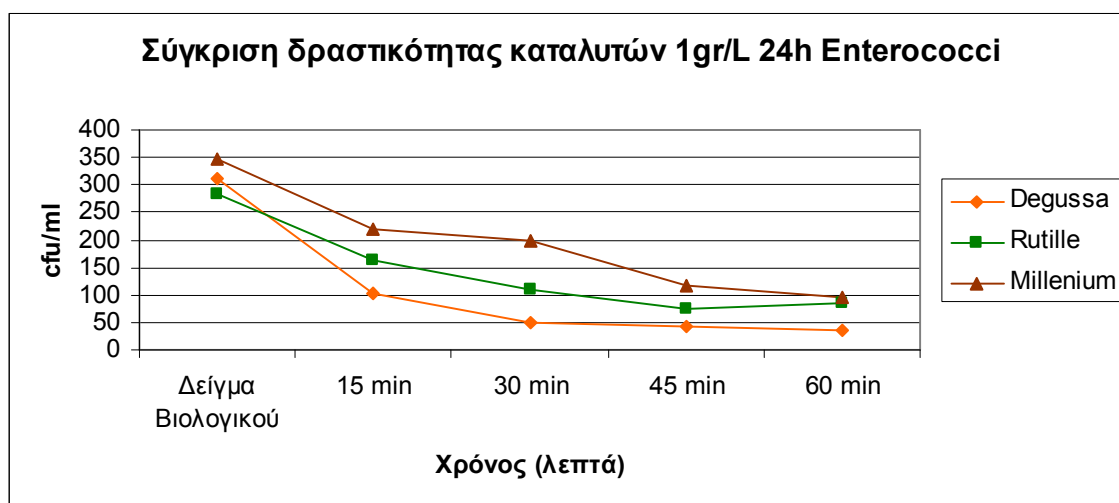
Σχήμα 7.55 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών



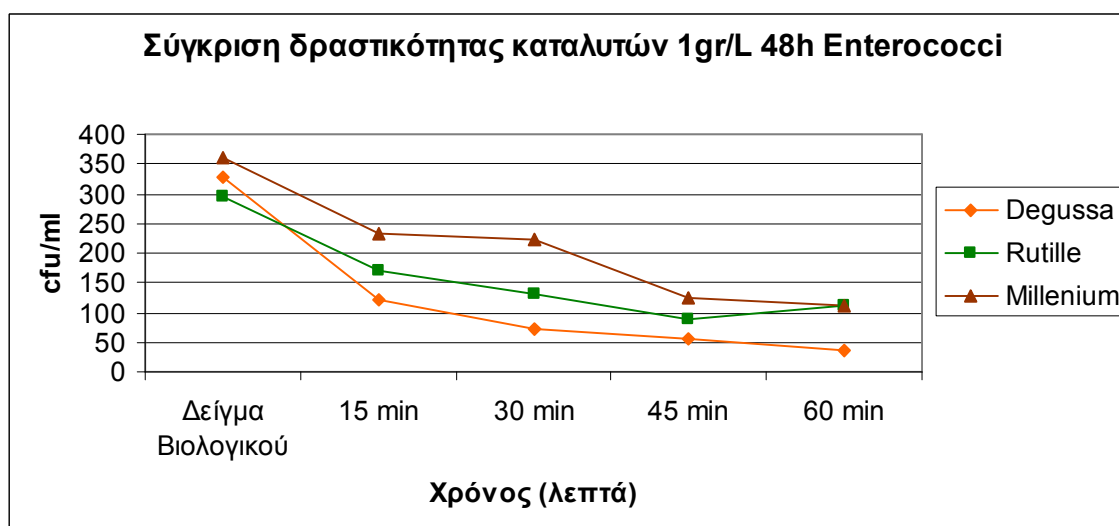
Σχήμα 7.56 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

Πίνακας 7.31 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml στους εντερόκοκκους

Δεξαμενή Β Καθίζησης Επανάληψη						
Σκοπός: Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών cfu/ml						
Καταλύτες: Degussa, Rutille, Millenium						
Δείγμα: 310ml Βιολογ. + 1gr/L + hv (15,30,45,60 min)						
Enterococci	24h [cfu/mL]			48h [cfu/mL]		
	Degussa	Rutille	Millenium	Degussa	Rutille	Millenium
Χωρίς αραίωση						
Δείγμα Βιολογικού	312	284	348	328	296	360
15 min	104	164	220	120	172	232
30 min	48	108	200	72	132	224
45 min	44	76	116	56	88	124
60 min	36	84	96	36	112	112
Απιον. νερό	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 7.57 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών



Σχήμα 7.58 Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών

Όπως φαίνεται από τις πινάκες 7.24 – 7.31 καθώς και τα σχήματα 7.43 – 7.58 ο καταλύτης δομής Anatase (εταιρείας Degussa) στη συγκέντρωση 1 gr/L και μετά από φωτοβόληση 60 λεπτών επιφέρει την μεγαλύτερη μείωση του μικροβιακού φορτίου (80 – 90% στους εντερόκοκκους και 95 – 97% στα ολικά κολοβακτήρια).

