



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ**

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**Διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών  
διαταρακτών και φαρμακευτικών ενώσεων  
κατά την εφαρμογή υπεριώδους και  
ηλιακής ακτινοβολίας σε επεξεργασμένα  
λύματα και νερά**

**Ευταξίας Αλέξανδρος**

**Επιβλέπων: Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος  
Λέκτορας Ε.Μ.Π.**

**ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2013**



## Ευχαριστίες

---

Τελειώνοντας την μεταπτυχιακή μου εργασία, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην εκπόνηση της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας, κ. Κ. Νουτσόπουλο, λέκτορα του ΕΜΠ, που μου εμπιστεύτηκε την ανάληψη της παρούσας εργασίας. Η επιστημονική του καθοδήγηση, η πρόθυμη συνεργασία και οι υποδείξεις του συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της εργασίας. Επιπλέον, η βοήθεια του αναπληρωτή καθηγητή του ΕΜΠ κ. Δ. Μαμάη υπήρξε πολύ χρήσιμη.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Έλενα Κουμάκη για την καθοδήγηση, τις υποδείξεις και τη βοήθεια της σε όλα τα στάδια της εργασίας. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους εργαζόμενους στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας για το άριστο κλίμα συνεργασίας και την βοήθειά τους. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους εργαζομένους στο εργαστήριο Υδρολογίας και Αξιοποίησης Υδατικών πόρων για τη συμβολή τους. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την Μαρία-Χριστίνα Νίκα, μεταπτυχιακή φοιτήτρια του κ.Θωμαΐδη του τμήματος χημείας, για την συμβολή της στις αναλύσεις της ταυτοποίησης των παραπροϊόντων και των συγκεντρώσεων των βενζοτριαζολών/βενζοθειαζολών.

Τέλος, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου που με στηρίζει όλα αυτά τα χρόνια. Στους φίλους μου, γιατί η αντοχή που έδειξαν, η υπομονή και η ηθική τους υποστήριξη, είναι ανεκτίμητα.

Ευταξίας Αλέξανδρος



## Περιεχόμενα

---

Ευχαριστίες .....	iii
Περιεχόμενα.....	v
Κατάλογος Πινάκων .....	xi
Κατάλογος Εικόνων.....	xiii
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	xv
Περίληψη .....	xxiii
Extended Abstract.....	xxv
<b>1 Εισαγωγή.....</b>	<b>35</b>
1.1. Αντικείμενο της εργασίας .....	35
1.2. Διάρθρωση της εργασίας .....	35
<b>2 Θεωρητικό Υπόβαθρο .....</b>	<b>39</b>
2.1. Εισαγωγή .....	39
2.2. Φαρμακευτικές ουσίες .....	40
2.2.1. Δικλοφαινάκη - Diclofenac (DCF) .....	40
2.2.2. Ναπροξένη - Naproxen (NPX).....	45
2.2.3. Ιβουπροφαίνη - Ibuprofen (IBU) .....	49
2.2.4. Κετοπροφαίνη - Ketoprofen (KTP).....	53
2.3. Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs) .....	56
2.3.1. Τρικλοζάνη - Triclosan (TCS) .....	58
2.3.2. Βισφαινόλη Α - Bisphenol A (BPA).....	63
2.3.3. Εννεύλοφαινόλη – 4 - Nonylphenol (NP).....	67
2.3.4. Αιθοξυλικές εννεύλοφαινόλες – Ethoxylates Nonylphenol.....	71
2.3.4.1. Nonylphenol monoethoxylate (NP <sub>1</sub> EO) .....	71
Nonylphenol Monoethoxylate (NP <sub>1</sub> EO).....	71
2.3.4.2. Nonylphenol Diethoxylate (NP <sub>2</sub> EO) .....	73
Nonylphenol Diethoxylate (NP <sub>2</sub> EO).....	73

2.4.	Βενζοτριαζόλες - Benzotriazoles .....	74
2.4.1.	1H-benzotriazole (1-H-BTRi).....	75
2.4.2.	Tolyltriazole (4,5-Me-BTRi).....	76
2.4.3.	1-Hydroxybenzotriazole (1-OH-BTR) .....	77
2.4.4.	5,6-dimethyl-1H-benzotriazole (xylyltriazole) .....	78
2.5.	Βενζοθιαζόλες – Benzothiazole.....	78
2.5.1.	Benzothiazole (BTH) .....	79
2.5.2.	2-Benzothiazolol (2-OH-BTH) .....	80
2.5.3.	2-Aminobenzothiazole (2-Amino-BTH).....	80
2.6.	Τύχη φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων .....	81
2.7.	Φωτοδιάσπαση.....	83
2.7.1.	Χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για την απολύμανση των λυμάτων	84
2.7.1.1.	Μηχανισμός αδρανοποίησης των μικροοργανισμών .....	84
2.7.1.2.	Τύποι λαμπτήρων UV.....	84
2.7.1.3.	Δόση ακτινοβολίας UV .....	85
2.7.2.	Εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας στις φαρμακευτικές ουσίες και στους ενδοκρινικούς διαταράκτες κατά την παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον .....	85
2.7.3.	Παρουσία διαλυτής οργανικής ύλης (DOM) .....	85
2.7.4.	Παρουσία νιτρικών (NO <sub>3</sub> -).....	86
<b>3</b>	<b>Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>88</b>
3.1.	Προφίλ λυμάτων.....	88
3.1.1.	Προσδιορισμός διαπερατότητας (α) .....	88
3.1.2.	Προσδιορισμός μέτρησης pH .....	89
3.1.3.	Περιγραφή μέτρησης ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS).....	89
3.1.4.	Περιγραφή μέτρησης βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) .....	91
3.2.	Περιγραφή της λειτουργίας του ραδιόμετρου .....	92

3.3. Περιγραφή της πειραματικής συσκευής εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας UV.....	92
3.4. Προετοιμασία δειγμάτων για την εκτέλεση των πειραμάτων .....	94
3.4.1. Καθαρισμός σκευών .....	94
3.4.2. Προετοιμασία δειγμάτων .....	94
3.5. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα με ακτινοβολία UV (254nm).....	95
3.5.1. Τρόπος υπολογισμού έντασης ακτινοβολίας.....	96
3.6. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία.....	96
3.7. Προετοιμασία δειγμάτων για την μέτρηση τους στον αέριο φασματογράφο .	100
3.7.1. Δείγματα από τις ογκομετρικές φιάλες.....	100
3.7.2. Δείγματα από μεμβράνες.....	101
3.8. Περιγραφή της λειτουργίας του αέριου φασματοφωτόμετρου .....	102
3.8.1. Παραγωγοποίηση.....	102
3.8.2. Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας .....	102
<b>4 Ανάλυση Αποτελεσμάτων .....</b>	<b>108</b>
4.1. Κατανομή των υπό εξέταση ουσιών στην υγρή και στερεή φάση.....	108
4.1.1. Φαρμακευτικές ουσίες .....	108
4.1.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	110
4.2. Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.....	112
4.2.1. Επίδραση διαφορετικής δόσης υπεριώδους ακτινοβολίας στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών .....	113
4.2.1.1. Φαρμακευτικές ουσίες .....	114
4.2.1.1.1. Diclofenac (DCF) .....	114
4.2.1.1.2. Naproxen (NPX).....	115
4.2.1.1.3. Ibuprofen (IBU).....	116
4.2.1.1.4. Ketoprofen (KTP).....	117
4.2.1.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	118
4.2.1.2.1. Triclosan (TCS) .....	118

