



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

ΔΡΑΣΗ «ΑΡΙΣΤΕΙΑ»

PHOTOWETSUN
(Κωδικός έργου: 957)

**ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ
ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ
ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ**

Τεχνικό Εγχειρίδιο

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, Οκτώβριος 2015

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	3
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	5
ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ.....	1
ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ-ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΓΡΟΤΟΠΩΝ	2
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ.....	4
CLOPYRALID.....	5
BENTAZONE	7
THIACLOPRID	9
ΠΙΛΟΤΙΚΟ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	11
ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΓΡΟΤΟΠΟΙ	13
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	15
ΕΠΙΛΟΓΟΣ	18
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	19

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

Ενότητα Εργασίας	ΕΕ
Δεξαμενή Φωτοκαταλυτικής Επεξεργασίας	ΔΦΕ
Δεξαμενή Συλλογής Αποβλήτου	ΔΣΑ
Εγγύς υπεριώδεις	UV-A
Οξείδιο του τιτανίου	TiO ₂
Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών	ΟΗΕ
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	H ₂ O ₂
Clorpyralid	CLPR
Dissolved Organic Carbon	DOC
Minute (λεπτό)	min
Time (χρόνος)	t
Visible (ορατό)	Vis

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Η εκτεταμένη χρήση εντατικών γεωργικών πρακτικών έχει εξελιχθεί σε παγκόσμιο φαινόμενο εξαιτίας της ολοένα και αυξανόμενης ανάγκης για τροφή, αντικαθιστώντας παραδοσιακές μεθόδους καλλιέργειας. Στο πλαίσιο αυτής της μετάβασης έχουν αναπτυχθεί διάφορα χημικά (φυτοφάρμακα, λιπάσματα, διεγερτικά ανάπτυξης φυτών κλπ) τα οποία χρησιμοποιούνται εντατικά ως αναπόσπαστο τμήμα της σύγχρονης γεωργίας. Κατά ειρωνικό, ωστόσο, τρόπο η διαχείριση των φυτοφαρμάκων έχει δημιουργήσει ιδιαίτερο προβληματισμό στους επιστημονικούς κύκλους λόγω των επικίνδυνων συνεπειών τους στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Περίπου 500 χημικές ενώσεις έχουν καταγραφεί παγκοσμίως ως φυτοφάρμακα ή μεταβολίτες αυτών. Τα φυτοφάρμακα κατατάσσονται μεταξύ των πιο επικίνδυνων χημικών ενώσεων που έχει εφεύρει ποτέ η ανθρωπότητα. Μάλιστα, εννέα από τις δώδεκα πιο επικίνδυνες και ανθεκτικές στην αποικοδόμηση οργανικές ενώσεις, σε παγκόσμιο επίπεδο, ανήκουν στην κατηγορία των φυτοφαρμάκων γνωστά ως "η βρώμικη δωδεκάδα των χημικών" [1]. Ο ΟΗΕ υπολογίζει ότι το 99% των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στη γεωργία μολύνει το έδαφος, τον αέρα και κυρίως τα ύδατα, με απρόβλεπτες συνέπειες για το μεσοπρόθεσμο μέλλον [2].

Ο όρος φυτοφάρμακο είναι ευρύς, καθώς αναφέρεται σε χημικές ενώσεις που έχουν ως στόχο τον έλεγχο και την καταπολέμηση παρασίτων. Η αναμφισβήτητη αποτελεσματικότητα και ευκολία χρήσης τους σε συνδυασμό με την αύξηση των προβλημάτων φυτοπροστασίας που συνετέλεσαν στην ευρεία και γρήγορη διάδοση τους, οδήγησαν σε πολλές περιπτώσεις στην αλόγιστη και χωρίς μέτρο κατανάλωσή τους. Η εκτεταμένη χρήση τους είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ποικίλων προβλημάτων με δυσμενείς συνέπειες για τον άνθρωπο αλλά και την ισορροπία των οικοσυστημάτων. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων έκαναν την εμφάνισή τους στο σώμα ψαριών, πουλιών, θηλαστικών, καθώς και στον ίδιο τον άνθρωπο, ενώ σημαντικές ποσότητες ανιχνεύθηκαν στο έδαφος, στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά [3]. Η επικινδυνότητα των φυτοφαρμάκων αποδίδεται στη χρόνια και οξεία τοξικότητά τους αλλά και στην δυνατότητα διείσδυσής τους στην τροφική αλυσίδα, προκαλώντας ενδοκρινικές διαταραχές, επιδράσεις στην γονιμότητα, καρκινογένεση, κ.ά.

Συνεπώς, είναι επιτακτική η ανάγκη για εύρεση αποτελεσματικών μεθόδων καθαρισμού των παραγόμενων υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα. Το γεγονός ότι τμήμα μόνο των εν λόγω παραγόμενων τοξικών αποβλήτων υφίσταται κάποια επεξεργασία (λόγω έλλειψης τεχνολογιών που μπορούν να επιτύχουν επί τόπου καθαρισμό), τα καθιστά ένα σωρευμένο πρόβλημα με απρόβλεπτες μεσοπρόθεσμες συνέπειες. Οι κλασικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων, αδυνατούν να

αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών παρασκευής και τυποποίησης φυτοφαρμάκων, λόγω της υψηλής τοξικότητας και της χαμηλής βιοαποικοδομησιμότητάς τους. Καθώς η χημική σύσταση των εν λόγω λυμάτων ποικίλλει, είναι δύσκολη η εφαρμογή μιας μόνο τεχνολογίας. Οι φυσικές μέθοδοι αντιρύπανσης (διήθηση, αερισμός, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα κλπ) κρίνονται ανεπαρκείς, καθώς αυτό που επιτυγχάνουν είναι η μεταφορά του προβλήματος από τη μία φάση στην άλλη. Οι βιολογικές μέθοδοι, αν και εφαρμόζονται ευρέως για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων, είναι αργές διαδικασίες, απαιτούν συνεχή παρακολούθηση των παραμέτρων λειτουργίας, καθώς και διάθεση της παραγόμενης λάσπης. Οι θερμικές διαδικασίες (πυρόλυση, θερμική οξείδωση, κ.α.) δεν έχουν πρακτική εφαρμογή για τη διάσπαση τοξικών ουσιών σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ppm, ppb), ενώ μπορεί να προκαλέσουν εκπομπές ενώσεων τοξικότερων των αρχικών [4]. Τα παραπάνω ερμηνεύουν την ολοένα και αυξανόμενη έρευνα στο πεδίο του καθαρισμού νερού και αποβλήτων με αξιοποίηση μιας ανανεώσιμης πηγής όπως είναι η ηλιακή ενέργεια [5].

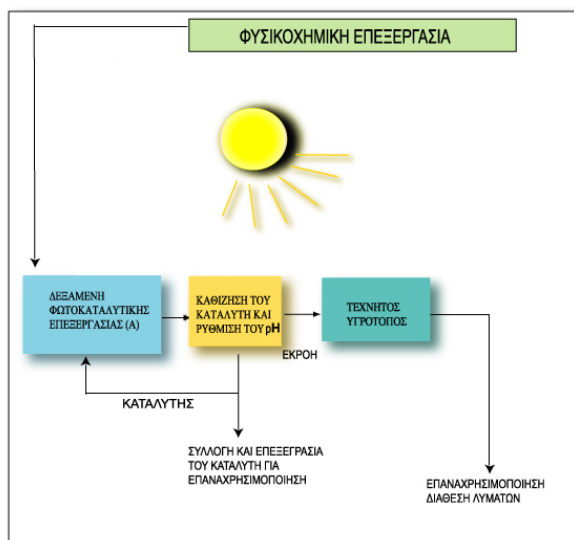
ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ-ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΓΡΟΤΟΠΩΝ

Στο πλαίσιο της δράσης «ΑΡΙΣΤΕΙΑ» και του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο "Συνδυασμός φωτοκαταλυτικών και φυσικών μεθόδων με αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας για την αδρανοποίηση και επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα" (Ακρωνύμιο: *PHOTOWETSUN*) διεξήχθη έρευνα με στόχο την ανάπτυξη μιας καινοτόμου, πράσινης και βιώσιμης μεθοδολογίας που βασίζεται στο συνδυασμό της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσία του ηλιακού φωτός και των τεχνητών υγροτόπων για τον καθαρισμό και επαναχρησιμοποίηση νερού και υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα και αντίσταση στη βιοδιάσπαση. Η μεθοδολογία αυτή στόχο έχει την αναστολή της υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτων, αξιοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την προώθηση της βιώσιμης διαχείρισης των υδάτινων πόρων, ενώ παράλληλα είναι συμβατή με την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα νερά, καθώς η προστασία της ποιότητας των υδάτων σχετίζεται άμεσα με την ασφαλή απόρριψη αποτελεσματικά επεξεργασμένων αποβλήτων.

