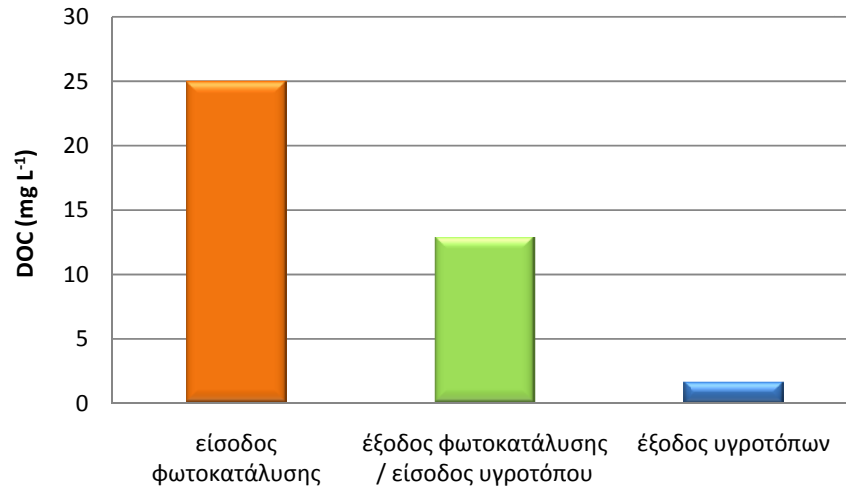
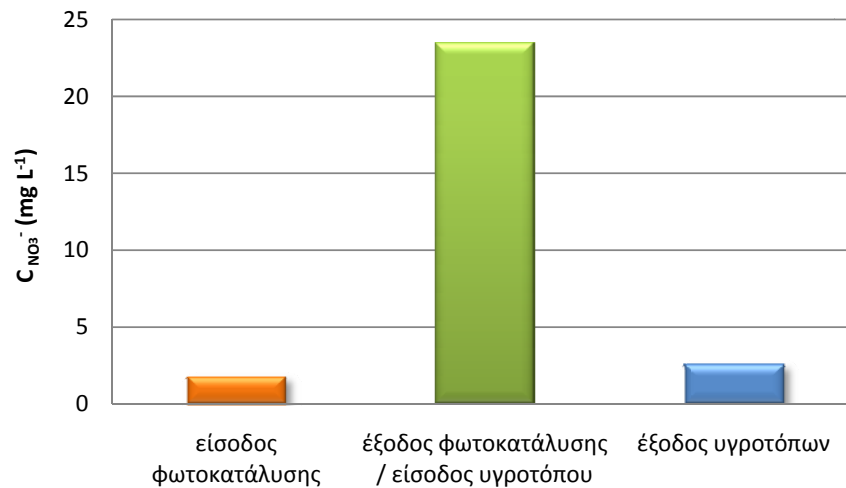


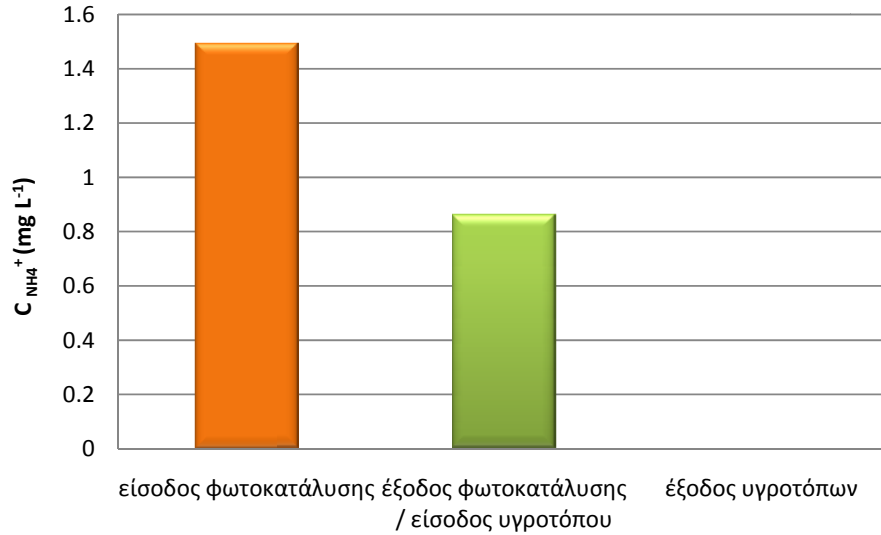
## Ομογενής Φωτοκαταλυτική Οξείδωση με το αντιδραστήριο Photo-Fenton/Τεχνητοί υγροτόποι παρουσία ηλιακού φωτός



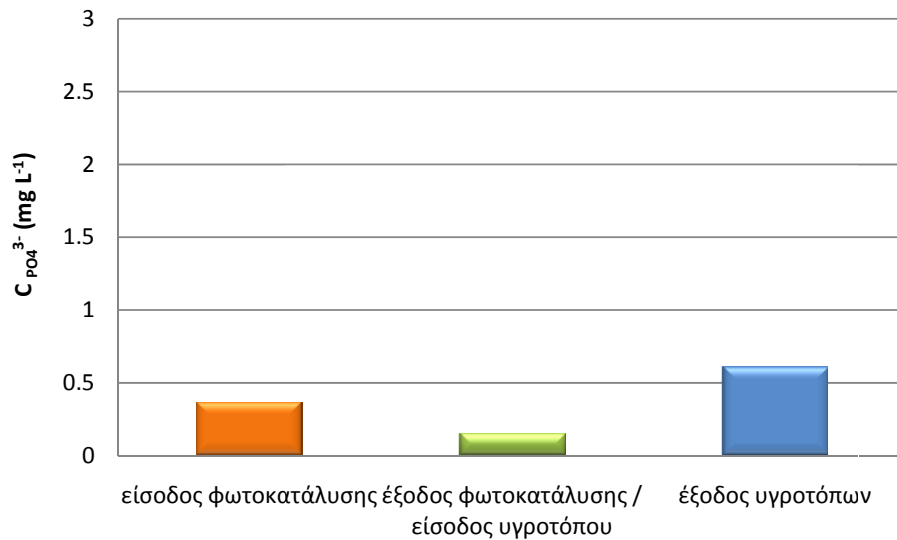
**Σχήμα 1:** Η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (DOC) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά την φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με το αντιδραστήριο photo-Fenton ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ).