4.2.1.2.2.	Bisphenol A (BPA).....	119
4.2.1.2.3.	Nonylphenol (NP).....	120
4.2.1.2.4.	Ethoxylates Nonylphenol (NP1EO) και (NP2EO).....	120
4.2.1.3.	Βενζοτριαζόλη (1-OH-BTRi) και Βενζοθιαζόλη(BTH). ....	122
4.2.1.3.1.	Βενζοτριαζόλη (1-OH-BTR).....	123
4.2.1.3.2.	Βενζοθιαζόλη (BTH).....	123
4.2.2.	Επίδραση συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία .....	124
4.2.2.1.	Φαρμακευτικές ουσίες .....	124
4.2.2.1.1.	Diclofenac (DCF) .....	124
4.2.2.1.2.	Naproxen (NPX).....	126
4.2.2.1.3.	Ibuprofen (IBU).....	128
4.2.2.1.4.	Ketoprofen (KTP).....	129
4.2.2.2.	Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	131
4.2.2.2.1.	Triclosan (TCS) .....	131
4.2.2.2.2.	Bisphenol A (BPA).....	133
4.2.2.2.3.	Nonylphenol (NP).....	135
4.2.2.2.4.	Nonylphenol monoethoxylate (NP <sub>1</sub> EO).....	137
4.2.2.2.5.	Nonylphenol dioethoxylate (NP <sub>2</sub> EO).....	139
4.2.3.	Επίδραση συγκέντρωσης χουμικών οξέων στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία.....	141
4.2.3.1.	Φαρμακευτικές ουσίες .....	141
4.2.3.1.1.	Diclofenac (DCF) .....	141
4.2.3.1.2.	Naproxen (NPX).....	142
4.2.3.1.3.	Ibuprofen (IBU).....	143
4.2.3.1.4.	Ketoprofen (KTP).....	143
4.2.3.2.	Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	144
4.2.3.2.1.	Triclosan (TCS) .....	144
4.2.3.2.2.	Bisphenol A (BPA).....	145
4.2.3.2.3.	Nonylphenol (NP).....	145
4.2.3.2.4.	Nonylphenol monoethoxylate (NP <sub>1</sub> EO).....	146
4.2.3.2.5.	Nonylphenol diethoxylate (NP <sub>2</sub> EO).....	147
4.2.4.	Ανίχνευση και ταυτοποίηση των παραπροϊόντων του DCF κατά την επίδραση διαφορετικών δόσεων υπεριώδους ακτινοβολίας.....	147



4.3. Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό .....	151
4.3.1. Πειράματα φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών κάτω από ηλιακή ακτινοβολία .....	151
4.3.1.1. Φαρμακευτικές ουσίες .....	152
4.3.1.1.1. Diclofenac (DCF) .....	152
4.3.1.1.2. Naproxen (NPX).....	154
4.3.1.1.3. Ibuprofen (IBU).....	155
4.3.1.1.4. Ketoprofen (KTP).....	156
4.3.1.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	158
4.3.1.2.1. Triclosan (TCS) .....	158
4.3.1.2.2. Bisphenol A (BPA).....	159
4.3.1.2.3. Nonylphenol (NP).....	160
4.3.1.2.4. Nonylphenol Monoethoxylate (NP <sub>1</sub> EO) .....	162
4.3.1.2.5. Nonylphenol Diethoxylate (NP <sub>2</sub> EO) .....	163
4.3.2. Επίδραση της τιμής pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία .....	166
4.3.2.1. Φαρμακευτικές ουσίες .....	168
4.3.2.1.1. Diclofenac (DCF) .....	168
4.3.2.1.2. Naproxen (NPX).....	168
4.3.2.1.3. Ibuprofen (IBU).....	169
4.3.2.1.4. Ketoprofen (KTP).....	170
4.3.2.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	171
4.3.2.2.1. Triclosan (TCS) .....	171
4.3.2.2.2. Bisphenol A (BPA).....	171
4.3.2.2.3. Nonylphenol (NP).....	172
4.3.2.2.4. Nonylphenol Monoethoxylates (NP <sub>1</sub> EO) .....	173
4.3.2.2.5. Nonylphenol Diethoxylates (NP <sub>2</sub> EO).....	173
4.3.2.3. Βενζοτριαζόλες και βενζοθιαζόλες .....	174
4.3.2.3.1. 1H-benzotriazole (1-H-BTR) .....	174
4.3.2.3.2. Tolyltriazole (TTRi) .....	175
4.3.2.3.3. Xylyltriazole (XTRi) .....	175
4.3.2.3.4. 1-Hydroxybenzotriazole (1-OH-BTR).....	175
4.3.2.3.5. Benzothiazole (BTH).....	176

4.3.2.3.6.	2-Benzothiazolol (2-OH-BTH).....	176
4.3.2.3.7.	2-Aminobenzothiazole (2-Amino-BTH) .....	177
4.3.2.3.8.	Methyl-Benzothiazole (Me-S-BTH).....	177
4.3.3.	Επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία .....	178
4.3.3.1.	Φαρμακευτικές ουσίες .....	179
4.3.3.1.1.	Diclofenac (DCF) .....	179
4.3.3.1.2.	Naproxen (NPX).....	180
4.3.3.1.3.	Ibuprofen (IBU).....	181
4.3.3.1.4.	Ketoprofen (KTP).....	182
4.3.3.2.	Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	183
4.3.3.2.1.	Triclosan (TCS) .....	183
4.3.3.2.2.	Bisphenol A (BPA).....	183
4.3.3.2.3.	Nonylphenol (NP).....	184
4.3.3.2.4.	Nonylphenol Monoethoxylates (NP <sub>1</sub> EO).....	185
4.3.3.2.5.	Nonylphenol Diethoxylates (NP <sub>2</sub> EO).....	186
4.3.4.	Επίδραση της συγκέντρωσης χουμικών οξέων στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία .....	186
4.3.4.1.	Φαρμακευτικές ουσίες .....	187
4.3.4.1.1.	Diclofenac (DCF) .....	187
4.3.4.1.2.	Naproxen (NPX).....	188
4.3.4.1.3.	Ibuprofen (IBU).....	189
4.3.4.1.4.	Ketoprofen (KTP).....	190
4.3.4.2.	Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	190
4.3.4.2.1.	Triclosan (TCS) .....	190
4.3.4.2.2.	Bisphenol A (BPA).....	191
4.3.4.2.3.	Nonylphenol (NP).....	192
4.3.4.2.4.	Nonylphenol Monoethoxylates (NP <sub>1</sub> EO) .....	192
4.3.4.2.5.	Nonylphenol Diethoxylates (NP <sub>2</sub> EO).....	193
<b>5</b>	<b>Συμπεράσματα</b> .....	<b>198</b>
<b>6</b>	<b>Βιβλιογραφία</b> .....	<b>204</b>