Η **φωτοκαταλυτική οξείδωση (solar photocatalytic oxidation)**, τόσο η ετερογενής, παρουσία TiO_2 όσο και η ομογενής (αντιδραστήριο photo-Fenton), επιφέρουν αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας, μείωση της τοξικότητας και του συνολικού οργανικού φορτίου των αποβλήτων, ενώ παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, ειδικά σε περιοχές με υψηλή ηλιοφάνεια όπως η Ελλάδα, καθώς η ενεργοποίηση των καταλυτών μπορεί να γίνει μέσω του ηλιακού φωτός. Από την άλλη μεριά, οι **τεχνητοί υγρότοποι (constructed wetlands)** αποτελούν ελκυστικά οικολογικά συστήματα καθαρισμού

αποβλήτων, βασιζόμενοι σε μηχανισμούς όμοιους με αυτούς που πραγματοποιούνται σε φυσικά οικοσυστήματα και έχουν τη δυνατότητα να επιφέρουν βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων εκρών και τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους. Η κύρια καινοτομία του έργου είναι ο συνδυασμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης με μια φυσική διεργασία η οποία επίσης επηρεάζεται άμεσα από τον ήλιο, επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό την ένταξη της *ηλιακής ενέργειας*, μέσω απλών και φιλικών συστημάτων, στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Η αξιοποίηση του ηλιακού φωτός σε συνδυασμό με την απλότητα της τεχνολογίας που απαιτείται για το εν λόγω συνδυασμένο σύστημα, μπορεί να προσφέρει οικονομικά βιώσιμες και αποτελεσματικές λύσεις στην επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα, οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν, αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος. Περισσότερες πληροφορίες δίνονται στην ιστοσελίδα <http://photowetsun.web.auth.gr/>.



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση του συνδυασμένου συστήματος αδρανοποίησης φυτοφαρμάκων.

Το έργο υλοποιήθηκε σε διάστημα 36 μηνών, μέσω των ακόλουθων Ενοτήτων Εργασίας (Ε.Ε.):

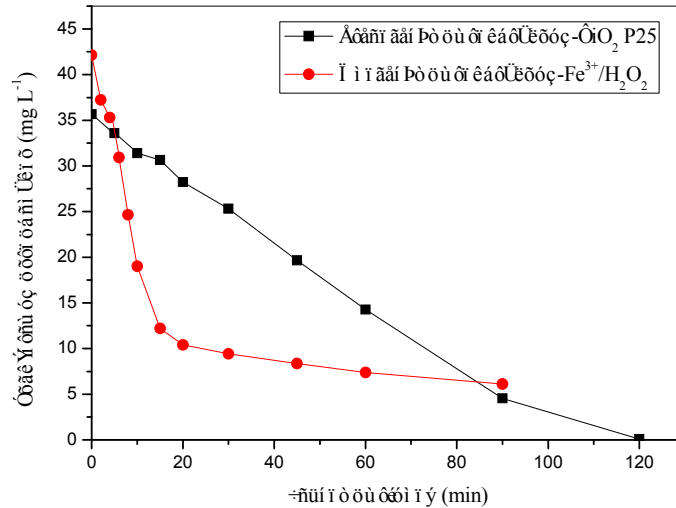
- Ε.Ε.1: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση επιλεγμένων φυτοφαρμάκων υπό εργαστηριακές συνθήκες
- Ε.Ε.2: Κατασκευή και λειτουργία πιλοτικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα
- Ε.Ε.3: Κατασκευή και λειτουργία τεχνητών υγροτόπων
- Ε.Ε.4: Λειτουργία του συνδυασμένου συστήματος φωτοκατάλυσης/τεχνητών υγροτόπων, παρουσία ηλιακού φωτός
- Ε.Ε.5: Διάχυση και αξιοποίηση των αποτελεσμάτων

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ

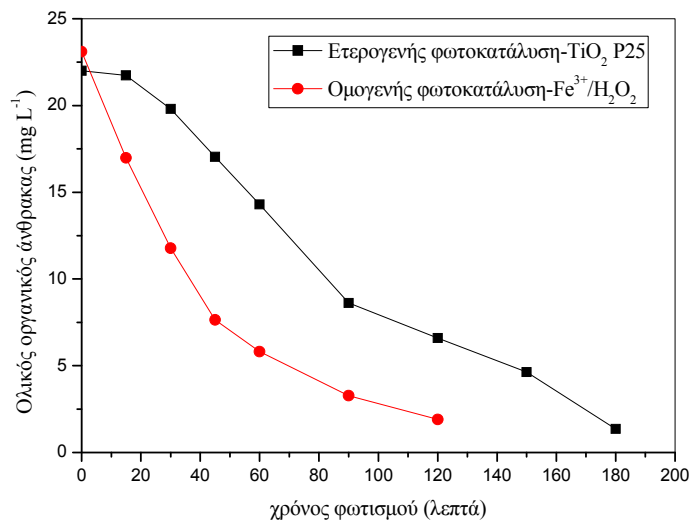
Στα πλαίσια της ΕΕ1 μελετήθηκε η δυνατότητα της ετερογενούς και της ομογενούς φωτοκατάλυσης να αποικοδομεί τα μόρια των ζιζανιοκτόνων clopyralid και bentazone και του εντομοκτόνου thiacloprid σε εργαστηριακή κλίμακα. Το clopyralid είναι ένα εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται στον έλεγχο των αγριόχορτων σε συγκεκριμένους καρπούς και στη χλόη. Παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα στο νερό και είναι ιδιαίτερα σταθερό κατά την υδρόλυση και φωτόλυσή του. Η χημική αυτή σταθερότητα σε συνδυασμό με την κινητικότητά του δίνει τη δυνατότητα να διεισδύει μέσα από το έδαφος προκαλώντας μόλυνση στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Έχει ανιχνευθεί στο πόσιμο νερό και αποτελεί κίνδυνο για το υδρόβιο περιβάλλον αλλά και για την ανθρώπινη υγεία. Το bentazone είναι ένα εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο πλατύφυλλων αγριόχορτων και σπαθόχορτων στα φασόλια, στο ρύζι, στο καλαμπόκι, στα φιστίκια, στη μέντα. Παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα στο νερό, παραμένει στο έδαφος για 2-3 μήνες, ενώ έχει ταξινομηθεί στην κατηγορία τοξικότητας III (ελαφρώς τοξικό). Το thiacloprid είναι διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου με προληπτική και κατασταλτική δράση για την αντιμετώπιση κυρίως μυζητικών και μασητικών εντόμων σε διάφορες καλλιέργειες. Αρχικά αναπτύχθηκε από την εταιρεία Bayer CropScience για χρήση σε γεωργικές καλλιέργειες (βαμβάκι, ρύζι, πατάτες, ζαχαρότευτλα, μηλοειδή, πυρηνοειδή και καλλωπιστικά φυτά) που πλήτονται κυρίως από λευκές μύγες, σκαθάρια και αφίδες. Χαρακτηρίζεται ως πιθανώς καρκινογόνο.