**Σχήμα 2:** Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά την φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με το αντιδραστήριο photo-Fenton ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ).



**Σχήμα 3:** Η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων ( $\text{NH}_4^+$ ) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά την φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με το αντιδραστήριο photo-Fenton ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ).

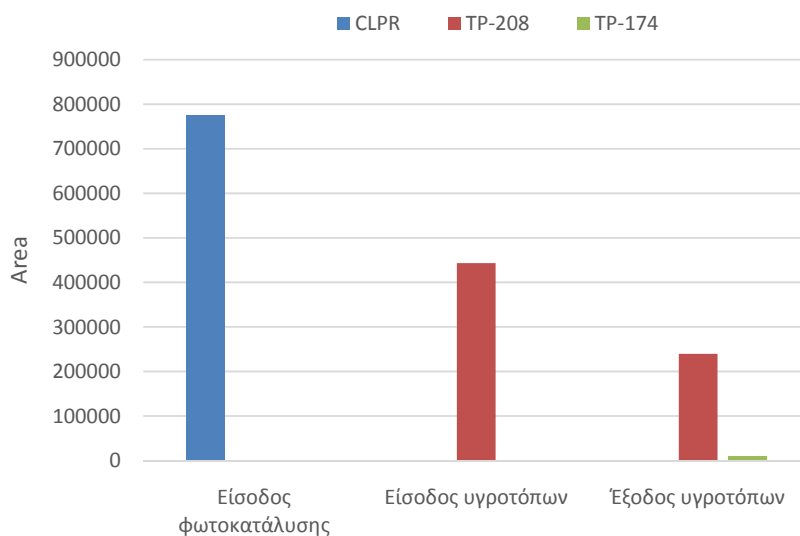


**Σχήμα 4:** Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά την οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με το αντιδραστήριο photo-Fenton ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ).

**Πίνακας 1:** Τιμές παραμέτρων που μετρήθηκαν στην έξοδο του πιλοτικού φωτοκαταλυτικού συστήματος και των υγροτόπων και όρια που τίθενται από την Νομαρχιακή Απόφαση Αριθ. ΔΥ 22374/91/94 για διάθεση στο Θερμαϊκό Κόλπο και από την Οδηγία με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια διαφόρων χημικών στοιχείων και ενώσεων στο πόσιμο νερό.

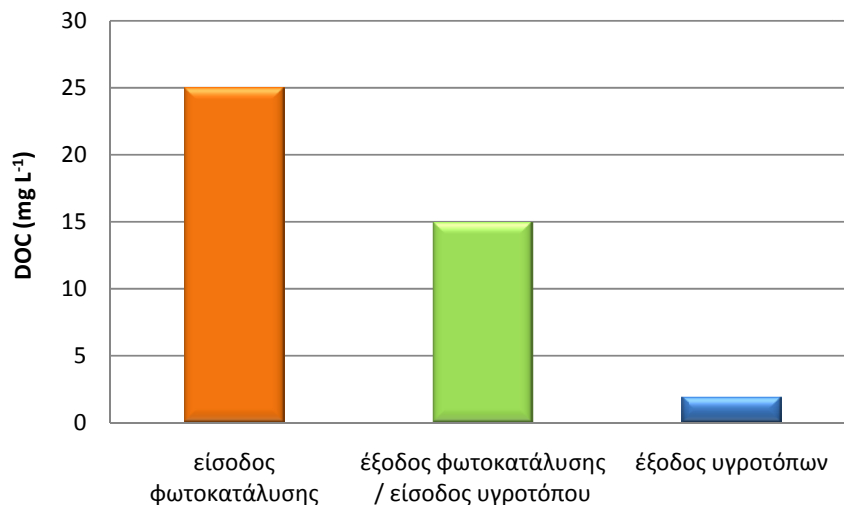
Παράμετρος	Μονάδες	Είσοδος (photo-Fenton)	Είσοδος (photo-Fenton-TiO <sub>2</sub> )	Είσοδος (Ferri-oxallate)	Έξοδος (photo-Fenton)	Έξοδος (photo-Fenton-TiO <sub>2</sub> )	Έξοδος (Ferri-oxallate)	Όρια	
								Πόσιμο	Θερμαϊκός
pH					7,85	7.81	8.17	≥6,5 και ≤8,5	6-Σεπ
Specific Conductivity	μS/cm				869,78	1221.56	1194.78	2500	
Total Hardness	F				23,73	21.67	88.68	500	
Sodium Ions (Na <sup>+</sup> )	mg/L				102,95	121.20	267.90	200	
Ammonium Ions (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/L	0,864	1,749		0,18	0.00	0.00	0,5	
Potassium Ions (K <sup>+</sup> )	mg/L				6,56	5.12	25.41	δεν επηρεάζει	
Calcium Ions (Ca <sup>2+</sup> )	mg/L				82,58	75.55	199.94	δεν επηρεάζει	
Magnesium Ions (Mg <sup>2+</sup> )	mg/L				7,55	6.81	14.36	δεν επηρεάζει	
Fluoride Ions (F <sup>-</sup> )	mg/L				0,20	0.26	0.48	1,5	30
Chloride Ions (Cl <sup>-</sup> )	mg/L				29,13	80.21	31.98	250	
Nitrite Ions (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	mg/L	0	0,033	0,066	0,43	0.34	0.04	0,5	5
Nitrate Ions (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/L	23,47	20,37	16,39	2,58	6.93	2.10	50	30
Phosphate Ions (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	mg/L	0,15	1,318	0	0,61	1.13	0.74	5(P2O5)	30(P)
Sulphate Ions (SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	mg/L				326,73	579.17	524.18	250	1000
Total Dissolved Solids (TDS)	mg/L				460,67	645.67	640.67	1500	
Total Organic Carbon (TOC)	mg/L	12,84	12,08	14,92	1,66	3.28	1.90		