## Κατάλογος Πινάκων

---

Πίνακας 2.1	Κατηγοριοποίηση των υπό εξέταση ουσιών .....	39
Πίνακας 2.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες της Δικλοφαινάκης (DCF) .....	40
Πίνακας 2.3	Φυσικοχημικές ιδιότητες της Ναπροξένης (NPX) .....	45
Πίνακας 2.4	Φυσικοχημικές ιδιότητες της Ιβουπροφαίνης (IBU) .....	49
Πίνακας 2.5	Φυσικοχημικές ιδιότητες της Κετοπροφαίνης (KTP) .....	53
Πίνακας 2.6	Φυσικοχημικές ιδιότητες της Τρικλοζάνης (TCS) .....	58
Πίνακας 2.7	Φυσικοχημικές ιδιότητες της δισφαινόλης Α (BPA) .....	63
Πίνακας 2.8	Φυσικοχημικές ιδιότητες της Εννεύλοφαινόλης .....	67
Πίνακας 2.9	Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP <sub>1</sub> EO .....	71
Πίνακας 2.10	Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP <sub>2</sub> EO .....	73
Πίνακας 2.11	Φυσικοχημικές ιδιότητες 1H-benzothiazole .....	76
Πίνακας 2.12	Φυσικοχημικές ιδιότητες Tolylytriazole .....	76
Πίνακας 2.13	Φυσικοχημικές ιδιότητες 1-Hydroxybenzotriazole .....	77
Πίνακας 2.14	Φυσικοχημικές ιδιότητες 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole .....	78
Πίνακας 2.15	Φυσικοχημικές ιδιότητες Benzothiazole (BTH) .....	79
Πίνακας 2.16	Φυσικοχημικές ιδιότητες 2-Benzothiazolol (2-OH-BTH) .....	80
Πίνακας 2.17	Φυσικοχημικές ιδιότητες 2-Aminobenzothiazole .....	81
Πίνακας 3.1	Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν .....	98
Πίνακας 3.2	Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν .....	99
Πίνακας 3.3	Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν .....	100
Πίνακας 4.1	Συντελεστές οκτανόλης – νερού (LogK <sub>ow</sub> ) και pK <sub>a</sub> των φαρμακευτικών ουσιών .....	110
Πίνακας 4.2	Συντελεστές οκτανόλης – νερού (LogK <sub>ow</sub> ) και pK <sub>a</sub> των ενδοκρινικών διαταρακτών .....	111
Πίνακας 4.3	Προφίλ λυμάτων πριν την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας UV .....	113
Πίνακας 4.4	Δόση και ένταση ακτινοβολίας καθώς και χρόνος έκθεσης στο UV ..	114
Πίνακας 4.5	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απομακρύνσεων κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας UV .....	122

<b>Πίνακας 4.6</b>	Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν.....	151
<b>Πίνακας 4.7</b>	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απομακρύνσεων κατά την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία.....	165
<b>Πίνακας 4.8</b>	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών φωτόλυσης $k$ ( $\text{hr}^{-1}$ ) και χρόνων ημιζωής $t_{1/2}$ (hr) των ουσιών κατά την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία .....	166
<b>Πίνακας 4.9</b>	Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν.....	166
<b>Πίνακας 4.10</b>	Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν.....	178
<b>Πίνακας 4.11</b>	Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν.....	186
<b>Πίνακας 5.1</b>	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών φωτόλυσης $k$ ( $\text{hr}^{-1}$ ) και χρόνων ημιζωής $t_{1/2}$ (hr) των ουσιών κατά την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία .....	199

## Κατάλογος Εικόνων

---

<b>Εικόνα 2.1</b> Κύριες πηγές και μονοπάτια κλασμάτων των PPCPs στο υδάτινο περιβάλλον [Heberer T., 2002(a)] .....	40
<b>Εικόνα 2.2</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Diclofenac [Moffat et al., 2011].....	44
<b>Εικόνα 2.3</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Naproxen [Moffat et al., 2011].....	48
<b>Εικόνα 2.4</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Ibuprofen [Moffat et al., 2011].....	52
<b>Εικόνα 2.5</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Ketoprofen [Moffat et al., 2011] .....	56
<b>Εικόνα 2.6</b> Πηγές των ενδοκρινικών διαταρακτών προς το περιβάλλον [Liu et al., 2009] .....	58
<b>Εικόνα 2.7</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Triclosan [Moffat et al., 2011] .....	62
<b>Εικόνα 2.8</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Bisphenol A και φάσμα εκπομπής λαμπτήρων UV [Rosenfeldt et al., 2004] .....	66
<b>Εικόνα 2.9</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Nonylphenol [Kim et al., 2005].....	70
<b>Εικόνα 3.1</b> Φασματοφωτόμετρο Hitachi U 2001 UV/VIS Spectrophotometer για τη μέτρηση της διαπερατότητας (%T) .....	89
<b>Εικόνα 3.2</b> Συσκευή μέτρησης pH WTW 315i.....	89
<b>Εικόνα 3.3</b> Φούρνος για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών (TSS) (a), ξηραντήρας (b) .....	91
<b>Εικόνα 3.4</b> Ραδιόμετρο IL 17000 και ο ανιχνευτής SED 240.....	92
<b>Εικόνα 3.5</b> Συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας Trojan System UV 4000.....	93
<b>Εικόνα 3.6</b> Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής συσκευής UV.....	94
<b>Εικόνα 3.7</b> Χώρος εκτέλεσης πειραμάτων και μετεωρολογικός σταθμός ΕΜΠ.....	97
<b>Εικόνα 3.8</b> Συσκευή κενού, σκουρόχρωμα φιαλίδια, στήλες ενεργοποίησης και είσοδος της αντλίας .....	101
<b>Εικόνα 3.9</b> Αέριος χρωματογράφος Agilent 7890A συζευγμένος με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C .....	105
<b>Εικόνα 4.1</b> Κατανομή των φαρμακευτικών ουσιών στη στερεά και στην υγρή φάση στην είσοδο και στην έξοδο του ΚΕΛΨ [Καναράς, 2011].....	110
<b>Εικόνα 4.2</b> Κατανομή των ενδοκρινικών διαταρακτών στη στερεά και στην υγρή φάση στην είσοδο και στην έξοδο του ΚΕΛΨ (ΕΚΠΑ2011) .....	112



## Κατάλογος Διαγραμμάτων

---

<b>Διάγραμμα 2.1</b> Φάσμα απορρόφησης νιτρικών σε συνάρτηση με το μήκος κύματος [Bravo et al., 2009].....	86
<b>Διάγραμμα 4.1</b> Κατανομή των φαρμακευτικών ουσιών στην διαλυτή και στη στερεή φάση .....	109
<b>Διάγραμμα 4.2</b> Κατανομή των ενδοκρινικών διαταρακτών στην διαλυτή και στη στερεή φάση .....	111
<b>Διάγραμμα 4.3</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF σε διαφορετικές δόσεις UV .....	115
<b>Διάγραμμα 4.4</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX σε διαφορετικές δόσεις UV .....	116
<b>Διάγραμμα 4.5</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU σε διαφορετικές δόσεις UV .....	117
<b>Διάγραμμα 4.6</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP σε διαφορετικές δόσεις UV .....	118
<b>Διάγραμμα 4.7</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS σε διαφορετικές δόσεις UV .....	119
<b>Διάγραμμα 4.8</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA σε διαφορετικές δόσεις UV .....	120
<b>Διάγραμμα 4.9</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του NP σε διαφορετικές δόσεις UV .....	120
<b>Διάγραμμα 4.10</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του NP1EO σε διαφορετικές δόσεις UV .....	121
<b>Διάγραμμα 4.11</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του 1-OH-BTRi σε διαφορετικές δόσεις UV .....	123
<b>Διάγραμμα 4.12</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του BTH σε διαφορετικές δόσεις UV ...	124
<b>Διάγραμμα 4.13</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	125
<b>Διάγραμμα 4.14</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	125
<b>Διάγραμμα 4.15</b> Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του DCF σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	126
<b>Διάγραμμα 4.16</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	127
<b>Διάγραμμα 4.17</b> Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	127
<b>Διάγραμμα 4.18</b> Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του NPX σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	128