Από την αναλυτική μελέτη όλων των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες με στόχο α) την αποικοδόμηση, β) την ανοργανοποίηση και γ) τη μείωση της τοξικότητας των διαλυμάτων των τριών φυτοφαρμάκων. Εν συντομία, αξίζει να αναφέρουμε ότι και οι δύο μέθοδοι οδήγησαν σε πολύ ικανοποιητικά ποσοστά αποικοδόμησης και μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα των διαλυμάτων των φυτοφαρμάκων, ωστόσο, σε κάθε περίπτωση η ομογενής δράση (αντιδραστήριο photo-Fenton) ήταν ταχύτερη της ετερογενούς. Παράλληλα, το αντιδραστήριο photo-Fenton οδήγησε στην πλήρη εξάλειψη της τοξικότητας των διαλυμάτων των φυτοφαρμάκων, υπό τις βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας τους, ενώ στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βρέθηκε ότι απαιτούνται παρατεταμένοι χρόνοι φωτισμού προκειμένου να πραγματοποιηθεί πλήρης απομάκρυνση της τοξικότητας των διαλυμάτων. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά συγκριτικά αποτελέσματα των δύο μεθόδων, ενώ περισσότερα αποτελέσματα της μελέτης βρίσκονται διαθέσιμα στην ιστοσελίδα: <http://photowetsun.web.auth.gr/>.

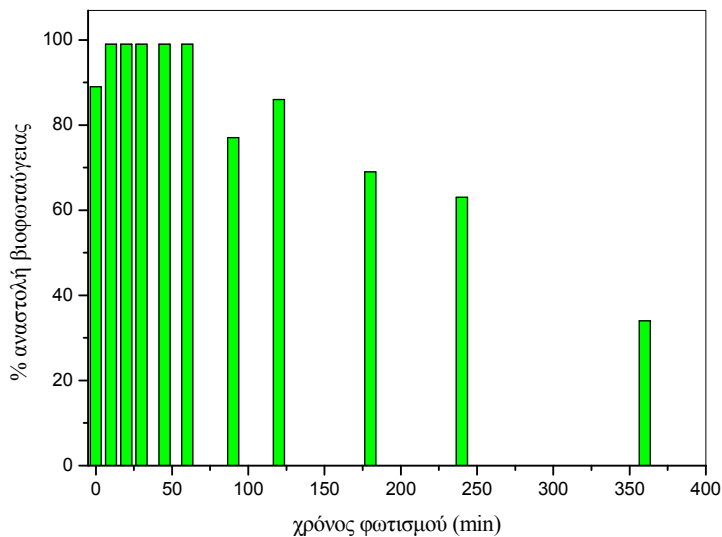
CLOPYRALID



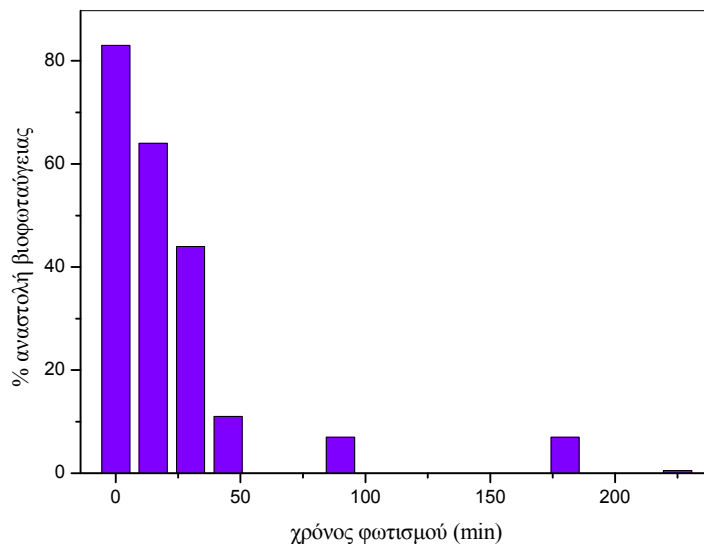
Σχήμα 2: Αποικοδόμηση υδατικών διαλυμάτων του φυτοφαρμάκου clopyralid αρχικής συγκέντρωσης 40 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ετερογενούς και της ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton): [■] $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$, (●) $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, παρουσία υπεριώδους UV-A ακτινοβολίας.



Σχήμα 3: Ανοργανοποίηση υδατικών διαλυμάτων του φυτοφαρμάκου clopyralid αρχικής συγκέντρωσης 40 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ετερογενούς και της ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton): [■] $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$, (●) $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, παρουσία υπεριώδους UV-A ακτινοβολίας.

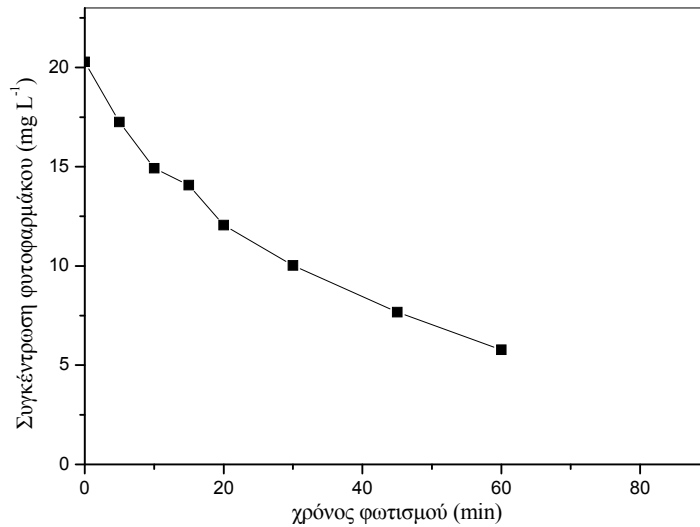


Σχήμα 4: Μεταβολή της τοξικότητας υδατικού διαλύματος του φυτοφαρμάκου clorgyalid αρχικής συγκέντρωσης 40 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$ και UV-A ακτινοβολίας. Ο προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση της αναστολής της φωταύγειας του θαλάσσιου βακτηρίου *V. Fischeri*.

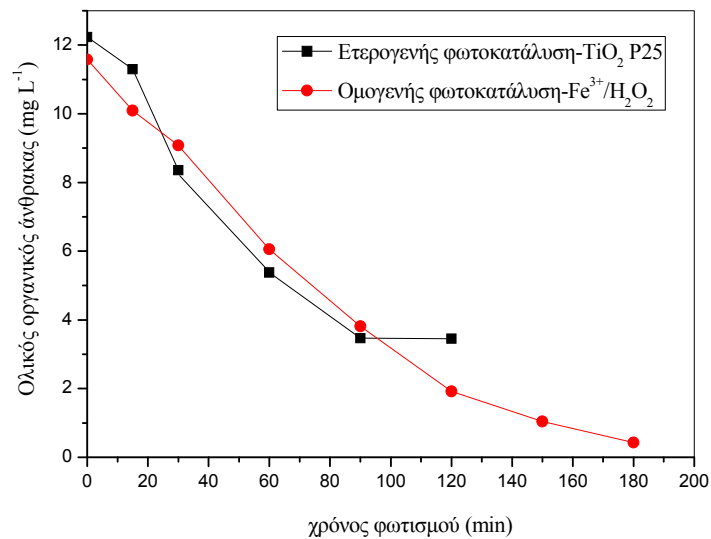


Σχήμα 5: Μεταβολή της τοξικότητας υδατικού διαλύματος του φυτοφαρμάκου clorgyalid αρχικής συγκέντρωσης 40 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton) παρουσία $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, και UV-A ακτινοβολίας. Ο προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση της αναστολής της φωταύγειας του θαλάσσιου βακτηρίου *V. Fischeri*.