Για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος φωτοκατάλυσης/τεχνητών υγροτόπων, στην αποικοδόμηση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο clorpyralid έλαβε χώρα ταυτοποίηση και προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού διάσπασης με υγρή χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας με την τεχνική του ηλεκτροψεκασμού (LC-DAD-ESI-MS).

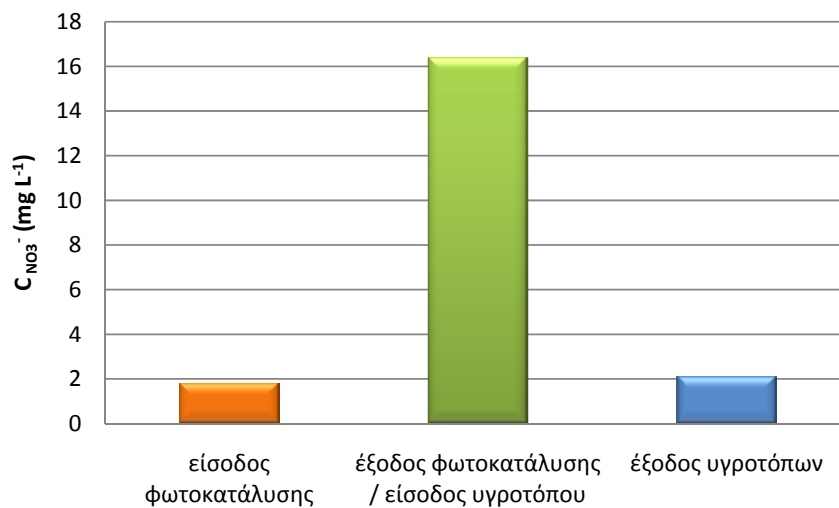


**Σχήμα 5:** Αποικοδόμηση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR και προσδιορισμός ενδιάμεσων προϊόντων κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση με το αντιδραστήριο photo-Fenton ( $7 \text{ mgL}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mgL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ) παρουσία ηλιακού φωτός και επακόλουθη διοχέτευσή του σε τεχνητούς υγροτόπους (*Tyrpha spp.*).

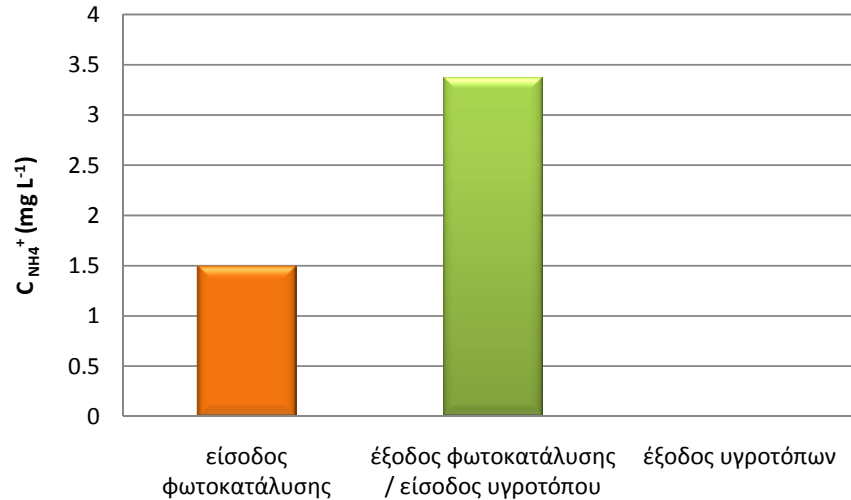
**Ομογενής Φωτοκαταλυτική Οξείδωση με το αντιδραστήριο  
Ferrioxalate/Τεχνητοί υγροτόποι παρουσία ηλιακού φωτός**



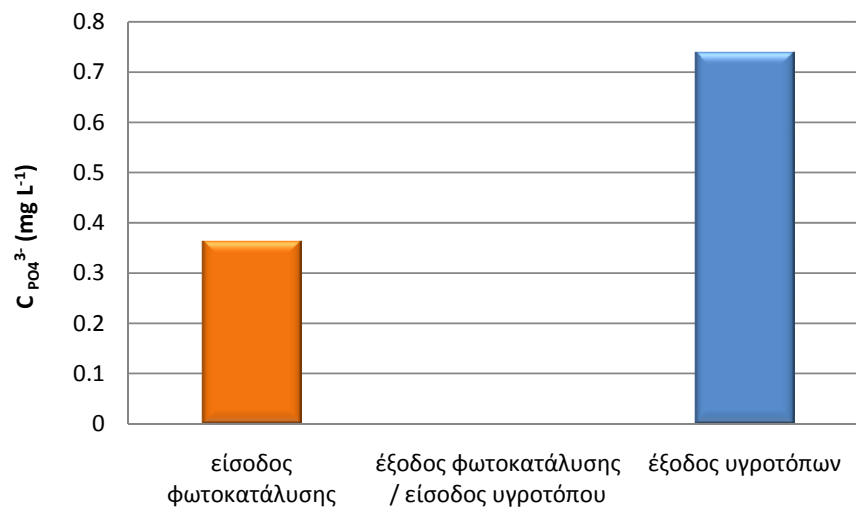
**Σχήμα 6:** Η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (DOC) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με το αντιδραστήριο Ferrioxalate ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ,  $33 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}_2\text{O}_4^{-2}$ ).