<b>Διάγραμμα 4.19</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	128
<b>Διάγραμμα 4.20</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	129
<b>Διάγραμμα 4.21</b>	Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του IBU σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	129
<b>Διάγραμμα 4.22</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	130
<b>Διάγραμμα 4.23</b>	Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του KTP στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	130
<b>Διάγραμμα 4.24</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	131
<b>Διάγραμμα 4.25</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	132
<b>Διάγραμμα 4.26</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	132
<b>Διάγραμμα 4.27</b>	Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του TCS σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	133
<b>Διάγραμμα 4.28</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	134
<b>Διάγραμμα 4.29</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	134
<b>Διάγραμμα 4.30</b>	Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του BPA σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	135
<b>Διάγραμμα 4.31</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	136
<b>Διάγραμμα 4.32</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	136



<b>Διάγραμμα 4.33</b>	Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του NP σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	137
<b>Διάγραμμα 4.34</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP <sub>1</sub> EO στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	138
<b>Διάγραμμα 4.35</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP <sub>1</sub> EO στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	138
<b>Διάγραμμα 4.36</b>	Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του NP <sub>1</sub> EO σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	139
<b>Διάγραμμα 4.37</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP <sub>2</sub> EO στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	140
<b>Διάγραμμα 4.38</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP <sub>2</sub> EO στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	140
<b>Διάγραμμα 4.39</b>	Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του NP <sub>2</sub> EO σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών .....	141
<b>Διάγραμμα 4.40</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων.....	142
<b>Διάγραμμα 4.41</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων.....	142
<b>Διάγραμμα 4.42</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων.....	143
<b>Διάγραμμα 4.43</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων.....	144
<b>Διάγραμμα 4.44</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων.....	144
<b>Διάγραμμα 4.45</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων.....	145
<b>Διάγραμμα 4.46</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων .....	146
<b>Διάγραμμα 4.47</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP <sub>1</sub> EO σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων.....	146

<b>Διάγραμμα 4.48</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP <sub>2</sub> EO σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων.....	147
<b>Διάγραμμα 4.49</b>	Συγκέντρωση DCF σε συνάρτηση με τις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας .....	148
<b>Διάγραμμα 4.50</b>	Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας C-2 (8-chloro-9H-carbazole-1-acetic aldehyde)...	148
<b>Διάγραμμα 4.51</b>	Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας 8-chlorocarbazole-1-acetic acid .....	149
<b>Διάγραμμα 4.52</b>	Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας 8- hydroxycarbazole-1-acetic acid.....	149
<b>Διάγραμμα 4.53</b>	Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας (E)- 2-[3-2(2,6-dichloro- 2- hydroxyphenylimino)-6- oxocyclohexa- 1,4, dienyl] acetic acid.....	149
<b>Διάγραμμα 4.54</b>	Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας Carbazole-1-acetic-acid .....	149
<b>Διάγραμμα 4.55</b>	Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας 9-H-carbazole-1-carbaldehyde.....	150
<b>Διάγραμμα 4.56</b>	Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας hydroxydiclofenac .....	150
<b>Διάγραμμα 4.57</b>	Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας 2-(8-hydroxy-3-oxo-3H-carbazol-1-yl) acetic acid .....	150
<b>Διάγραμμα 4.58</b>	Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κατά την περίοδο εκτέλεσης του πειράματος .....	152
<b>Διάγραμμα 4.59</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF στη διάρκεια του πειράματος.	153
<b>Διάγραμμα 4.60</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF στη διάρκεια του πειράματος.	153
<b>Διάγραμμα 4.61</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX στη διάρκεια του πειράματος	154
<b>Διάγραμμα 4.62</b>	Μεταβολή συγκέντρωσης του NPX με το χρόνο ακτινοβολίας ....	155
<b>Διάγραμμα 4.63</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU στη διάρκεια του πειράματος..	156
<b>Διάγραμμα 4.64</b>	Μεταβολή συγκέντρωσης του IBU με το χρόνο ακτινοβολίας .....	156
<b>Διάγραμμα 4.65</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP στη διάρκεια του πειράματος.	157
<b>Διάγραμμα 4.66</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP στη διάρκεια του πειράματος.	158
<b>Διάγραμμα 4.67</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS στη διάρκεια του πειράματος.	158
<b>Διάγραμμα 4.68</b>	Μεταβολή συγκέντρωσης του TCS με το χρόνο ακτινοβολίας.....	159

<b>Διάγραμμα 4.69</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA στη διάρκεια του πειράματος.	160
<b>Διάγραμμα 4.70</b>	Μεταβολή συγκέντρωσης του BPA με το χρόνο ακτινοβολίας ....	160
<b>Διάγραμμα 4.71</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP στη διάρκεια του πειράματος ...	161
<b>Διάγραμμα 4.72</b>	Μεταβολή συγκέντρωσης του NP με το χρόνο ακτινοβολίας .....	162
<b>Διάγραμμα 4.73</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης του NP1EO στη διάρκεια του πειράματος .....	163
<b>Διάγραμμα 4.74</b>	Μεταβολή συγκέντρωσης του NP1EO με το χρόνο ακτινοβολίας	163
<b>Διάγραμμα 4.75</b>	Μεταβολή συγκέντρωσης του NP2EO με το χρόνο ακτινοβολίας	164
<b>Διάγραμμα 4.76</b>	Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κατά την περίοδο εκτέλεσης του πειράματος .....	167
<b>Διάγραμμα 4.77</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας DCF για διαφορετικές τιμές pH .....	168
<b>Διάγραμμα 4.78</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας NPX για διαφορετικές τιμές pH .....	169
<b>Διάγραμμα 4.79</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας IBU για διαφορετικές τιμές pH .....	170
<b>Διάγραμμα 4.80</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας KTP για διαφορετικές τιμές pH .....	170
<b>Διάγραμμα 4.81</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας TCS για διαφορετικές τιμές pH .....	171
<b>Διάγραμμα 4.82</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας BPA για διαφορετικές τιμές pH .....	172
<b>Διάγραμμα 4.83</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας NP για διαφορετικές τιμές pH .....	172
<b>Διάγραμμα 4.84</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας NP1EO για διαφορετικές τιμές pH.....	173
<b>Διάγραμμα 4.85</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας NP2EO για διαφορετικές τιμές pH.....	174
<b>Διάγραμμα 4.86</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 1-H-BTR για διαφορετικές τιμές pH.....	174
<b>Διάγραμμα 4.87</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας TTRi για διαφορετικές τιμές pH.....	175
<b>Διάγραμμα 4.88</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας XTRi για διαφορετικές τιμές pH.....	175