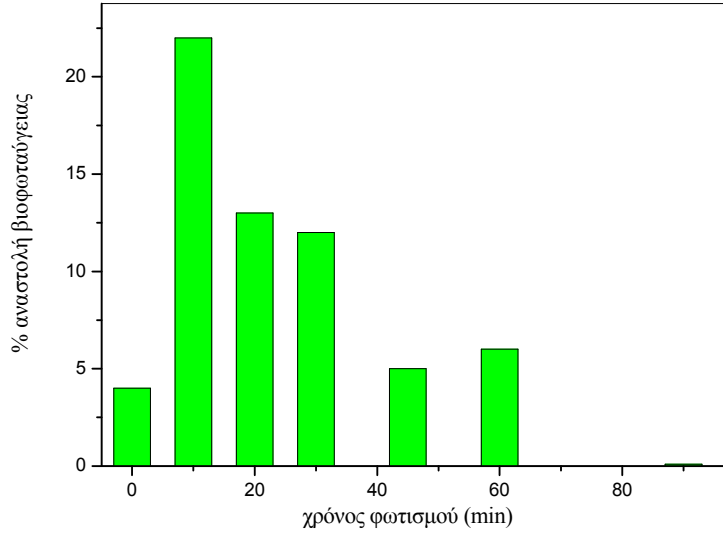
BENTAZONE



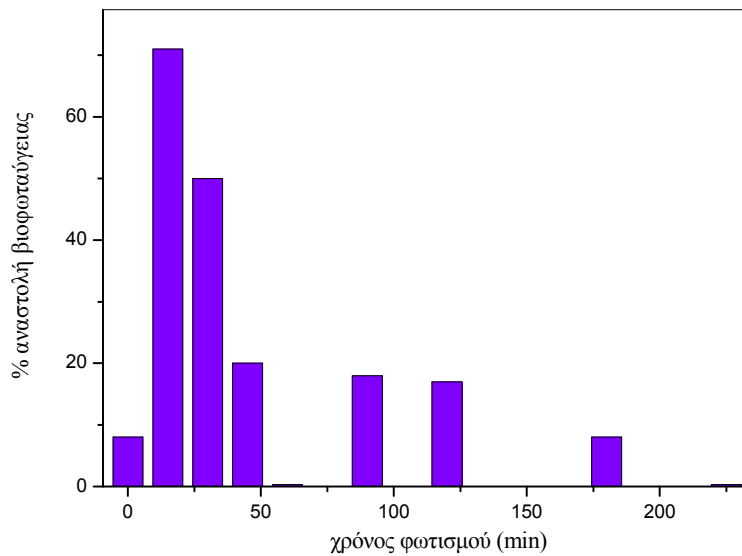
Σχήμα 6: Αποικοδόμηση υδατικών διαλυμάτων του φυτοφαρμάκου bentazone αρχικής συγκέντρωσης 20 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$ και υπεριώδους UV-A ακτινοβολίας.



Σχήμα 7: Ανοργανοποίηση υδατικών διαλυμάτων του φυτοφαρμάκου bentazone αρχικής συγκέντρωσης 20 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ετερογενούς και της ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton): [■] $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$, (●) $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, παρουσία υπεριώδους UV-A ακτινοβολίας.

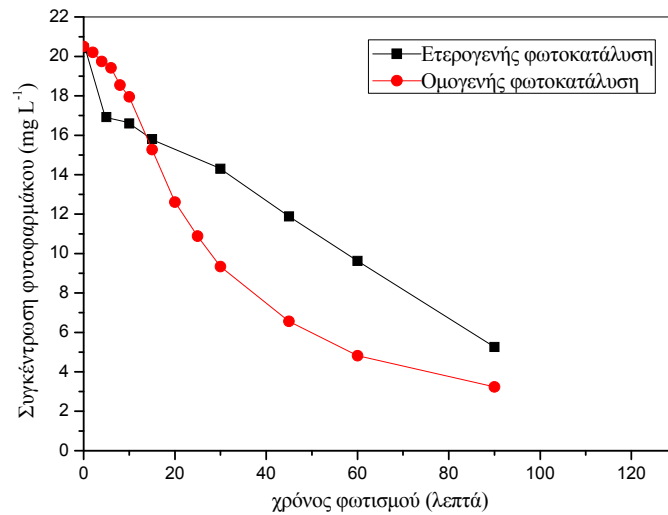


Σχήμα 8: Μεταβολή της τοξικότητας υδατικού διαλύματος του φυτοφαρμάκου bentazone αρχικής συγκέντρωσης 20 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$ και UV-A ακτινοβολίας. Ο προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση της αναστολής της φωταύγειας του θαλάσσιου βακτηρίου *V. Fischeri*.

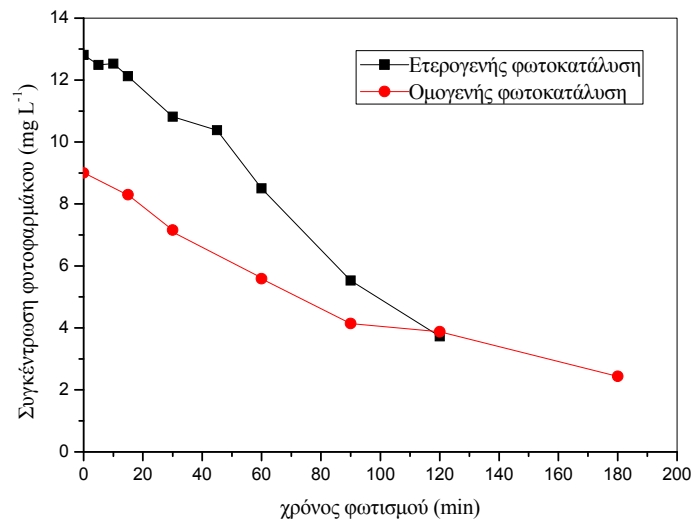


Σχήμα 9: Μεταβολή της τοξικότητας υδατικού διαλύματος του φυτοφαρμάκου clorgyalid αρχικής συγκέντρωσης 20 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton) παρουσία $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, και UV-A ακτινοβολίας. Ο προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση της αναστολής της φωταύγειας του θαλάσσιου βακτηρίου *V. Fischeri*.