**Σχήμα 7:** Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων ( $\text{NO}_3^-$ ) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με το αντιδραστήριο Ferrioxalate ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ,  $33 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}_2\text{O}_4^{-2}$ ).

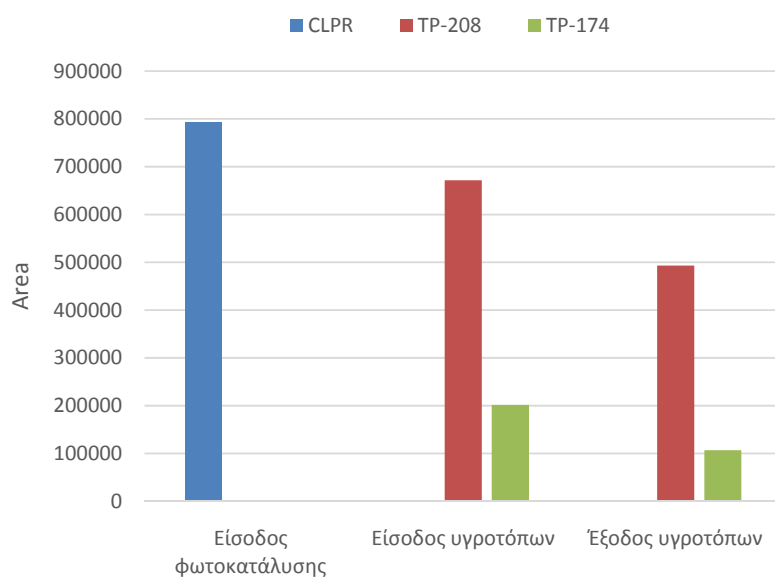


**Σχήμα 8:** Η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων ( $NH_4^+$ ) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με το αντιδραστήριο Ferrioxallate ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ,  $33 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}$ ).



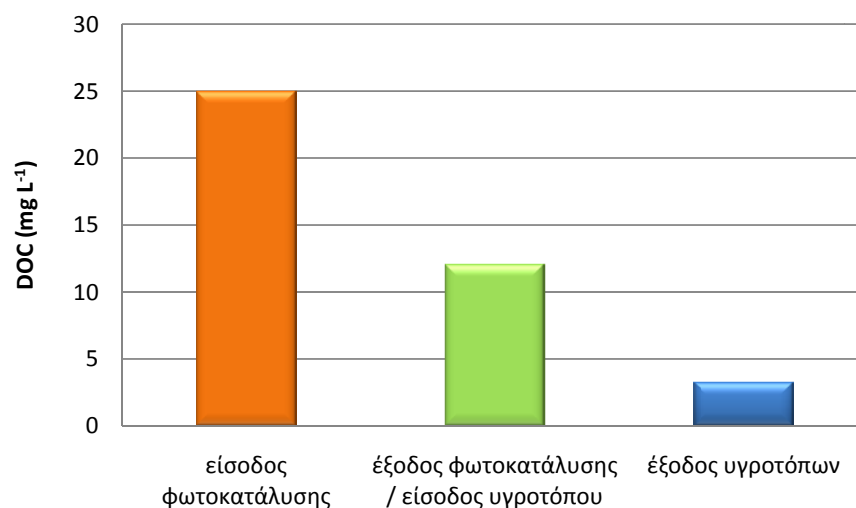
**Σχήμα 9:** Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων ( $PO_4^{3-}$ ) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με το αντιδραστήριο Ferrioxallate ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ,  $33 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}$ ).

Για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος φωτοκατάλυσης/τεχνητών υγροτόπων, στην αποικοδόμηση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο clorpyralid έλαβε χώρα ταυτοποίηση και προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού διάσπασης με την τεχνική LC-DAD-ESI-MS.

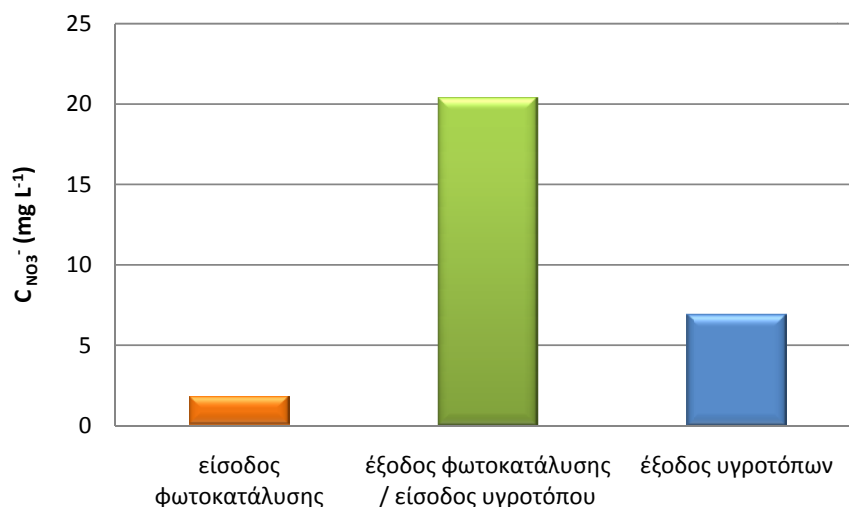


**Σχήμα 10.** Αποικοδόμηση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR και προσδιορισμός ενδιάμεσων προϊόντων κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση με το αντιδραστήριο *Ferrioxallate*, ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ,  $33 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) παρουσία ηλιακού φωτός και επακόλουθη διοχέτευσή του σε τεχνητούς υγροτόπους (*Tyrha spp.*).