7.3. Πίνακες και Γραφήματα (διαφορετικές τιμές pH)

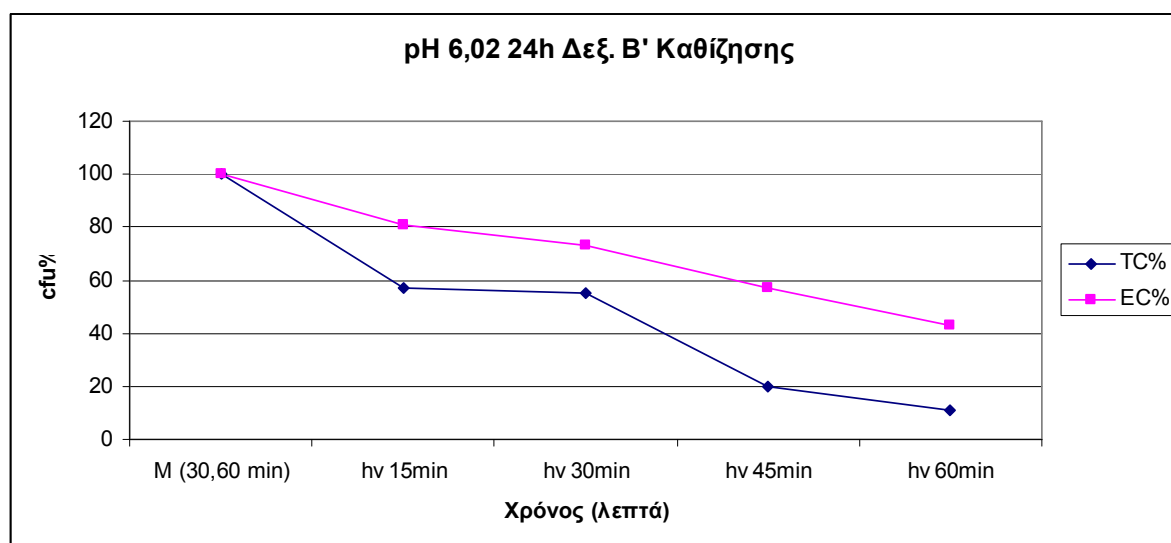
Δωδέκατη (12^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

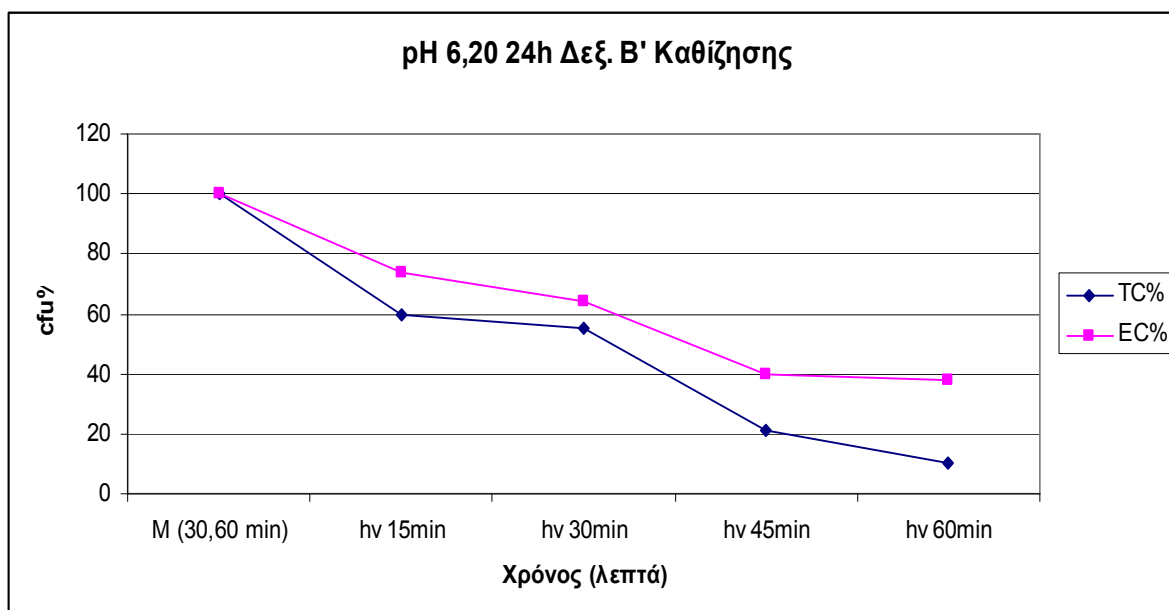
Δείγμα από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Δεν έγινε αραίωση του δείγματος. Το αρχικό pH του δείγματος ρυθμίστηκε με 0,5 NHCl στο pH 0₂. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Degussa. Στη συνέχεια σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7.32 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu % για ολικά κολοβακτήρια και εντερόκοκκο.