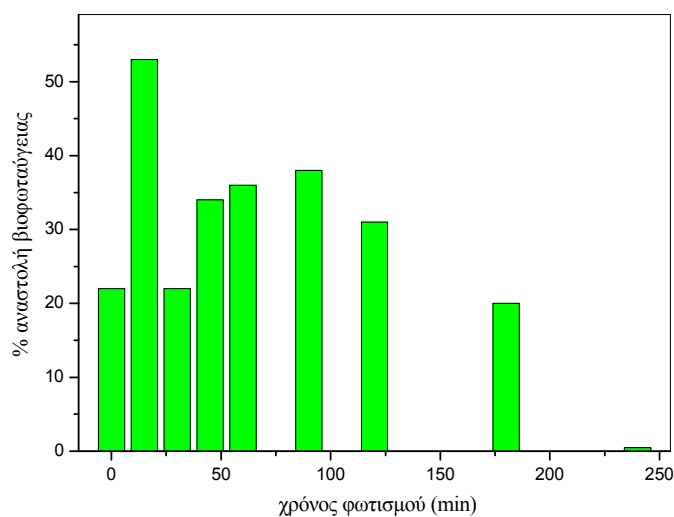
THIACLOPRID



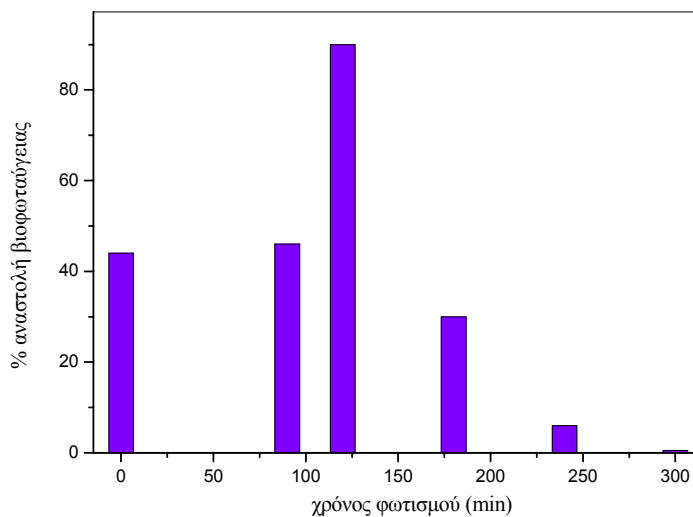
Σχήμα 10: Αποικοδόμηση υδατικών διαλυμάτων του φυτοφαρμάκου thiacloprid αρχικής συγκέντρωσης 20 mgL⁻¹ με τη μέθοδο της ετερογενούς και της ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton): [■] 0.5 g L⁻¹ TiO₂ P25, (●) 3.5 mg L⁻¹ Fe³⁺, 100 mg L⁻¹ H₂O₂, παρουσία υπεριώδους UV-A ακτινοβολίας.



Σχήμα 11: Ανοργανοποίηση υδατικών διαλυμάτων του φυτοφαρμάκου thiacloprid αρχικής συγκέντρωσης 20 mgL⁻¹ με τη μέθοδο της ετερογενούς και της ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton): [■] 0.5 g L⁻¹ TiO₂ P25, (●) 3.5 mg L⁻¹ Fe³⁺, 100 mg L⁻¹ H₂O₂, παρουσία υπεριώδους UV-A ακτινοβολίας.



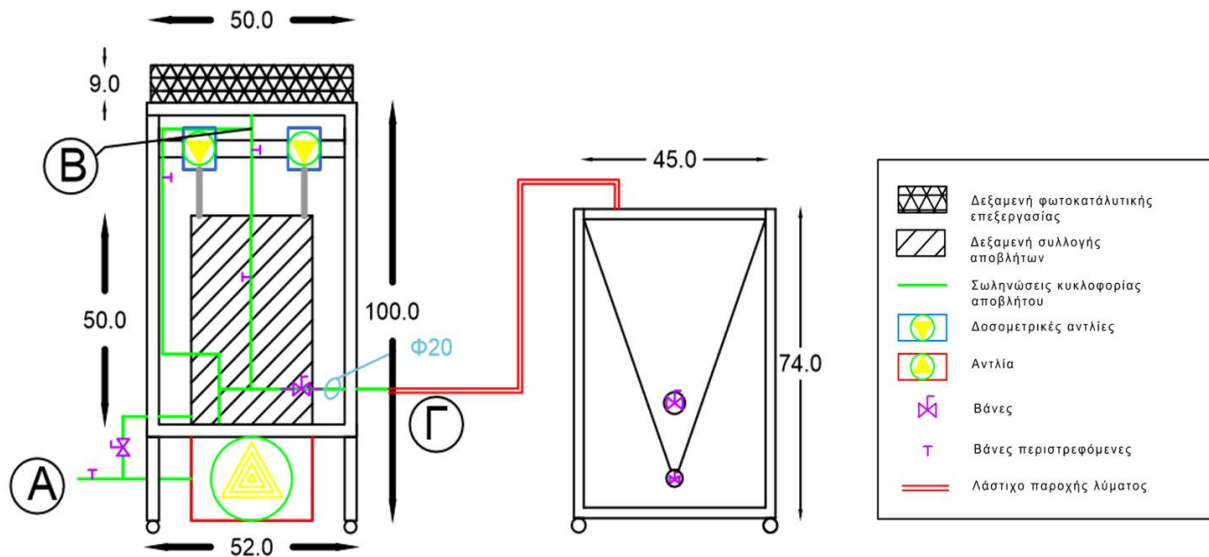
Σχήμα 12: Μεταβολή της τοξικότητας υδατικού διαλύματος του φυτοφαρμάκου thiacloprid αρχικής συγκέντρωσης 20 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$ και UV-A ακτινοβολίας. Ο προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση της αναστολής της φωταύγειας του θαλάσσιου βακτηρίου *V. Fischeri*.



Σχήμα 13: Μεταβολή της τοξικότητας υδατικού διαλύματος του φυτοφαρμάκου thiacloprid αρχικής συγκέντρωσης 20 mg L^{-1} με τη μέθοδο της ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton) παρουσία $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, και UV-A ακτινοβολίας. Ο προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση της αναστολής της φωταύγειας του θαλάσσιου βακτηρίου *V. Fischeri*.

ΠΙΛΟΤΙΚΟ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Για την επεξεργασία και τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα σε πιλοτική κλίμακα στα πλαίσια της Ενότητας Εργασίας 2 (ΕΕ2) του παρόντος Έργου, έλαβε χώρα ο σχεδιασμός ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος το οποίο έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί τόσο παρουσία τεχνητού όσο και ηλιακού φωτός, ανεξάρτητα ή σε σύζευξη με το σύστημα των τεχνητών υγροτόπων.



Σχήμα 14: Πρόσοψη πιλοτικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα τύπου σιντριβανιού. Η περίσσεια του προς επεξεργασία λύματος υπερχειλίζει από τη δεξαμενή φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας (ΔΦΕ) και καταλήγει στη δεξαμενή συλλογής αποβλήτων (ΔΣΑ), απ' όπου επανακυκλοφορεί και πάλι στη ΔΦΕ με τη βοήθεια αντλίας, σωλήνα και βάνας (B). Το απόβλητο εισέρχεται στην ΔΦΕ μέσω έξι ακροφυσίων τα οποία εξασφαλίζουν τυρβώδη ροή και έντονη ανάδευση στο περιεχόμενό της. Η προσθήκη αντιδραστηρίων γίνεται με τη βοήθεια δύο δοσομετρικών αντλιών. Το απόβλητο μετά την επεξεργασία του μπορεί να απορριφθεί μέσω σωλήνα και βάνας που βρίσκεται στο κατώτερο τμήμα της ΔΣΑ (A), ή να σταλεί στη δεξαμενή καθίζησης με τη βοήθεια της αντλίας και της βάνας (Γ).

Η φωτοκαταλυτική πιλοτική μονάδα αποτελείται από: α) Έναν πρωτότυπο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα επανακυκλοφορίας, τύπου σιντριβανιού, χωρητικότητας 20 L. Η κεντρική ιδέα του βασίζεται στο σχεδιασμό έξι ακροφυσίων, μέσω των οποίων το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται από τη δεξαμενή που βρίσκεται στο κάτω μέρος της μονάδας, στον αντιδραστήρα. Τα ακροφύσια δημιουργούν, παράλληλα, τυρβώδη ροή και έντονη ανάδευση στο περιεχόμενο του αντιδραστήρα, το οποίο εκτίθεται σε μία πηγή φωτός (τεχνητού ή ηλιακού). Η περίσσεια του λύματος υπερχειλίζει και καταλήγει πίσω στη δεξαμενή, απ' όπου επανακυκλοφορεί στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια αντλίας.

Η πηγή ακτινοβολίας (τεχνητής ή ηλιακής) βρίσκεται επάνω από τον αντιδραστήρα, επιτρέποντας το φωτισμό του αιωρήματος/διαλύματος καταλύτη/αποβλήτου. β) Δεξαμενή η οποία βρίσκεται στο κάτω τμήμα του αντιδραστήρα, για την αποθήκευση του αποβλήτου, και γ) μία δεξαμενή τύπου Imhoff για το διαχωρισμό του επεξεργασμένου αποβλήτου από τον καταλύτη (Σχήμα 14).