<b>Διάγραμμα 4.89</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 1-OH-BTR για διαφορετικές τιμές pH.....	176
<b>Διάγραμμα 4.90</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας BTH για διαφορετικές τιμές pH .....	176
<b>Διάγραμμα 4.91</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 2-OH-BTH για διαφορετικές τιμές pH.....	177
<b>Διάγραμμα 4.92</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 2-Amino-BTH για διαφορετικές τιμές pH.....	177
<b>Διάγραμμα 4.93</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας DCF για διαφορετικές τιμές pH .....	178
<b>Διάγραμμα 4.94</b>	Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κατά την περίοδο εκτέλεσης του πειράματος .....	179
<b>Διάγραμμα 4.95</b>	Απομάκρυνση της ουσίας DCF με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα .....	180
<b>Διάγραμμα 4.96</b>	Απομάκρυνση της ουσίας NPX με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα .....	181
<b>Διάγραμμα 4.97</b>	Απομάκρυνση της ουσίας IBU με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα .....	182
<b>Διάγραμμα 4.98</b>	Απομάκρυνση της ουσίας KTP με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα .....	183
<b>Διάγραμμα 4.99</b>	Απομάκρυνση της ουσίας TCS με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα .....	183
<b>Διάγραμμα 4.100</b>	Απομάκρυνση της ουσίας BPA με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικών στο διάλυμα.....	184
<b>Διάγραμμα 4.101</b>	Απομάκρυνση της ουσίας NP με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα .....	185
<b>Διάγραμμα 4.102</b>	Απομάκρυνση της ουσίας NP1EO με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα .....	186
<b>Διάγραμμα 4.103</b>	Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κατά την περίοδο εκτέλεσης του πειράματος .....	187
<b>Διάγραμμα 4.104</b>	Απομάκρυνση της ουσίας DCF με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	188
<b>Διάγραμμα 4.105</b>	Απομάκρυνση της ουσίας NPX με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	189

<b>Διάγραμμα 4.106</b>	Απομάκρυνση της ουσίας IBU με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	190
<b>Διάγραμμα 4.107</b>	Απομάκρυνση της ουσίας KTP με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	190
<b>Διάγραμμα 4.108</b>	Απομάκρυνση της ουσίας TCS με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	191
<b>Διάγραμμα 4.109</b>	Απομάκρυνση της ουσίας BPA με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	192
<b>Διάγραμμα 4.110</b>	Απομάκρυνση της ουσίας NP με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	192
<b>Διάγραμμα 4.111</b>	Απομάκρυνση της ουσίας NP <sub>1</sub> EO με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	193
<b>Διάγραμμα 4.112</b>	Απομάκρυνση της ουσίας NP <sub>2</sub> EO με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα .....	194



## Περίληψη

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είχε ως αντικείμενο τη διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών (triclosan, bisphenol A, nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate και nonylphenol diethoxylate) και φαρμακευτικών ουσιών (diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen) κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα και κατά την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό. Τα πειράματα διενεργήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Πραγματοποιείται εκτενής περιγραφή των ουσιών που μελετήθηκαν, καθώς και βιβλιογραφική ανασκόπηση των συγκεντρώσεων τους στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, σε επιφανειακά και υπόγεια νερά. Επίσης γίνεται αναφορά των βιβλιογραφικών δεδομένων που προέκυψαν από άλλες μελέτες. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στους τρόπους λειτουργίας των συσκευών και των οργάνων μέτρησης και στα πειραματικά πρωτόκολλα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας.

Αρχικά μελετήθηκε η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας (ΚΕΛΨ) τα οποία είχαν εμβολιαστεί με τις υπό εξέταση ουσίες, καθώς και επίσης και με τις ουσίες (1-OH-BTRi, BTH). Συνολικά εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις ακτινοβολίας (70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>). Οι δόσεις 70 και 150mJ/cm<sup>2</sup> είναι οι δόσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως για την απολύμανση των λυμάτων, ωστόσο εφαρμόστηκε και πολύ υψηλότερη δόση, στα 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μόνο μια ουσία παρουσίασε ικανοποιητική απομάκρυνση κατά την εφαρμογή των χαμηλών δόσεων (70 και 150mJ/cm<sup>2</sup>). Επιπλέον, κατά την εφαρμογή της πολύ υψηλής δόσης (1000mJ/cm<sup>2</sup>) μόνο τρεις ουσίες παρουσίασαν ικανοποιητικές απομακρύνσεις. Γενικά, αποδείχτηκε ότι η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) δεν επέφερε ικανοποιητικούς βαθμούς απομάκρυνσης των υπό εξέταση ουσιών.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ολικών αιωρούμενων στερεών και χουμικών οξέων με την εφαρμογή δόσης υπεριώδους ακτινοβολίας 150mJ/cm<sup>2</sup>. Η αποτελεσματικότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας ως προς την απομάκρυνση των ενώσεων στόχων είναι εξίσου περιορισμένη. Τέλος, έγινε ανίχνευση και ταυτοποίηση των παραπροϊόντων DCF κατά την εφαρμογή των τριών δόσεων της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Επιπλέον μελετήθηκε η εφαρμογή της ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό το οποίο είχε εμβολιαστεί με τις υπό εξέταση ουσίες.

Από τα πειραματικά δεδομένα κατά την φωτοδιάσπαση προέκυψαν οι ρυθμοί φωτόλυσης και οι χρόνοι ημιζωής για τις υπό εξέταση ουσίες.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με την εφαρμογή της ηλιακής ακτινοβολίας σε τρεις διαφορετικές τιμές pH (6, 7 και 8) στις υπό εξέταση ουσίες, καθώς επίσης και για τέσσερις βενζοτρίαζόλες και τέσσερις βενζοθειαζόλες. Οι τιμές

pH που εφαρμόστηκαν ήταν 6, 7 και 8. Η πλειονότητα των ουσιών δεν παρουσίασε καμία μεταβολή στην απομάκρυνση τους με την αλλαγή του pH.

Επιπλέον στην περίπτωση της εφαρμογής της ηλιακής ακτινοβολίας εξετάστηκε και η τύχη των ουσιών με την προσθήκη δύο συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου (1mg/l και 10mg/l) καθώς επίσης και με την προσθήκη συγκέντρωσης χουμικών οξέων (20mg/l). Η συγκέντρωση νιτρικού αζώτου και χουμικών οξέων σε κάποιες περιπτώσεις ουσιών έδρασε ως φίλτρο, σε κάποιες άλλες υποβοήθησε την απομάκρυνση και σε κάποιες ουσίες δεν επέφερε καμία αλλαγή στον βαθμό απομάκρυνσή τους.

Η εργασία αυτή ολοκληρώνεται με την σύνοψη των κυριότερων συμπερασμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων.



## Extended Abstract

---

### **i. Introduction**

Wastewater contains many organic ingredients. Some of these are active ingredients that derive from pharmaceuticals and personal care products, which are used in large quantities around the world. These two categories are commonly referred to as "Pharmaceutical and Personal Care Products" (PPCPs) [Carballa et al., 2004].

Pharmaceutical substances and endocrine disrupters are digested and metabolized by organisms. However, a significant fraction of the organic components are removed through the urine and feces of humans and animals without being metabolized. After the process of wastewater in a wastewater treatment plant, these organic components end up to the receiving body of water either directly in the form of treated wastewater or indirectly through the sludge.

In this thesis nine substances were studied. These include four pharmaceutical substances (diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen) and five endocrine disrupters (triclosan, bisphenol A, nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO), nonylphenol diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)).

### **ii. Pharmaceuticals and Endocrine disrupting chemicals**

Some of the most typical PPCPs that have been identified in wastewater treatment plants (WWTPs) are antibiotics, anti-inflammatories, anticonvulsants, sedatives, and others, which have complex and unique chemical structures. Due to their complex structure, efforts are made to develop analytical methods for quantifying these PPCPs in wastewater, to evaluate their chemical properties, their biodegradability capacity, and more.