## Συνδυασμός Ετερογενούς και Ομογενούς Φωτοκαταλυτικής Οξειδωσης /Τεχνητοί υγρότοποι παρουσία ηλιακού φωτός

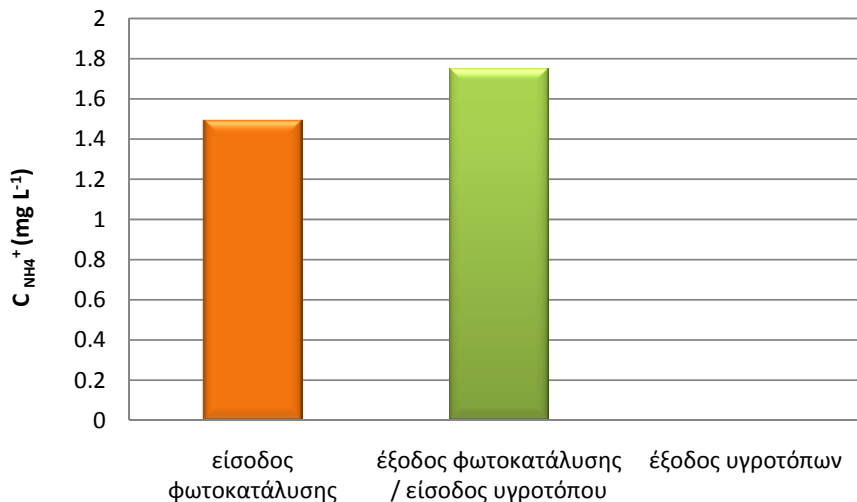


**Σχήμα 11:** Η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (DOC) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με photo-Fenton/TiO<sub>2</sub> P25 (7 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup>, 100 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> P25).

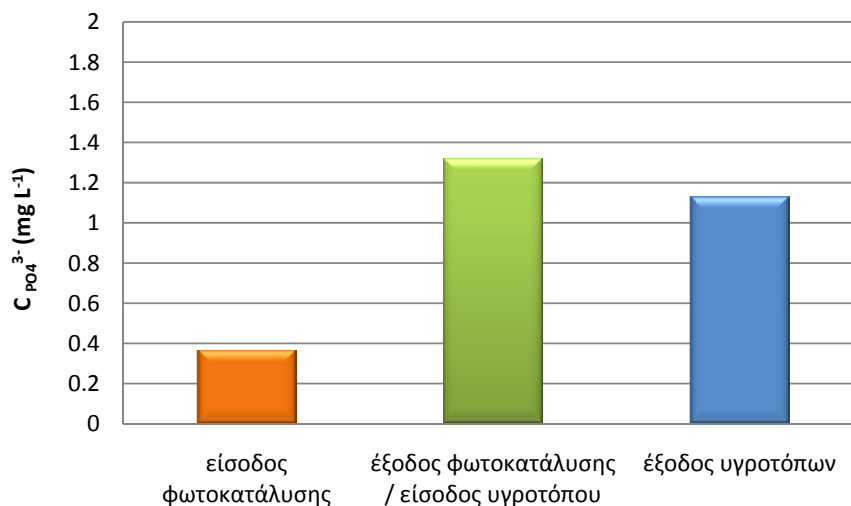


**Σχήμα 12:** Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με photo-Fenton/TiO<sub>2</sub> P25 (7 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup>, 100 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> P25).



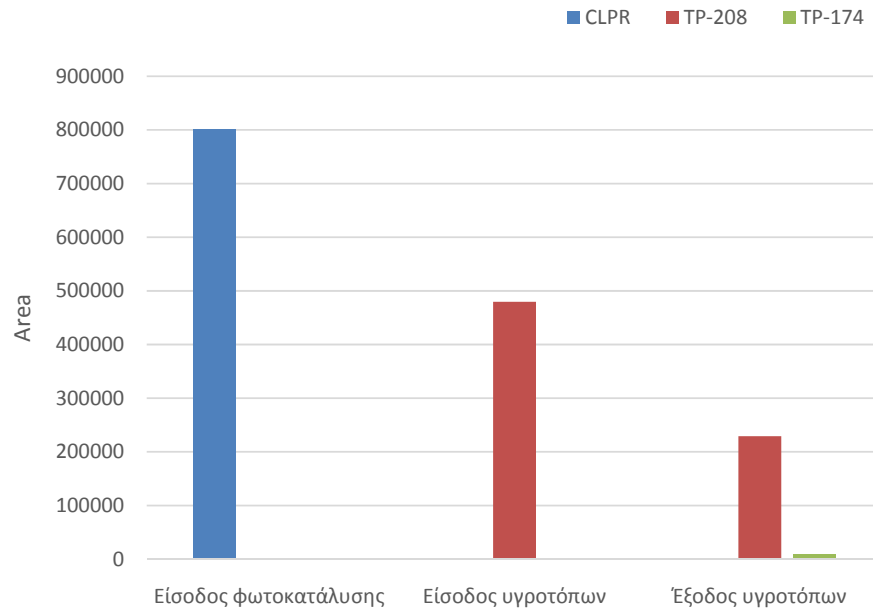


**Σχήμα 13:** Η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων ( $NH_4^+$ ) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με photo-Fenton/ $TiO_2$  P25 ( $7\text{ mg L}^{-1} Fe^{3+}$ ,  $100\text{ mg L}^{-1} H_2O_2$ ,  $0.5\text{ g L}^{-1} TiO_2$  P25).