Σχήμα 15: Πρόσωση του ηλιακού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Μετά την επεξεργασία του αποβλήτου το απόβλητο οδηγείται στη δεξαμενή καθίζησης προκειμένου να λάβει χώρα ο διαχωρισμός του καταλύτη.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα καταγράφονται φυσικοχημικές παράμετροι όπως η θερμοκρασία και το pH, παρακολουθείται φασματοφωτομετρικά η μείωση της συγκέντρωσης του φυτοφαρμάκου που αποτελεί δραστικό συστατικό στο προσομειωμένο απόβλητο, καθώς και η μείωση του αρχικού οργανικού φορτίου του. Παράλληλα, καταγράφεται και η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην οποία εκτίθεται σε κάθε περίπτωση το προς επεξεργασία απόβλητο. Μετά την επεξεργασία του αποβλήτου το αιώρημα/διάλυμα που περιέχει τον καταλύτη και το επεξεργασμένο απόβλητο, μεταφέρεται στη δεξαμενή τύπου Imhoff προκειμένου να λάβει χώρα η καθίζηση και ο επακόλουθος διαχωρισμός του καταλύτη από το απόβλητο. Στη συνέχεια, ο καταλύτης παραλαμβάνεται προκειμένου είτε να επαναχρησιμοποιηθεί είτε να καθαριστεί και να απορριφθεί.

Στην περίπτωση της λειτουργίας του συνδυασμένου συστήματος φωτοκατάλυσης/τεχνητών υγροτόπων το απόβλητο διοχετεύεται σε αυτούς προκειμένου να λάβει χώρα περαιτέρω ανοργανοποίηση και μείωση του οργανικού φορτίου. Φυσικοχημικές παράμετροι αλλά και άλλες, όπως το ολικό οργανικό φορτίο, η ανοργανοποίηση μέσω του προσδιορισμού των ιόντων καθώς και τα ενδιάμεσα οργανικά προϊόντα που προκύπτουν κατά την επεξεργασία στο σύστημα των τεχνητών υγροτόπων καταγράφονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΥΓΡΟΤΟΠΟΙ

Οι τεχνητοί υγρότοποι αποτελούν μια σχετικά νέα τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που αναπαριστούν τη δομή και τη λειτουργία των φυσικών υγροβιότοπων που περιέχουν μια πλούσια μικροβιακή κοινότητα που επιτυγχάνει τη βιοχημική καταστροφή των ρύπων με χαρακτηριστικά την αναπαραγωγή και τη συντήρηση αποτελώντας μια νέα τεχνολογία για την αντιμετώπιση της σημειακής και μη σημειακής πηγής ρύπανσης [6]. Η αρχή λειτουργίας των τεχνητών υγροτόπων βασίζεται στη διοχέτευση οξυγόνου, από τα φύλλα των υδροχαρών φυτών στις ρίζες τους, το οποίο, όπως και στις δεξαμενές σταθεροποίησης, χρησιμοποιείται από τα βακτήρια για τη διάσπαση του ρυπαντικού φορτίου σε απλές χημικές ενώσεις αζώτου, φωσφόρου, κλπ. Όπως όλα τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας βασίζονται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, περιλαμβάνοντας την ηλιακή ακτινοβολία, την κινητική ενέργεια του ανέμου, την ενέργεια του νερού της βροχής, το επιφανειακό νερό, το έδαφος και την αποθήκευση ενδεχόμενης ενέργειας σε βιομάζα και στα εδάφη [7].

Πίνακας 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά των τεχνητών υγροτόπων που κατασκευάστηκαν στα πλαίσια του έργου PhotoWetSun.

Παράμετρος	Τεχνητός Υγρότοπος
Βάθος νερού (m)	0.10
Πλάτος (m)	0.30
Μήκος (m)	0.60
Έκταση (m ²)	0.18
Πλάτος/Μήκος	1:2
Παροχή αποβλήτου (Q_{av} , L/ημέρα)	1.35
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT, ημέρες)	6

Οι τεχνητοί υγρότοποι σήμερα χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων, αποστραγγίσεων ορυχείων, αστικών απορροών, κτηνοτροφικών αποβλήτων, σηπτικών δεξαμενών που

έχουν αστοχήσει, αγροτικών απορροών και διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων. Αυτή η νέα αναπτυσσόμενη τεχνολογία είναι χαμηλού κόστους και έχει μικρές απαιτήσεις συντήρησης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, χαρακτηριστικά που είναι ιδιαίτερα χρήσιμα ειδικά στις αναπτυσσόμενες χώρες. Επίσης, μπορούν να αποτελέσουν ένα σημαντικό είδος οικοτόπου και ένα σύστημα υψηλής οικολογικής αξίας ως ενδιαίτημα πλήθους οργανισμών. Ωστόσο, απαιτούν σχετικά μεγάλες επιφάνειες για την κατασκευή τους, ενώ, λόγω της ελεύθερης επιφάνειας του νερού δημιουργούνται συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη οσμών και κουνουπιών. Τέλος, παρουσιάζουν μειωμένη ικανότητα επεξεργασίας σε χαμηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της δημιουργίας επιφανειακού στρώματος πάγου [8-10].



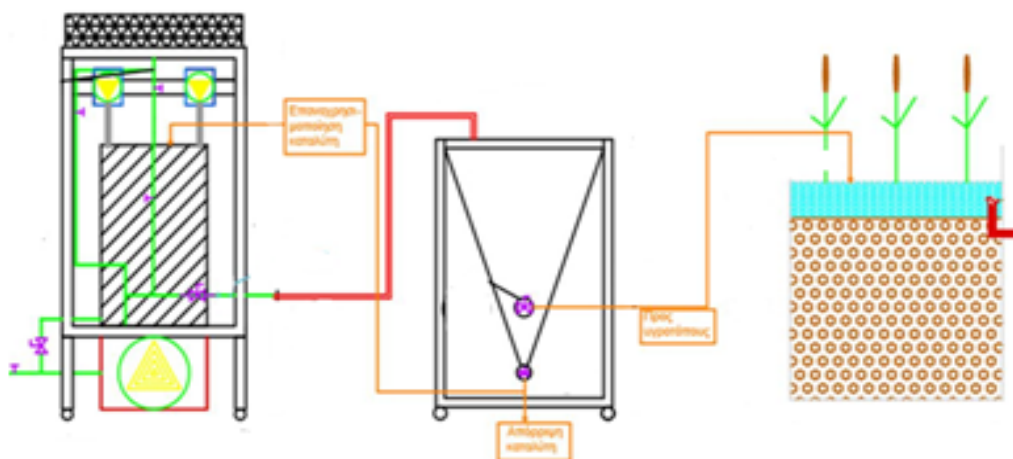
Σχήμα 16: Τεχνητοί υγρότοποι επιφανειακής ροής που κατασκευάσθηκαν στα πλαίσια του έργου PhotoWetSun.