The removal efficiency of PPCPs in WWTPs depends on many factors, such as their physicochemical properties, the climatic conditions (temperature and solar radiation intensity), the type of wastewater treatment, the operating conditions of the plant (operating temperature, redox conditions, residence time of solids, hydraulic residence time) and the age of sludge in the activated sludge system. Therefore, the removal efficiency of PPCPs may vary significantly from plant to plant as well as in the same plant, according to the time period [Gracia-Lor et al., 2012].

Various studies indicate the presence of PPCPs in the effluent of WWTPs [Buser et al., 1999] [Huppert et al., 1998] [Ternes et al., 1998 (b)], but also in surface and underground waters [Buser et al., 1998] [Halling-Sorensen et al., 1998], even at concentrations of mg/l [Hirsch et al., 1999]. In recent years, more than 50 PPCPs have been detected in various samples, due to the continuous improvement of analytical methods for their identification.

Most of these ingredients come from either domestic wastewater or hospital's wastewater, or even from industrial wastewater that end up in the WWTP.

Most wastewater treatment plants use conventional treatment technologies, aimed mainly at the removal of organic load and nitrates.

However, WWTPs receive wastewater from various sources, which include many different pollutants (synthetic or natural) that conventional technologies cannot remove.

The removal efficiency for each compound is affected not only by its chemical properties but also by the microbial activity and the environmental conditions [Tyler CR, 1998] [Johnson AC, 2000] [Johnson AC, 2002].

There are three ways to remove PPCPs from wastewater:

1. Biodegradation of PPCPs,
2. disposal of PPCPs in aqueous recipients after treatment and
3. adsorption of PPCPs in sludge (primary or secondary) [Nie et al., 2012].

As a result, a significant amount of PPCPs is discharged with the effluent of treated wastewater into water bodies. Furthermore, these components can also be a major source of soil contamination, if the primary and secondary treated sludge reaches the ground as a fertilizer.

The main factor which affects the removal efficiency of these contaminants is their ability to interact with particles. These can be either natural particles (soil, sediment, microorganisms) or chemical particles (activated carbon, flocculants). When these contaminants interact easily with particles, this facilitates their removal by natural, chemical (sedimentation, flotation) or biological processes (biodegradation). However, contaminants with low absorption coefficient tend to remain in the soluble phase, which allows them to remain in the facility and eventually they end up in the environment [Ohlenbusch et al., 2000]. In this way many PPCPs, like inflammatory agents and antibiotics, remain in the soluble phase and eventually end up in the environment, while others such as estrogen are absorbed from the sludge [Jensen et al., 2001].

As a result, pharmaceutical compounds with varying concentrations can be detected in surface water, groundwater and marine waters, which are recipients of the treated effluent from WWTP [Daughthon et al., 2001].

Significant differences between the concentrations as well as the fate of these compounds in the environment can be observed depending on the area, as mentioned by Heberer [Heberer T., 2002 (c)]. So far, most studies on PPCPs have been performed in the U.S. and northern EU countries, both regions with mild climate.

On the other hand, data from WWTPs from Eastern Europe are very limited. This lack of information cannot lead to safe conclusions about the fate and occurrence of these components across the EU. Also, it is difficult to compare the fate of these substances in areas with mild and warm climate [Carballa et al, 2004].

The overall extent of removal of these substances varies widely, based on literature reports. In Germany there are references of removal efficiencies of 10% and 90%, with the highest rates corresponding to active sludge treatment, unlike bio-filters that achieve lower rates [Ternes et al., 1999]. A study conducted in the U.S. indicates a fairly large removal rate (80%) [US EPA., 2003]. In all the above references, the

removal includes both degradation and absorption of these substances, while the difference between the two mechanisms of removal is not estimated.

### **iii. Photolysis**

Photolysis (photodegradation) can be divided into two categories or mechanisms, direct and indirect photodegradation.

In direct photolysis molecules of chemical substances absorb radiation (either ultraviolet or solar) directly, thus taking energy needed to break the bonds of the molecules [Zepp et al., 1977].

Indirect photolysis includes natural photosensitizers, such as nitrates and humic acids. Under sunlight, these natural ingredients can create strong oxidizing species such as hydroxyl radicals [Andreozzi et al., 2003].

Any pollutant, including endocrine disrupters and pharmaceuticals, transforms abiotically into water either through hydrolysis or through photolysis. As pharmaceutical substances are usually designed for ingestion, they are generally resistant to hydrolysis, which suggests that direct and indirect photolysis is the primary route for their abiotic transformation into surface waters [Andreozzi et al., 2003].

### **iv. UV radiation treatment**

Inactivation of microorganisms by UV radiation is considered to be a natural or biophysical process. The germicidal wavelength ranges between 220–230nm, in regions UV - B and UV - C. At this wavelength electromagnetic radiation can modify cellular proteins and nucleic acids. Consequently, microorganisms cannot be reproduced and thus contaminate a host. However, microorganisms can perform other cellular functions, while some may restore the damage caused by UV radiation, at least to some extent [Leong LYC et al., 2008].

Ultraviolet radiation is often used to disinfect drinking water, but it is also used often as the last step in a wastewater treatment plant, just before the discharge of the effluent into the environment.

However, this method generates disinfection photo-degradation byproducts, which are more durable and more toxic than the original.

For the disinfection of wastewater, two types of lamps can be used:

- Low-pressure lamps (LP) which contain mercury and emit monochromatic spectrum at 254nm. This type of bulbs is known for its effectiveness concerning disinfection, as they emit at wavelengths in the range of maximum absorption of the DNA (240 - 260nm).
- Medium pressure lamps (MP) which contain mercury emit at a wider range and are used as an alternative to low-pressure lamps. This type of lamps (MP) is preferred particularly in compact systems, as the UV intensity per lamp is higher than in low pressure lamps [Oppenlader T., 2003].

According to international literature, many studies use ultraviolet (UV) radiation as a means to reduce the concentration of PPCPs in WWTPs.

#### **v. UV experiments**

In this thesis three different doses of UV have been used, particularly at 70, 150 and 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. In addition to the above nine mentioned substances, two more substances were studied (1-OH-BTRi, BTH). Each dose of UV radiation is repeated three times for safety reasons and to compare results. Moreover, for the above mentioned doses of UV, an additional experiment was conducted by adding solids and humic acids. Finally, a detection and identification of DCF's byproducts for the implementation of the three doses of UV radiation has been done.

#### **vi. Sunlight experiments**

The experiments of photodegradation by solar radiation were conducted on the rooftop terrace of the hydraulic building (NTUA, Athens) with coordinates 23.77421 and 37.97882 at an altitude of 160m above sea level. The intensity of the radiation was provided by the meteorological station of NTUA in Watt/m<sup>2</sup>.

A total of three photodegradation experiments by sunlight were carried out. The first experiment was conducted from 22<sup>nd</sup> April to 9<sup>th</sup> May 2013 and examined the extent of photodegradation of the tested substances for pH 7. In addition to the above mentioned substances, four benzotriazoles and four benzothiazoles have been studied.