Πίνακας 7.32 12η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

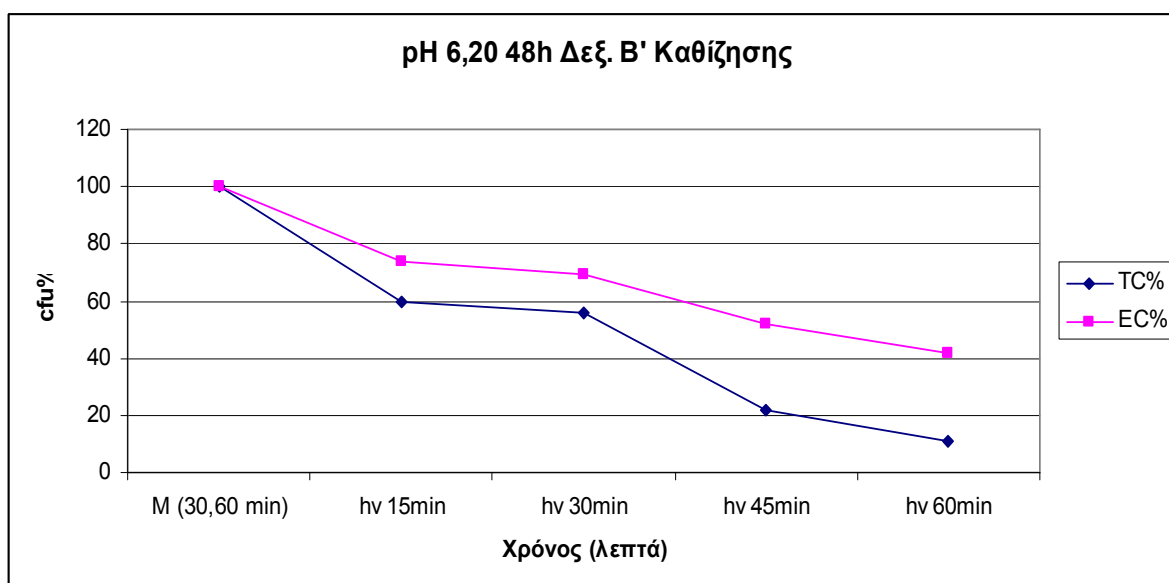
12η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 1/11/2006 Δεξαμενή Β' Καθίζησης												
Δείγμα:310 ml βιολογ.+ 1gr/L Degussa+hv (15,30,45,60)												
-1 τιμή pH(pH:6.02)	24h						48h					
	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%
χωρίς αραίωση	[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu/mL]	[cfu]	
M	130	520	100	48	192	100	132	528	100	51	204	100
M	182	728	100	37	148	100	182	728	100	40	160	100
hv 15min	74	296	57	39	156	81	74	296	56	43	172	84
hv 30min	71	284	55	35	140	73	72	288	55	39	156	76
hv 45min	37	148	20	21	84	57	38	152	21	26	104	65
hv 60min	20	80	11	16	64	43	20	80	11	22	88	55
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Στα σχήματα 7.59 και 7.60 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων





Σχήμα 7.61 Μέτρηση pH



Σχήμα 7.62 Μέτρηση pH

Η μείωση του pH από 8,00 σε περίπου 6,00 δεν επιφέρει ουσιαστικές μεταβολές στην μείωση της συγκέντρωσης των βακτηρίων μετά από αντίστοιχη χρονική διάρκεια φωτοβόλησης (σύγκρινε αποτελέσματα 14^{ου} πειράματος).

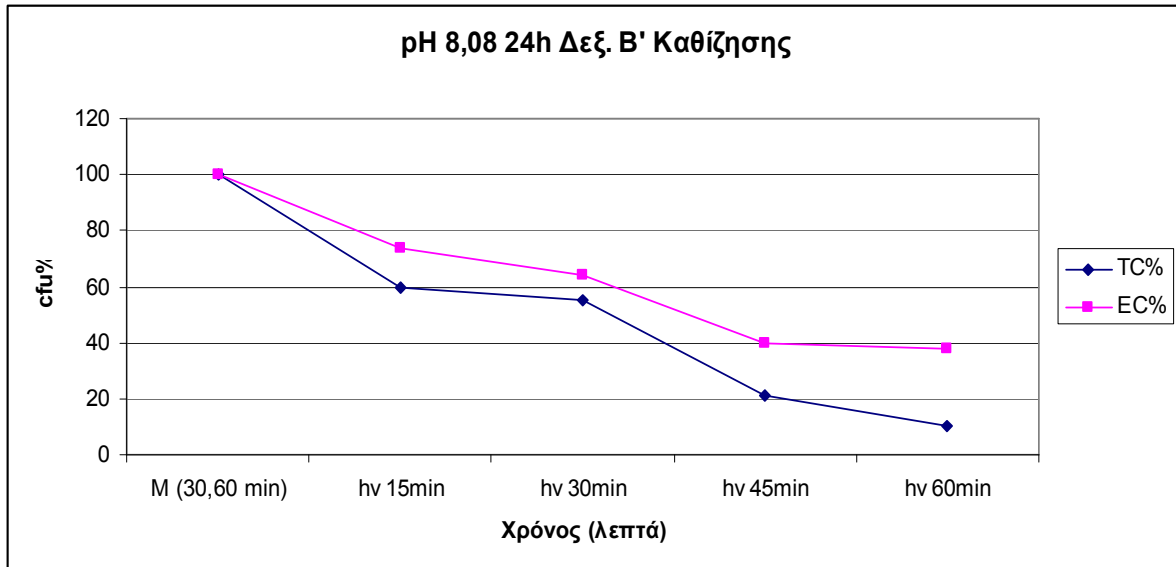
Δέκατη Τρίτη (13^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

α) από την Δεξαμενή Β Καθίζησης. Δεν έγινε αραίωση του δείγματος. Το αρχικό pH του δείγματος ρυθμίστηκε με 0,5N NaOH στο pH 8,08. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Degussa. Στη συνέχεια σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα 7,34 βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu % για ολικά κολοβακτήρια και εντερόκοκκο.