Τα χαρακτηριστικά των τεχνητών υγροτόπων που κατασκευάσθηκαν για τις ανάγκες του παρόντος έργου (Σχήμα 16), περιγράφονται στον Πίνακα 2. Συνολικά κατασκευάσθηκαν 3 ομοιώματα τεχνητών υγροτόπων οριζόντιας επιφανειακής ροής σε πλαστικά δοχεία εμπορίου, τα οποία αποτελούνται από στεγανές λεκάνες, στις οποίες έχει προστεθεί ως υπόστρωμα μίγμα αμμοπηλώδους εδάφους με ζεόλιθο σε αναλογία 5:1. Στη συνέχεια, ακολούθησε η φύτευση της υδροχαρούς βλάστησης (ψαθί). Το σύστημα προσομοιάζει τεχνητό υγρότοπο επιφανειακής ροής, με συνεχή εισροή και εκροή νερού. Το προς επεξεργασία απόβλητο ρέει επιφανειακά, σε σχετικά μικρό βάθος, κατά την οριζόντια κύρια διάσταση της λεκάνης. Αρχικά, τα τρία ομοιώματα κατακλύσθηκαν με νερό βρύσης ώστε να εξισορροπήσει το υγροτοπικό σύστημα, να αναπτυχθούν τα φυτά και να δημιουργηθεί ελεύθερη

επιφάνεια ύψους 10 cm. Η διαδικασία αυτή κράτησε δύο μήνες, έως ότου αναπτυχθεί εκτεταμένο ριζικό σύστημα μέσα στο υπόστρωμα του υγροτόπου. Τα συστήματα, αυτούς τους δύο μήνες τροφοδοτούνταν καθημερινά με νερό (1.35 L), ενώ παράλληλα, απομακρύνονταν οι αντίστοιχες ποσότητες ύδατος από την έξοδό τους, ώστε να διατηρηθεί σταθερή η στάθμη στο σύστημα. Η τροφοδοσία των συστημάτων γινόταν για κάθε υγροτόπο ξεχωριστά. Αφού εξισορρόπησε το υγροτοπικό σύστημα, λήφθηκαν δείγματα από την έξοδο των συστημάτων για να χρησιμοποιηθούν ως τυφλά (blank).

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Η επεξεργασία αποβλήτων και η προστασία των υδάτινων πόρων αποτελεί σήμερα μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις. Στον ελληνικό χώρο το πρόβλημα της επεξεργασίας λυμάτων άρχισε να αντιμετωπίζεται στα τέλη της δεκαετίας του '70, με αφορμή την υποβάθμιση που παρατηρήθηκε σε ορισμένους υδάτινους αποδέκτες ανεπεξέργαστων λυμάτων. Έκτοτε, κατασκευάσθηκε ένας μεγάλος αριθμός συμβατικών μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία όμως έχουν υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας καθώς και δύσκολη και δαπανηρή συντήρηση. Έτσι λοιπόν, η ανάπτυξη σχετικά απλών και χαμηλού κόστους συστημάτων που θα ανταποκρίνονται στις ανάγκες επεξεργασίας λυμάτων μικρών οικισμών αλλά και βιομηχανικών μονάδων, μπορεί να συμβάλλει στην τεχνικοοικονομική ανάπτυξη της χώρας και στην προστασία των υδάτινων πόρων.



Σχήμα 17: Σύζευξη του πιλοτικού φωτοκαταλυτικού συστήματος με τους τεχνητούς υγροτόπους

Στο πλαίσιο αυτό, η ανάπτυξη του συνδυασμένου συστήματος Φωτοκατάλυσης-Τεχνητών Υγροτόπων έχει ως στόχο να συνδυάσει τα πλεονεκτήματα των επί μέρους συστημάτων και να καλύψει τις απαιτήσεις επεξεργασίας λυμάτων που περιέχουν φυτοφάρμακα σε μικρούς οικισμούς και δήμους. Στο

Σχήμα 17 δίνεται μία σχηματική αναπαράσταση του συνδυασμένου συστήματος, ενώ, στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται η θετική επίδραση που ασκεί το ένα σύστημα στο άλλο λόγω του συνδυασμού τους.

Πίνακας 2: Θετική επίδραση που ασκεί το ένα σύστημα στο άλλο λόγω του συνδυασμού τους.

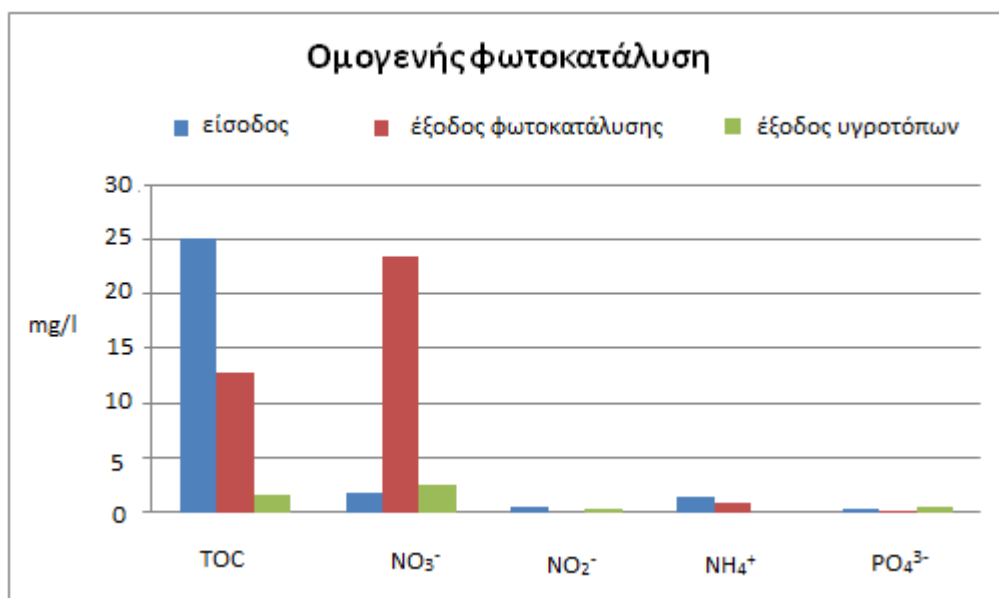
Θετική επίδραση των τεχνητών υγροτόπων στη φωτοκατάλυση	Θετική επίδραση της φωτοκατάλυσης στους τεχνητούς υγροτόπους
Μείωση του χρόνου επεξεργασίας	Μείωση κατά ~50% της επιφάνειας του υγροτόπου
Μείωση των απαιτούμενων αντιδραστηρίων	Μείωση του κόστους κατασκευής του υγροτόπου
Μείωση του κόστους λειτουργίας	Ελαχιστοποίηση των φαινομένων συσσώρευσης
Μείωση της συγκέντρωσης αζωτούχων και φωσφορικών ενώσεων στο επεξεργασμένο απόβλητο	Ελαχιστοποίηση προβλημάτων λειτουργίας που σχετίζονται με τοξικές ή μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές κτλ)
Βελτίωση ποιότητας επεξεργασμένου αποβλήτου (π.χ. δυνατότητα άρδευσης)	Αύξηση του χρόνου λειτουργίας

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση αποτελεί τεχνολογία με συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον, ενώ οι τεχνητοί υγρότοποι είναι μία μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Η δυνατότητα συνδυασμού των φωτοκαταλυτικών μεθόδων και των τεχνητών υγροτόπων για την επεξεργασία αποβλήτων, μελετήθηκε χρησιμοποιώντας τις εκροές συστημάτων ετερογενούς και ομογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης ως εισροές στα συστήματα τεχνητών υγροτόπων και αξιολογώντας την αποτελεσματικότητα αυτών ως τελικό σύστημα επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, η επεξεργασία λυμάτων με το συνδυασμένο αυτό σύστημα περιλαμβάνει αρχικά την μεταφορά του αποβλήτου στη δεξαμενή φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας όπου προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα καταλύτη (TiO_2 ή $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) με συνακόλουθη έκθεση στο ηλιακό φως. Η συνεργητική δράση της ηλιακής ακτινοβολίας και του καταλύτη μειώνει δραστικά το οργανικό φορτίο του. Μετά το τέλος της αντίδρασης το απόβλητο οδηγείται στη δεξαμενή καθίζησης, όπου λαμβάνει χώρα η καθίζηση του καταλύτη και η ρύθμιση του pH. Το υπερκείμενο, φωτοκαταλυτικά επεξεργασμένο απόβλητο, το οποίο έχει διαχωρισθεί από τον καταλύτη, μεταφέρεται στον τεχνητό υγρότοπο με σκοπό να μειωθεί η συγκέντρωση των ιόντων σύμφωνα με την υπάρχουσα νομοθεσία.