The second experiment took place from 3<sup>rd</sup> to 9<sup>th</sup> June 2013 and examined the extent of photodegradation of the tested substances for three characteristic pH values, specifically at pH 6, 7 and 8. The third experiment was conducted from 2<sup>nd</sup> to 8<sup>th</sup> July 2013 and the degree of photodegradation was observed for the tested substances at pH 7 for two different nitrates concentrations (1mg NO<sub>3</sub>-/l and 10mg NO<sub>3</sub>-/l), as well as a concentration of humic acids (20mg/l).

#### **vii. Results**

The main conclusions drawn from the investigation of the fate of target compounds when applying ultraviolet radiation to secondary treated wastewater are summarized as follows.

- Based on the applied UV radiation dose (70, 150 and 1000mJ/cm<sup>2</sup>) the conclusion is that this method cannot provide satisfactory removal of most of the target compounds. More specifically, for the typical UV radiation doses of 70 and 150mJ/cm<sup>2</sup> only KTP showed sufficient removal (>84%), while the other substances showed negligible removals (<45%). In the case of high UV radiation dose of 1000mJ/cm<sup>2</sup> (compared to the usually applied dose for the disinfection of waste water) only DCF, KTP and TCS showed satisfactory removal efficiencies over 80%. The remaining substances showed negligible removals, ranging up to 25%.

- A separate experiment investigated the effect of suspended solids to the effectiveness of UV radiation for the removal of target compounds. The results showed that their effect is extremely limited and in no case is the concentration of suspended solids a decisive factor which determines the fate of target compounds during the disinfection of wastewater.
- The effect of soluble organic substances and specifically the presence of 0-20 mg/l humic acids was investigated as well. Their impact to the removal of target compounds through ultraviolet radiation was equally limited.

The experiments of photodegradation in ultrapure water resulted in the following conclusions:

- From the experimental data the photolysis rates and the half-life for the substances in question were obtained, as shown in the table below (Table 1). KTP presents the lowest half-life (<15min) and photodegradates in a very short time which makes it not possible to calculate the rate of photolysis. DCF has a photolysis rate of  $7.54 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  and a half-life of 0.98 h. TCS has a photolysis rate of  $5.4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  and a half-life of 12.8 h. NPX has a similar photolysis rate of  $5.1 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  and a half-life of 13.6 h. NP has a photolysis rate of  $1 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  and a half-life 69.3 h. NP1EO has a photolysis rate of  $4 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  and a half-life of 173.3h. Both BPA and IBU have a photolysis rate of  $2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  and a half-life of 346h. In the case of IBU, the determination of the kinetic equations, photolysis rate and half-life were estimated, even though the substance did not exceed 50% of removal. Finally, NP2EO, which is a very stable substance, showed negligible removals and it was not possible to calculate the rate of removal.

**Table 1.** Photolysis rates  $k$  ( $\text{hr}^{-1}$ ) and half-life  $t_{1/2}$  (hr) of target substances during exposure to solar radiation

		Photolysis rate $k$ ( $\text{hr}^{-1}$ )	half-life $t_{1/2}$ (hr)
<b>pharmaceutical substances</b>	<b>DCF</b>	$7.54 \times 10^{-1}$	0.98
	<b>NPX</b>	$5.1 \times 10^{-2}$	13.6
	<b>IBU</b>	$2 \times 10^{-3}$	346
	<b>KTP</b>	- <sup>1</sup>	<0.25
<b>endocrine disrupters</b>	<b>TCS</b>	$5.4 \times 10^{-2}$	12.8
	<b>BPA</b>	$2 \times 10^{-3}$	346
	<b>NP</b>	$1 \times 10^{-2}$	69.3
	<b>NP1EO</b>	$4 \times 10^{-3}$	173.3
	<b>NP2EO</b>	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Not experimentally determined.

- For the tested substances three values of pH were applied (6, 7 and 8). The experimental results showed that five of the substances (DCF, NPX, KTP, NP, and NP1EO) show no significant change in their removal rate with the change of pH. For substances IBU, BPA and TCS the change of pH brought significant changes in removal rates. More specifically, it was observed that in alkaline pH, the removal rate increases. Moreover, NP2EO presented negligible removals for all pH values, as in the photodegradation experiment.
- In the case of solar radiation, the fate of target substances was examined for two different nitrate concentrations (1mg/l and 10mg/l). The effect of nitrates to the fate of the substances is in reference with the absorption spectrum of each substance. The concentration of nitrates did not change the removal of DCF, NPX, KTP and TCS. Substances IBU and BPA presented a higher degree of removal by increasing the concentration of nitrates. This is possibly due to the fact that both IBU's and BPA's absorption maximum is at 200nm, which is before the maximum absorption of nitrates at 220nm. Moreover, nitrates may act as photosensitizers. This means that they can form hydroxyl radicals ( $\bullet$  OH) resulting in an increase of the degree of degradation of the substances. As reported in literature, nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) absorb in the range of ultraviolet (UV) and act as an internal filter. In the case of NP and NP1EO, the presence of nitrates acted like a filter against solar radiation, thereby significantly reducing the rate of their removal. Furthermore NP2EO showed negligible removals for all nitrate concentrations studied, as in previous photodegradation experiments.
- For the application of solar radiation, the fate of the tested substances was examined at a concentration of 20mg/l of humic acids (DOM). The results showed that the presence of DOM had no impact for IBU and KTP. For DCF, NPX, TCS, NP and NP1EO the presence of humic acids reduced the rate of removal. This is probably due to the fact that humic acids act as a filter against solar radiation. Furthermore, the presence of humic acids increased the degree of removal for BPA and NP2EO, most likely because humic acids can act as photosensitizers, directly transferring energy to the molecules of the substance.
- Substances which present high photosensitivity to solar radiation (KTP, DCF, NPX and TCS) were not affected considerably by adding different concentrations of nitrate and humic acids. Their removal rates remained high and their half-life low. For those substances, we can conclude that photodegradation is the main route of elimination from the aquatic environment.

## **viii. Conclusion**

### **UV radiation**

- For the three UV light doses, a non-satisfactory removal of most of the target compounds was observed.
- In typical UV radiation doses, only KTP showed sufficient removal (>84%).
- The other substances showed negligible removals (<45%).
- At a very high UV dose (1000mJ/cm<sup>2</sup>) only DCF, KTP and TCS showed satisfactory removal rates (>80%).
- Suspended solids had an extremely limited impact.
- The presence of humic acids showed negligible effect on the removal of substances.
- For a UV dose of 70mJ/cm<sup>2</sup> the main byproduct of DCF is C-2 (8-chloro-9H-carbazole-1-acetic aldehyde). For UV doses 150 and 1000mJ/cm<sup>2</sup> 7 more byproducts were formed.

### **Sunlight radiation**

- Based on hydrolysis experiments, hydrolysis does not seem to be the main route of elimination of substances from the environment.
- TCS and most pharmaceuticals showed half-lives of less than a day, while DCF and KTP showed significant reduction (60% and 90% respectively) within the first hour of irradiation.
- Under sunlight, benzotriazoles and benzothiazoles showed negligible removal with the change of the pH value.
- At different pH values all substances showed similar removal rates, with the exception of TCS, which showed a lower / slower removal rate at lower pH values.
- In the case of different nitrates concentrations all substances showed similar removal rates, with the exception of BPA, which showed a higher removal rate with an increase of nitrates concentration.
- In the presence of humic acids DCF, NPX, TCS and NP showed a low removal rate, whereas BPA and NP2EO showed higher removal rates.
- The main route of elimination of DCF, KTP, NPX, and TCS from the aquatic environment is photolysis.