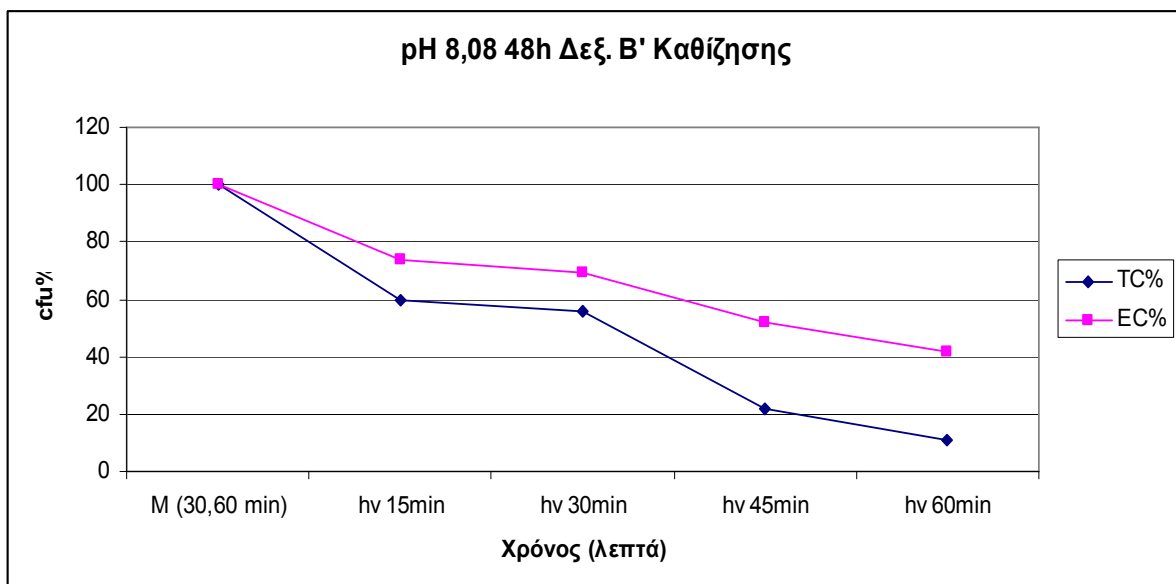
Πίνακας 7.34 13η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

13η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 2/11/2006 Δεξαμενή Β' Καθίζησης												
Δείγμα:310 ml βιολογ.+ 1gr/L Degussa+hv (15,30,45,60)												
+1 τιμή pH (pH:8.08)	24h						48h					
	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%
χωρίς αραίωση	[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]	
M	268	1072	100	61	244	100	268	1072	100	66	264	100
M	199	796	100	75	300	100	202	808	100	79	316	100
hv 15min	217	868	81	47	188	77	217	868	81	50	200	76
hv 30min	242	968	90	43	172	70	244	976	91	47	188	71
hv 45min	78	312	39	38	152	51	78	312	39	42	168	53
hv 60min	82	328	41	32	128	43	82	328	41	34	136	43
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Στα σχήματα 7.63 και 7.64 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων.