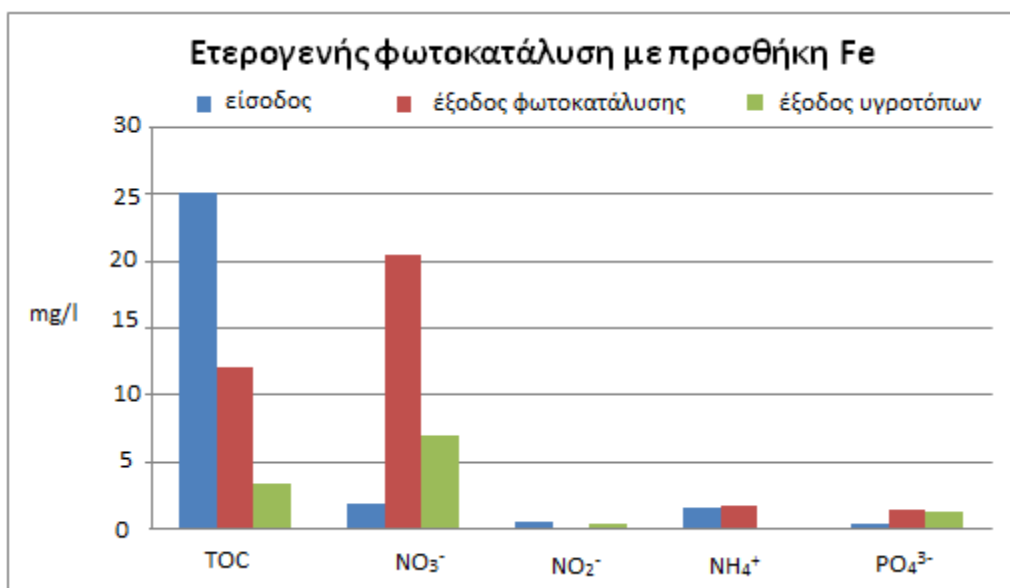
Στα πλαίσια του έργου PhotoWetSun, προκειμένου να διαπιστωθεί η λειτουργικότητα και αποδοτικότητα του συνδυασμένου συστήματος, εξετάσθηκε η ικανότητά του να αποικοδομεί τη δραστική ουσία clorpyralid, η οποία περιέχεται σε προσομοιωμένο απόβλητο που παρασκευάζεται από προσθήκη κατάλληλης ποσότητας του εμπορικού σκευάσματος Lontrel. Το προσομοιωμένο απόβλητο

με αρχική συγκέντρωση clorgyalid περίπου 40 mg/L και οργανικό φορτίο 25-30 mg/L, διοχετεύεται πρώτα στη δεξαμενή φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, όπου αποικοδομείται ετερογενώς ή ομογενώς παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, προκειμένου το οργανικό φορτίο να μειωθεί περίπου κατά 50% (12-15 mg/L). Ακολούθως, μεταφέρεται στη δεξαμενή καθίζησης, οπότε και απομακρύνεται ο καταλύτης και στη συνέχεια το υπερκείμενο υγρό διοχετεύεται στους τεχνητούς υγροτόπους. Η προσθήκη του αποβλήτου στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων, πραγματοποιείται σταγονομετρικά ώστε να μην αναταραχθεί η επιφάνεια του υγροτόπου, με χαμηλή ροή σε διάστημα, περίπου, 2 ωρών. Πριν την προσθήκη των διαλυμάτων, από την έξοδο των υγροτόπων αφαιρείται ανάλογος όγκος επιφανειακού νερού, ώστε μετά την προσθήκη του αποβλήτου, όγκου 1.35 L, η στάθμη του νερού να διατηρηθεί στα 10 cm. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια σταθμήμετρου το οποίο τοποθετείται κατά την κατασκευή των τεχνητών υγροτόπων.

Από την έβδομη μέρα κατά την οποία συμπληρώθηκε ο χρόνος παραμονής των έξι ημερών του φυτοφαρμάκου έως την 9η, έγινε η δειγματοληψία από την έξοδο των υγροτόπων. Έτσι, συνολικά πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες από την 7η μέχρι την 9η ημέρα. Ενδεικτικά, στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται κάποια αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα τα οποία αφορούν την συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα καθώς και των νιτρικών, νιτρωδών, αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων στα διάφορα στάδια επεξεργασίας.



Σχήμα 18: Μέσος όρος των τιμών του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (DOC) και των διαφόρων ιόντων κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας προσομοιωμένων αποβλήτων που περιέχουν clorgyalid με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος ομογενούς φωτοκατάλυσης (photo-Fenton)-τεχνητών υγροτόπων.



Σχήμα 19: Μέσος όρος των τιμών του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (DOC) και των διαφόρων ιόντων κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας προσομοιωμένων αποβλήτων που περιέχουν clopyralid με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία Fe³⁺--τεχνητών υγροτόπων.

Όπως είναι φανερό, η συγκέντρωση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (DOC) μειώνεται κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας, ενώ μετά τη διέλευση του αποβλήτου από τους υγρότοπους ο ολικός οργανικός άνθρακας έχει μειωθεί κατά περίπου 90%. Όπως είναι αναμενόμενο, τα νιτρικά και αμμωνιακά ιόντα εμφανίζονται αυξημένα μετά το τέλος της φωτοκατάλυσης, ως συνέπεια της ανοργανοποίησης του οργανικού αζώτου των συστατικών του αποβλήτου, ενώ μετά τη διέλευσή τους από τους τεχνητούς υγρότοπους οι συγκεντρώσεις τους πρακτικά μηδενίζονται, καθώς τα ανόργανα αυτά ιόντα αξιοποιούνται από τα υδροχαρή φυτά, ως πηγή θρεπτικών συστατικών. 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).

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη του συνδυασμένου συστήματος Φωτοκατάλυσης-Τεχνητών Υγροτόπων, στην περίπτωση προσομοιωμένων αποβλήτων που περιέχουν τη δραστική ουσία

clopyralid, επιβεβαίωσαν τη δυνατότητα εφαρμογής του σε απόβλητα που περιέχουν τοξικές, μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις, με ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα. 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.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] P.V. Reddy, K.H. Kim, A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides, *J Hazard Mater*, 285C (2015) 325-335.
- [2] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal Today*, 147 (2009) 1-59.
- [3] Nato Science for Peace and Security Series-C: Environmental Security, Environmental security assessment and management of obsolete pesticides in Southeast Europe, in, 2013.
- [4] F.L.B. G. Tchobanoglous, H.D. Stensel, *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th Edition, McGraw Hill, Singapore, 2004.
- [5] www.sodis.ch.
- [6] S.C.a.C. Reed, R.W. , "Handbook of Land Treatment Systems for Industrial and Municipal Wastes", Noyes Publications, Park Ridge, (1984).
- [7] Ε. Ζουραράκη, «Σχεδιασμός και Λειτουργία Τεχνητών Υγροβιοτόπων Επεξεργασίας Λυμάτων», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εκδόσεις Δημοκριτείου Πανεπιστημίου Θράκης, (2002).
- [8] S.C. Ayaz, L. Akca, Treatment of wastewater by natural systems, *Environ Int*, 26 (2001) 189-195.
- [9] F. Haber, J. Weiss, On the catalysis of hydroperoxide., *Naturwissenschaften*, 20 (1932) 948-950.
- [10] R. Haberl, R. Perfler, H. Mayer, Constructed wetlands in Europe, *Water Sci Technol*, 32 (1995) 305-315.