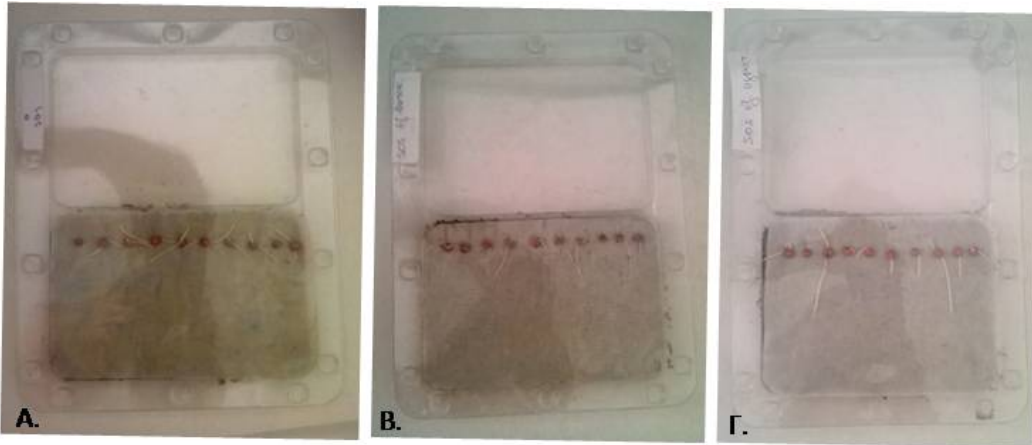
**Σχήμα 14:** Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων ( $PO_4^{3-}$ ) στην είσοδο και στην έξοδο των υγροτόπων μετά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR με photo-Fenton/ $TiO_2$  P25 ( $7\text{ mg L}^{-1} Fe^{3+}$ ,  $100\text{ mg L}^{-1} H_2O_2$ ,  $0.5\text{ g L}^{-1} TiO_2$  P25).

Για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος φωτοκατάλυσης/τεχνητών υγροτόπων, στην αποικοδόμηση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο clopyralid έλαβε χώρα ταυτοποίηση και προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού διάσπασης με την τεχνική LC-DAD-ESI-MS.

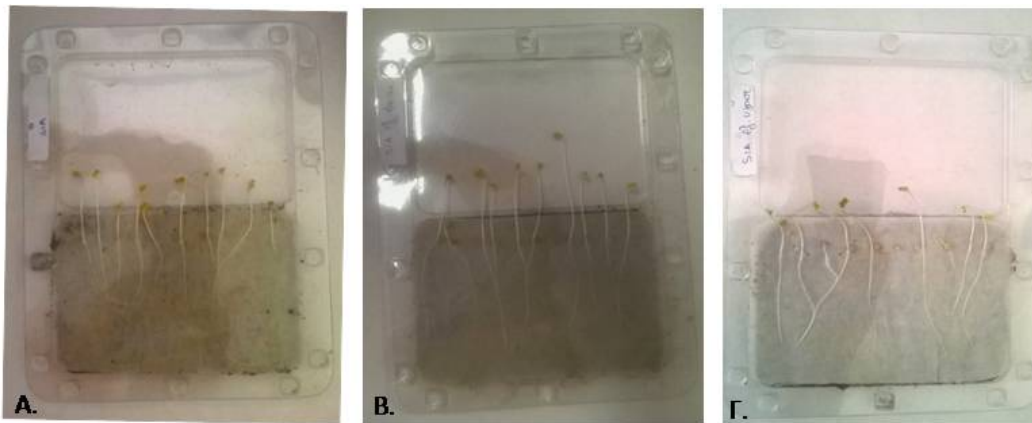


**Σχήμα 15:** Αποικοδόμηση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το ζιζανιοκτόνο CLPR και προσδιορισμός ενδιάμεσων προϊόντων κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση με το αντιδραστήριο photo-Fenton/ $\text{TiO}_2$  P25 ( $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ,  $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$  P25) παρουσία ηλιακού φωτός και επακόλουθη διοχέτευσή του σε τεχνητούς υγροτόπους (*Τυρha spp.*).