Σχήμα 7.63 Μέτρηση pH

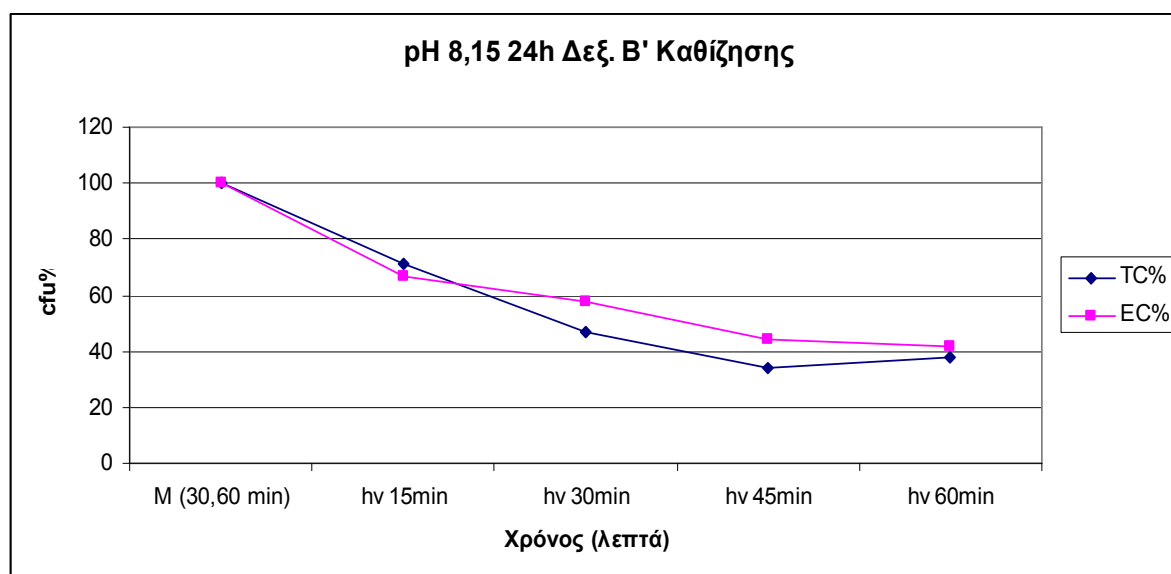


Σχήμα 7.64 Μέτρηση pH

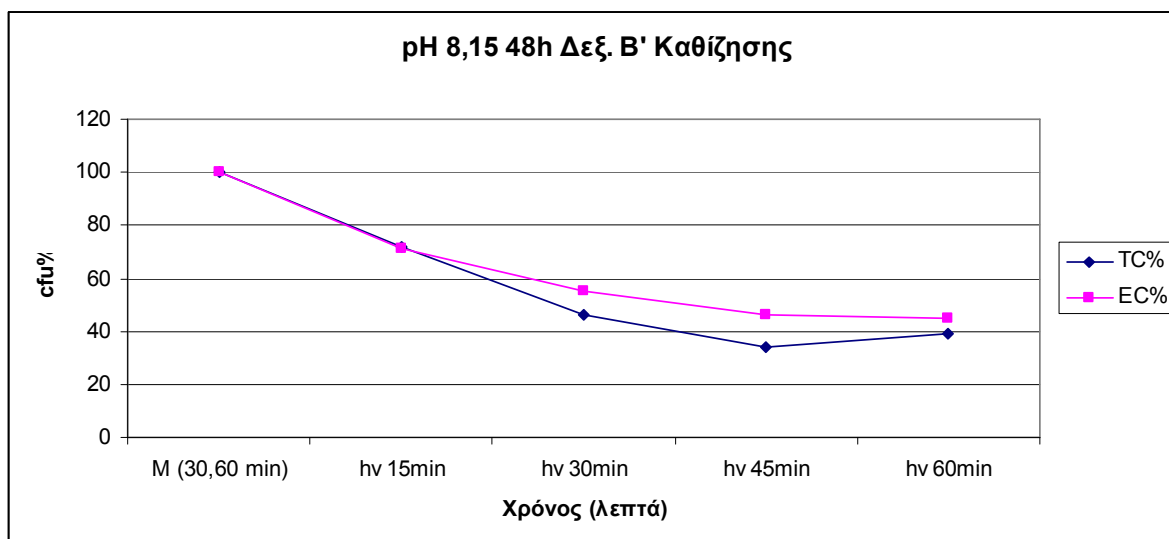
Επανάληψη του πειράματος Για την επανάληψη του πειράματος εφαρμόστηκαν ακριβώς οι ίδιες συνθήκες που περιγράφηκαν παραπάνω.

Πίνακας 7.35 13η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

13η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 2/11/2006 Δεξαμενή Β' Καθίζησης												
Δείγμα: 310 ml βιολογ.+ 1gr/L Degussa+hv (15,30,45,60)												
+1 πιμή pH(pH:8.15)	24h						48h					
	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%
χωρίς αραίωση	[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu]		[cfu/mL]	[cfu]	
M	271	1084	100	73	292	100	274	1096	100	76	304	100
M	214	856	100	78	312	100	215	860	100	82	328	100
hv 15min	193	772	71	49	196	67	196	784	72	54	216	71
hv 30min	127	508	47	42	168	58	127	508	46	42	168	55
hv 45min	73	292	34	34	136	44	74	296	34	38	152	46
hv 60min	81	324	38	33	132	42	83	332	39	37	148	45
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 7.65 Μέτρηση pH



Σχήμα 7.66 Μέτρηση pH

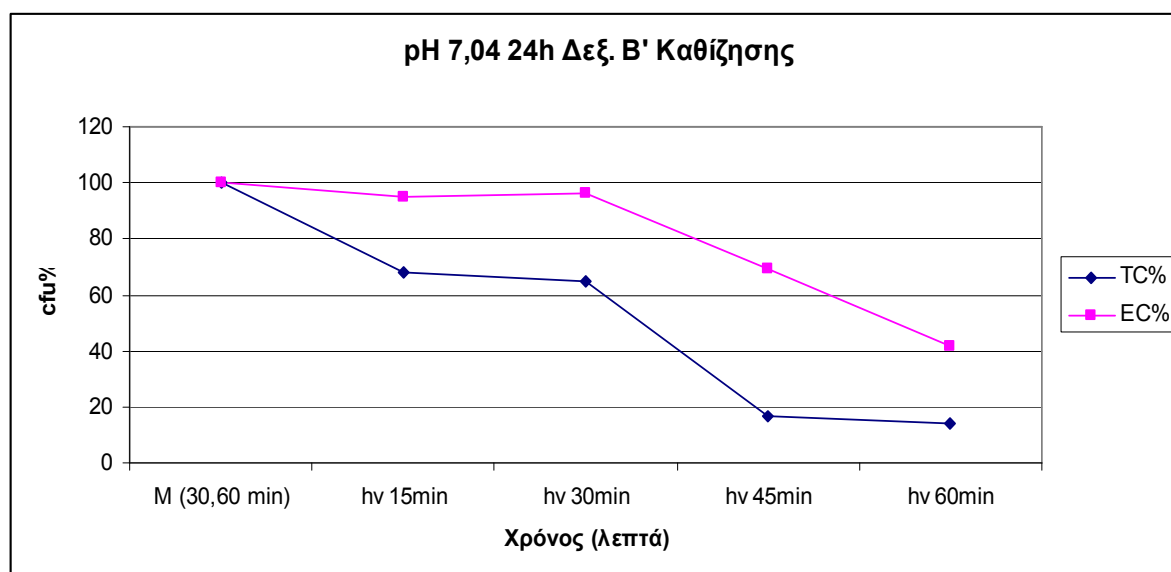
Η αύξηση του pH των δειγμάτων από περίπου 7,00 σε περίπου 8,00 επηρέασε αρνητικά την μείωση της συγκέντρωσης των ολικών κολοβακτηρίων, ενώ δεν φάνηκε να έχει κάποια επίδραση ουσιαστική στην μεταβολή της συγκέντρωσης των εντερόκοκκων μετά από 60 min φωτοβόλησης. Αντίθετα σε ενδιάμεσους χρόνους φωτοβόλησης η φωτοκατάλυση ήταν αποδοτικότερη σε υψηλότερο pH όσον αφορά στους εντερόκοκκους (σύγκρινε με 14^ο πείραμα).

Δέκατη τέταρτη (14^η) πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης :

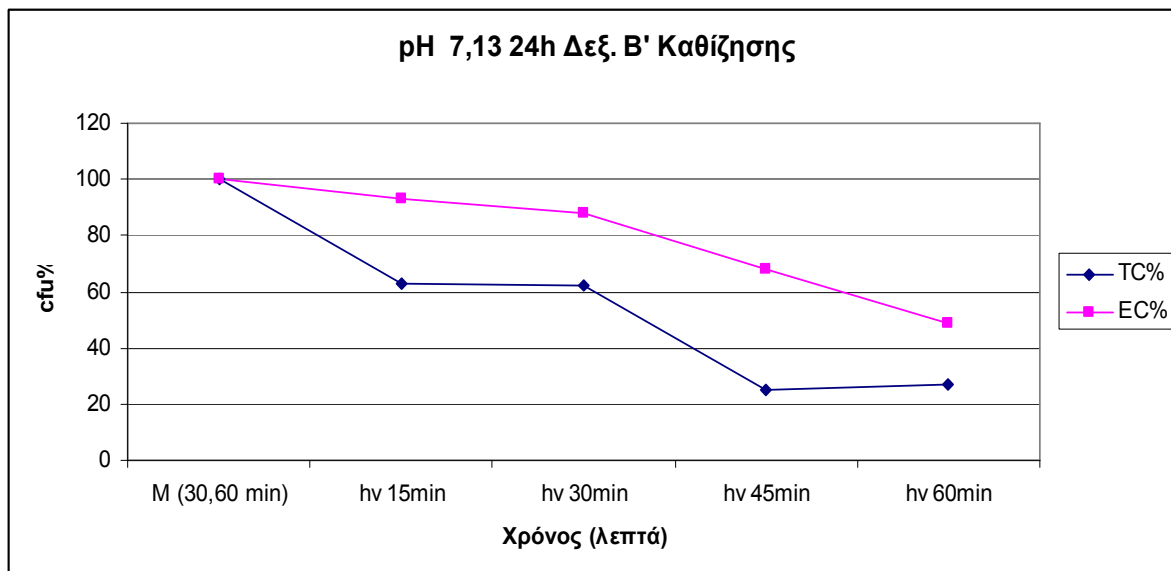
α) από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Δεν έγινε αραίωση του δείγματος. Αρχική μέτρηση pH 7,04. Για κάθε φωτοβόληση χρησιμοποιήθηκαν 310 ml από το νερό. Χρησιμοποιήθηκαν 1 gr/L καταλύτη Degussa. Στη συνέχεια σε αποστειρωμένες συνθήκες μεταφέρθηκαν σε κάθε τριβλίο 0,25ml δείγματος. Η μέτρηση των αποικιών έγινε μετά από 24 και 48 ώρες επώασης. Στον πίνακα βλέπουμε τιμές cfu/ml και cfu % για ολικά κολοβακτήρια και εντερόκοκκο.

Πίνακας 7.36 14η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης

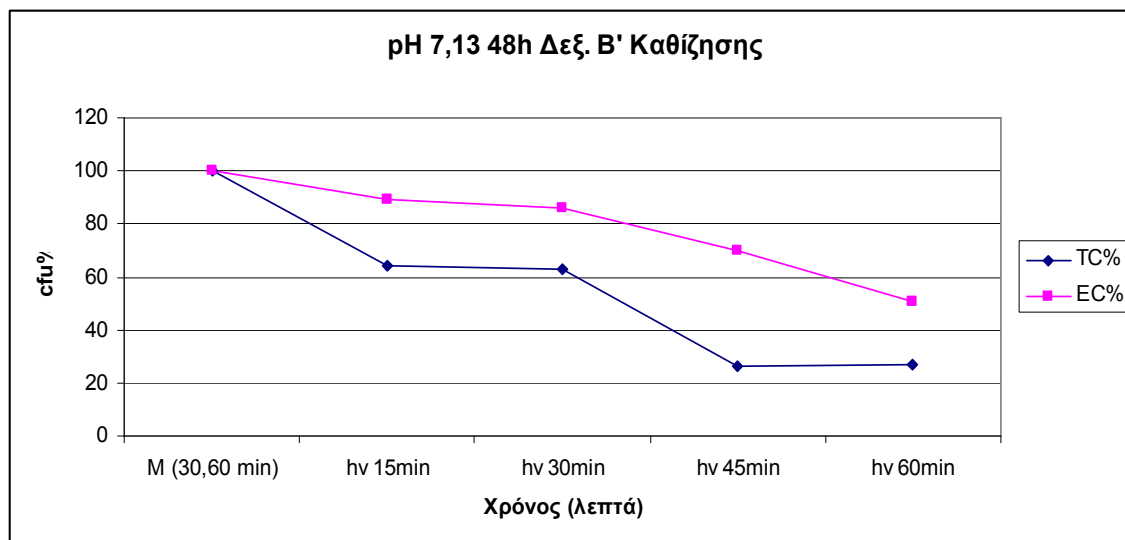
14η πειραματική διαδικασία φωτοβόλησης 3/11/2006 Δεξαμενή Β' Καθίζησης												
Δείγμα:310 ml βιολογ.+ 1gr/L Degussa+hv (15,30,45,60)												
Αρχική τιμή pH (pH:7.04)	24h						48h					
	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%	TC	TC	TC%	EC	EC	EC%
χωρίς αραίωση	[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu/mL]		[cfu]	[cfu]		[cfu/mL]	[cfu]	
M	268	1072	100	92	368	100	270	1080	100	96	384	100
M	346	1384	100	71	284	100	348	1392	100	76	304	100
hv 15min	181	724	68	87	348	95	181	724	67	90	360	93,8
hv 30min	173	692	65	88	352	96	173	692	64	89	356	93
hv 45min	58	232	17	49	196	69	59	236	17	53	212	70
hv 60min	50	200	14	30	120	42	51	204	15	34	136	45
Απιονισμένο νερό	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 7.67 Μέτρηση pH