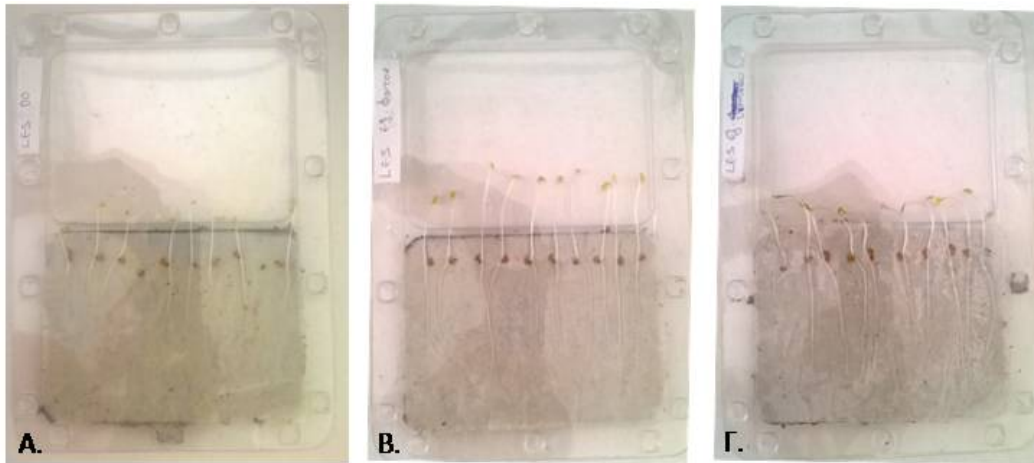
## Φυτοτοξικότητα



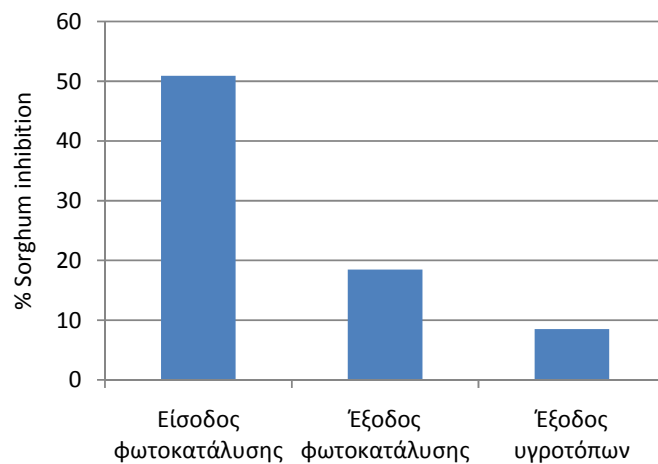
**Σχήμα 16:** Επίδραση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει τη δραστική ουσία clopyralid στην (Α) είσοδο, (Β) στην έξοδο της φωτοκατάλυσης και (Γ) στην έξοδο των υγρατόπων, στο μήκος των ριζών του φυτού *Sorghum saccharatum*.



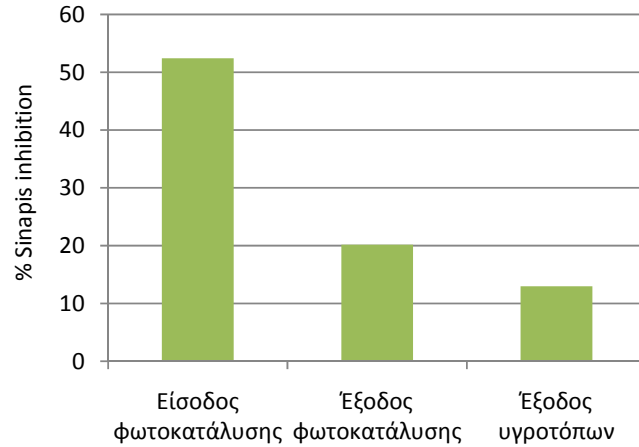
**Σχήμα 17:** Επίδραση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει τη δραστική ουσία clopyralid στην (Α) είσοδο, (Β) στην έξοδο της φωτοκατάλυσης και (Γ) στην έξοδο των υγρατόπων, στο μήκος των ριζών του φυτού *Sinapis alba*.



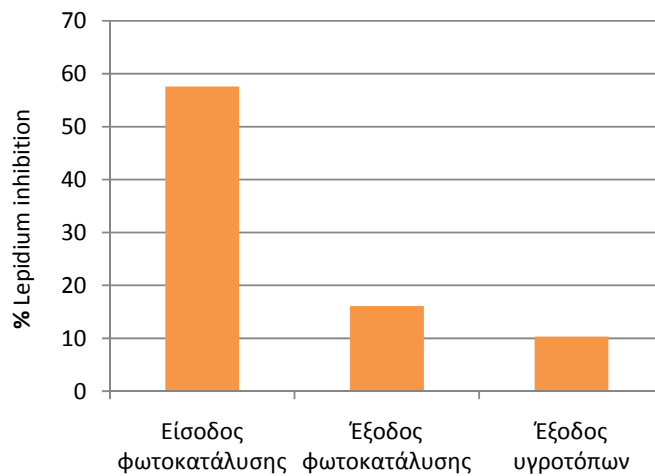
**Σχήμα 18:** Επίδραση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει τη δραστική ουσία clorgyralid στην (Α) είσοδο, (Β) στην έξοδο της φωτοκατάλυσης και (Γ) στην έξοδο των υγρατόπων, στο μήκος των ριζών του φυτού *Lepidium sativum*.



**Σχήμα 19:** Επίδραση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει τη δραστική ουσία CLPR στην (Α) είσοδο, (Β) στην έξοδο της φωτοκατάλυσης και (Γ) στην έξοδο των υγρατόπων, στο μήκος των ριζών του φυτού *Sorghum saccharatum*.



**Σχήμα 20:** Επίδραση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει τη δραστική ουσία CLPR στην (Α) είσοδο, (Β) στην έξοδο της φωτοκατάλυσης και (Γ) στην έξοδο των υγρασιών, στο μήκος των ριζών του φυτού *Sinapis alba*.



**Σχήμα 21:** Επίδραση του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει τη δραστική ουσία clopyralid στην (Α) είσοδο, (Β) στην έξοδο της φωτοκατάλυσης και (Γ) στην έξοδο των υγρασιών, στο μήκος των ριζών του φυτού *Lepidium sativum*.

## Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, στα πλαίσια της ΕΕ4 του παρόντος Έργου, έλαβε χώρα η μελέτη της αποικοδόμησης προσομοιωμένων αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα με χρήση του υβριδικού συστήματος φωτοκατάλυσης/τεχνητών υγροτόπων παρουσία ηλιακού φωτός. Η μελέτη εστιάστηκε στο εμπορικό σκεύασμα Lontrel το οποίο περιέχει τη δραστική ουσία clopyralid. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, επιβεβαίωσαν τη δυνατότητα εφαρμογής του σε απόβλητα που περιέχουν τοξικές, μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις, με ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα:

1. Το πιλοτικό σύστημα παρουσία και των τριών φωτοκαταλυτικών μεθόδων (photo-Fenton, Ferrioxalate και  $\text{TiO}_2$ /photo-Fenton) έδωσε ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθώς ανεξάρτητα από τις καιρικές συνθήκες επιτεύχθηκε σε όλες τις περιπτώσεις μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα σε ένα εύρος ~40-60% μέσα σε μόλις μία ώρα φωτισμού.
2. Η συνολική μείωση του ολικού οργανικού φορτίου του προσομοιωμένου αποβλήτου, ανεξάρτητα από τη φωτοκαταλυτική μέθοδο προεπεξεργασίας οδηγεί σε ποσοστά μείωσης της τάξης του 75-85%, ενώ η τελική τιμή του DOC, σε κάθε περίπτωση δεν υπερβαίνει τα  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων αυξάνονται στην έξοδο της φωτοκατάλυσης, ως αποτέλεσμα της ανοργανοποίησης των συστατικών του αποβλήτου, αλλά ακολούθως, μειώνονται κατακόρυφα κατά τη διέλευσή τους από τους τεχνητούς υγροτόπους, φτάνοντας ποσοστά απομάκρυνσης έως και 89%. Σε κάθε περίπτωση πάντως, τα επίπεδα του ανοργανου αζώτου βρίσκονται πολύ κάτω από τα προβλεπόμενα από την Νομαρχιακή Απόφαση Αριθ. ΔΥ 22374/94 για διάθεση στο Θερμαϊκό Κόλπο, ενώ είναι σύμφωνα με την Οδηγία για το πόσιμο νερό. Τα επίπεδα των φωσφορικών ιόντων σε όλες τις περιπτώσεις κυμαίνονται πολύ κάτω από τα προαναφερθέντα όρια. Αντίστοιχα είναι τα συμπεράσματα και για όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους που μετρήθηκαν στην έξοδο του πιλοτικού φωτοκαταλυτικού συστήματος και των τεχνητών υγροτόπων.
3. Από τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των προϊόντων διάσπασης με τη μέθοδο LC-DAD-ESI-MS προκύπτει ότι και οι τρεις φωτοκαταλυτικές διεργασίες (photo-Fenton, Ferrioxalate και  $\text{TiO}_2$ /photo-Fenton) οδηγούν στην πλήρη αποικοδόμηση του clopyralid, καθώς στην είσοδο των υγροτόπων δεν ήταν πλέον ανιχνεύσιμο το μόριο του clopyralid, παρά μόνο δύο από τα βασικά προϊόντα διάσπασής του με  $m/z$  208 (TP-208) και  $m/z$  174 (TP-174), αντίστοιχα. Η ποσότητα του υδροξυλιωμένου παραγώγου TP-208

μειώνεται στην έξοδο των υγροτόπων κατά 52% με τη διεργασία photo-Fenton/TiO<sub>2</sub>P25, κατά 46% με τη διεργασία photo-Fenton και κατά 27% με τη διεργασία Ferrioxalate, αποδεικνύοντας ότι η διέλευση από τους υγροτόπους συμβάλλει στην περαιτέρω απομάκρυνση των προϊόντων διάσπασης. Οι δυο πρώτες διεργασίες φαίνεται να έχουν παρόμοια αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση του υδροξυλιωμένου παραγώγου, ενώ λιγότερο αποτελεσματική κρίνεται η διεργασία με το Ferrioxalate. Το αποχλωριωμένο παράγωγο (TP-174), εμφανίζεται μόνο στην έξοδο των υγροτόπων για τις διεργασίες (α) photo-Fenton/TiO<sub>2</sub>P25 και (β) photo-Fenton, ενώ στην περίπτωση της διεργασίας (γ) Ferrioxalate το ίδιο προϊόν εμφανίζεται στην είσοδο και στην έξοδο, με ποσοστό απομάκρυνσης στην τελευταία περίπτωση κατά 47%.

4. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι, επίσης, το γεγονός ότι τα επίπεδα της φυτοτοξικότητας του αρχικού προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει τη δραστική ουσία clopyralid μειώνονται σημαντικά, στην έξοδο της φωτοκατάλυσης, ενώ επέρχεται και περαιτέρω μείωσή της κατά την έξοδο από τους τεχνητούς υγροτόπους (συνολικά ποσοστά μείωσης: *Sorghum saccharatum*: από ~50% σε ~8%, *Sinapis alba*: από ~50% σε ~13% και *Lepidium sativum*: από ~58% σε ~10%). Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την αποτελεσματικότητα του υβριδικού συστήματος φωτοκατάλυσης/τεχνητών υγροτόπων παρουσία ηλιακού φωτός στη μείωση της φυτοτοξικότητας του προσομοιωμένου αποβλήτου που περιέχει το clopyralid.

Συνοψίζοντας, το τελικό απόβλητο μετά την επεξεργασία του έχει αποκτήσει ποιοτικά χαρακτηριστικά που είναι σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζει την αναγκαιότητα και χρησιμότητα του συνδυασμένου συστήματος κατά την επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα, προκειμένου να είναι εφικτή η ολοκληρωμένη διαχείρησή τους με βάση τις αρχές της βιώσιμης ανάπτυξης ώστε να μπορούν είτε να αποριφθούν, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία, είτε να επαναχρησιμοποιηθούν (π.χ. για αρδευτικούς σκοπούς, πυρόσβεση κλπ). Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας, γεγονός μεγάλης σημασίας ειδικά για χώρες που διαθέτουν μεγάλα διαστήματα ηλιοφάνειας. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες του συνδυασμένου συστήματος πρέπει να επαναπροσδιορίζονται κατά περίπτωση, βάσει των χαρακτηριστικών του εκάστοτε αποβλήτου.