Σχήμα 7.69 Μέτρηση pH



Σχήμα 7.70 Μέτρηση pH

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Επίλογος- Συμπεράσματα

Έχει αποδειχθεί η χρησιμότητα της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, από σειρά επιστημονικών δημοσιεύσεων και πρακτικών εφαρμογών [9 – 24]. Όμως όσον αφορά τη δραστηριότητά της, ως μεθόδου απολύμανσης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων ή και πόσιμου νερού τα αποτελέσματα δεν είναι τόσο ενθαρρυντικά. Υπάρχουν αρκετά δημοσιευμένα στοιχεία που οδηγούν στο συμπέρασμα αυτό [11, 15, 17]. Η φυσική παρουσία των σωματιδίων του καταλύτη δημιουργεί φαινόμενα σκίασης (όπως οποιαδήποτε αιωρούμενα σωματίδια) που έχουν ως αποτέλεσμα την «κάλυψη» των παθογόνων μικροοργανισμών από τις ακτινοβολήσεις. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων ελεύθερων ριζών υδροξυλίων αδυνατεί να καλύψει το κενό αυτό.

Παρόλα αυτά υπάρχουν και κάποια θετικά στοιχεία στη χρήση φωτοκαταλύτη στην απολύμανση με ακτινοβολία, γεγονός που εξηγεί και το υπάρχον επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Συνοπτικά τα στοιχεία αυτά έχουν ως εξής:

- Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση. Η δράση των υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.
- Η καταστροφή οργανικών μορίων. Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της απολύμανσης έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μερική ή ολική καταστροφή αυτών των μορίων.
- Δυνατότητα μείωσης του κόστους. Ο καταλύτης ενεργοποιείται εξίσου ικανοποιητικά και με τον ηλιακό φωτισμό με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.
- Χρησιμοποίηση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο οποίος μπορεί να ανακυκλωθεί.
- Ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Απολύμανση των αποβλήτων, δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού.

Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και σχετικά οικονομικές λύσεις καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων.

Η έρευνα και ανάπτυξη του συγκεκριμένου τομέα της επιστήμης έχει φθάσει σε τέτοιο βαθμό ανάπτυξης, ώστε να είναι πλέον ανταγωνιστική των κλασσικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τεχνικές φωτοκαταλυτικής απολύμανσης νερού και δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Τα αποτελέσματα από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες έδειξαν ότι:

1. Τα βακτήρια πιθανότατα προσροφούνται στον καταλύτη. Κατα τη διήθηση με διηθητικό χαρτί, μαζί με τον καταλύτη απομακρυνόταν και τα βακτήρια και έτσι τα αποτελέσματα με την διαδικασία της διήθησης δεν ήταν ακριβή. Για τον λόγο

αυτό η μέθοδος άλλαξε και ο προσδιορισμός των βακτηρίων στα επόμενα πειράματα έγινε άμεσα χωρίς διήθηση σε φίλτρο.

2. Με αυξανόμενο χρόνο φωτοβόλησης αυξάνει η αποτελεσματικότητα της μεθόδου, αν και περισσότερο από 50% της μείωσης της συγκέντρωσης των βακτηρίων παρατηρήθηκε μετά από 15 min φωτοβόλησης όταν χρησιμοποιήθηκε ικανή ποσότητα καταλύτη τόσο για το δείγμα από την πηγή Καλαμιώνα όσο και για το δείγμα από την Δεξαμενή Β' Καθίζησης.
3. Περισσότερο δραστικός, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, είναι ο καταλύτης P25 της εταιρείας Degussa και σε συγκέντρωση 1 gr/L. Η επιτευχθείσα μείωση της συγκέντρωσης των ολικών κολοβακτηρίων ήταν 95 - 97%, ενώ των εντερόκοκκων 80 - 90% μετά από 60 min φωτοβόλησης στα 350 - 400 nm. Η καλύτερη αποτελεσματικότητα του καταλύτη P25 της εταιρείας Degussa που παρατηρήθηκε στα πειράματα της παρούσας πτυχιακής εργασίας συμφωνεί με βιβλιογραφικά δεδομένα.
4. Όσον αφορά την επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική διαδικασία απολύμανσης φαίνεται ότι σε ουδέτερο (pH 7 - 7,15) η φωτοκατάλυση έχει καλύτερη απόδοση από ότι σε ελαφρά αλκαλικό (pH 8 - 8,15). Αντίθετα οξίνιση των δειγμάτων κατά μία μονάδα (pH 6 - 6,15) δεν επιφέρει ουσιαστικές μεταβολές στην αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης. Γενικότερα όμως μικρές αλλαγές του pH δεν επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στην αποδοτικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας όσον αφορά την απολύμανση.
5. Από την συνολική εκτίμηση της επίδρασης της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης στους δύο ελεγχθέντες μικροβιακούς δείκτες φάνηκε, ότι οι εντερόκοκκοι ήταν πολύ πιο ανθεκτικοί από την ομάδα των ολικών κολοβακτηρίων, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στη δομή του κυτταρικού τους τοιχώματος λόγω του ότι ανήκουν στα Gram θετικά βακτήρια.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Ι.Πούλιος, «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης» [on line], διαθέσιμο από:
<http://web.auth.gr/aop/research.html#heterogeneous> [προσβάσιμο στις 3/4/2006]
- [2] M. I. Stefan, «Advanced Oxidation Processes for Water & Wastewater Treatment» [on line], διαθέσιμο από:
<http://books.google.com/books?id=7NeNgJWaavgC&printsec=frontcover&dq=photochemical+processes+for+water+treatment> [προσβάσιμο στις 25/5/2006]
- [3] Ι.Πούλιος, «Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης » [on line], διαθέσιμο από:
<http://web.auth.gr/photocatalysis/photocatal.html> , [προσβάσιμο στις 27/5/2006]
- [4] Μ. Μήτρακας, «Επεξεργασία πόσιμου νερού» ,εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2000
- [5] Επεξεργασία πόσιμου νερού, «ποιοτικά χαρακτηριστικά νερού» [on line], διαθέσιμο από:
http://web.auth.gr/photocatalysis/photocatal/water_treatment.html, [προσβάσιμο στις 7/5/2006]
- [6] Α. Στάμου, «Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων», εκδόσεις Παπασωτηρίου Αθήνα, 1995
- [7] Έκδοση της ΔΕΥΑΧ Χανίων , 2004, Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων
- [8] Θ.Μανιός, «Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων» [on line], διαθέσιμο από:
<http://www.teiher.gr/diatmim/notes/KAINOTOMES/fwtokatalysh.pdf> [προσβάσιμο στις 21/6/2006]
- [9] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, «Photochemical Processes for Water Treatment» [on line], διαθέσιμο από:
http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/chreay/1993/93/i02/f-pdf/f_cr00018a003.pdf?sessid=847#search=%22photochemical%20processes%20for%20water%20treatment%22 [προσβάσιμο στις 5/8/2006]
- [10] D. Ljubas, 2005, «Solar photocatalysis –a possible step in drinking water treatment», *Energy*, Vol. 30, p.p. 1699 – 1710
- [11] P. Fernandez, J. Blanco, C. Sichel, S.Malato, 2005, «Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors», *Catalysis Today* , Vol. 101, p.p. 345 – 352
- [12] S. A. Parsons and A. Byrne, « Water treatment applications », IWA-International Water Association, 2004

- [13] K. Desrosiers, W. Ingraham , A. Van Matre, «TiO₂ Photocatalysis for Organics», ENVE-Environmental Engineering
- [14] B. R. Eggins, F. L. Palmer, J. A. Byrne, 1997, « Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water» , *Wat.Res.*, Vol. 5, p.p. 1223 – 1226
- [15] O.A. McLoughlin S.C. Kehoe, K.G. Mc Guigan, E.F. Duffy, F.Al Touati., W.Gernjak,I Oller Alberola, S.Malato Rodriguez, L.W. Gill., 2004, « Solar disinfection of contaminated water : a comparison of three small scale reactor», *Solar Energy*, Vol. 77, p.p. 657 – 664
- [16] F. L. Palmer , B. R. Eggins, H. M. Colcman, 2002, « The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid», *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, Vol.148, p.p. 137 – 143
- [17] E.F.Duffy , F. Touati , S. C Kehoe , O. A. McLoughlin, LW. Gill, W.Gernjak, I .Oller , M. I. Maldonado, S. Malato, J. Gassidly, 2004, «A novel TiO₂ – assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries», *Solar Energy*, Vol. 77, pp. 649 – 655
- [18] W. Eckenfelder, A. Bowers, J. Roth, 1994, «Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties», *Technomic Publishing Co.Basel*, Vol. 4-6, p.p. 183
- [19] L. Jakob, E. Oliveros, O. Legrini, A.M. Braun, in: D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), 1993, «Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air», *Elsevier*, Vol. 34, p.p. 511
- [20] S. Parsons, « Advanced Oxidation Processes for water and wastewater treatment», [on line], διαθέσιμο από:
<http://books.google.com/books?id=7NeNgJwaavgC&printsec=frontcover&dq=photochemical+Processes+for+water+treatment>
[προσβάσιμο στις 7/5/2006]
- [21] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, 1995, « Environmental applications of semiconductor photocatalysis», *Chem Rev*, Vol. 95, p.p. 69–96
- [22] O. Legrini, E. Oliveros and A. Braun , 1993 « Photochemical Processes for Water Treatment», *Chem. Rev.*, Vol. 93, pp.671
- [23] D. Beydoun, 2000, «Development of a novel Magnetic Photocatalyst Preparation ,Characterization & Implication of Organic Degradation in Aqueous Systems», *Chem. Rev.*, Vol. 30, pp.73 – 123.
- [24] A. Αντωνιάδης, Β. Τακαβάκογλου, Ι. Πούλιος, Γ. Ζαλίδης, «Εφαρμογή Φωτοκαταλυτικών Μεθόδων και τεχνικών υγροτόπων στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση αστικών λυμάτων» [on line], διαθέσιμο από:
http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045_antoniadis.pdf, [προσβάσιμο στις 28/5/2006]

[25] O. M. Alfano, D. Bahnemann, A.E. Cassano, R. Dillert , R. Goslich, 2000, «Photocatalysis in water environments using artificial and solar light», *Catalysis today*, Vol.58, p.p. 199 – 230