# Κεφάλαιο 1

---

## Εισαγωγή

---

**1.1** Αντικείμενο της εργασίας

**1.2** Διάρθρωση της εργασίας



# 1 Εισαγωγή

---

## 1.1. Αντικείμενο της εργασίας

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως αντικείμενο τη διερεύνηση της τύχης των ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών τόσο κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, όσο και κατά την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό. Πιο συγκεκριμένα για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας μελετήθηκε:

- Η επίδραση τριών δόσεων ακτινοβολίας (70, 150 και 1000mW/cm<sup>2</sup>) στην απομάκρυνση των ουσιών.
- Η επίδραση τριών διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση των ουσιών.
- Η επίδραση της προσθήκης συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση των ουσιών.
- Η επίδραση της προσθήκης συγκέντρωσης χουμικών οξέων στην απομάκρυνση των ουσιών.

Επιπλέον, όσον αφορά την εφαρμογή της ηλιακής ακτινοβολίας μελετήθηκε:

- Η απομάκρυνση των ουσιών από την ηλιακή ακτινοβολία.
- Η επίδραση τριών διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση των ουσιών.
- Η επίδραση της προσθήκης συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση των ουσιών.
- Η επίδραση της προσθήκης συγκέντρωσης χουμικών οξέων στην απομάκρυνση των ουσιών.

## 1.2. Διάρθρωση της εργασίας

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελείται συνολικά από έξι κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την εισαγωγή και το αντικείμενο και την διάρθρωση της εργασίας.

Το δεύτερο κεφάλαιο αποτελεί το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας. Αρχικά πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση των ομάδων των ουσιών που εξετάστηκαν. Στη συνέχεια αναλύεται κάθε ουσία ξεχωριστά και περιγράφονται οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, η τοξικότητά τους. Επίσης δίνονται βιβλιογραφικά δεδομένα για τις συγκεντρώσεις τους σε εξόδους εγκαταστάσεων επεξεργασίας, σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, καθώς επίσης και δεδομένα από την επεξεργασία τους με χλώριο, όζον, υπεριώδους ακτινοβολία σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του. Τέλος, αναφέρονται βιβλιογραφικά δεδομένα για την φωτόλυση των ουσιών, δηλαδή μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας και ηλιακής ακτινοβολίας, μεθόδων που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία.

Το τρίτο κεφάλαιο αποτελεί το πειραματικό μέρος της εργασίας. Πραγματοποιείται περιγραφή του τρόπου λειτουργίας των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς

επίσης και αναφορά των πειραματικών διαδικασιών που ακολουθήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.

Το τέταρτο κεφάλαιο αποτελεί την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται και σχολιάζονται για κάθε ένωση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα με την βιβλιογραφία.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Τέλος, το έκτο κεφάλαιο αποτελείται από την βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε κατά την συγγραφή της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

# Κεφάλαιο 2

---

## Θεωρητικό Υπόβαθρο

---

**2.1** Εισαγωγή

**2.2** Φαρμακευτικές ουσίες

**2.3** Ενδοκρινικοί διαταράκτες

**2.4** Βενζοτριαζόλες

**2.5** Βενζοθειαζόλες

**2.6** Τύχη φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

**2.7** Φωτοδιάσπαση



## 2 Θεωρητικό Υπόβαθρο

### 2.1. Εισαγωγή

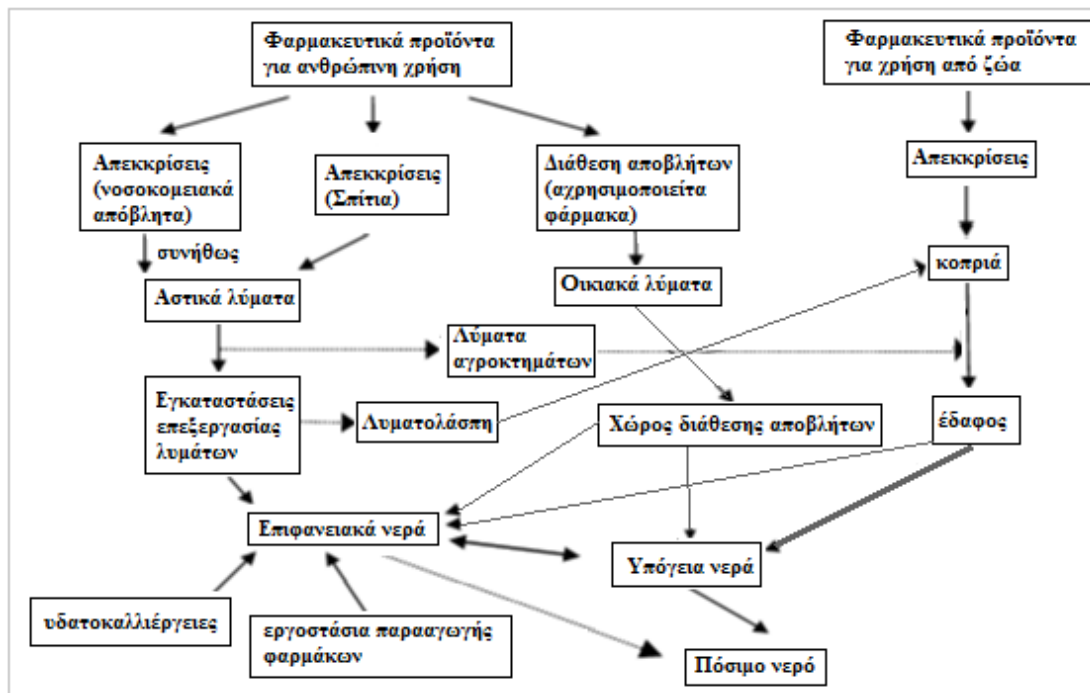
Τα λύματα περιέχουν πολλά οργανικά συστατικά, κάποια από αυτά είναι ενεργά συστατικά που προέρχονται από φαρμακευτικές ουσίες και είδη προσωπικής υγιεινής, τα οποία χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες σε όλο τον κόσμο. Αυτές οι δύο κατηγορίες αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία ως “Pharmaceutical & Personal Care Products” (PPCPs) [Carballa et al., 2004].

Οι φαρμακευτικές ουσίες και οι ενδοκρινικοί διαταράκτες αφομοιώνονται και μεταβολίζονται από τους οργανισμούς. Ωστόσο, ένα σημαντικό κλάσμα των οργανικών συστατικών απομακρύνονται μέσω των ούρων και των κοπράνων από τους ανθρώπους και τα ζώα χωρίς να έχει μεταβολιστεί. Τα οργανικά αυτά συστατικά μετά την επεξεργασία καταλήγουν στον τελικό υδάτινο αποδέκτη είτε άμεσα με τη μορφή επεξεργασμένων λυμάτων είτε έμμεσα μέσω της ιλύος. Η εικόνα (Εικόνα 2.1) που ακολουθεί παρουσιάζει τις κύριες πηγές και τα μονοπάτια των κλασμάτων των PPCPs που καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν συνολικά εννιά ουσίες. Το είδος των ουσιών που εξετάστηκαν παρουσιάζεται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακα 2.1) ενώ στα επόμενα κεφάλαιο δίνεται εκτενής περιγραφή τις κάθε ουσίας.

**Πίνακας 2.1** Κατηγοριοποίηση των υπό εξέταση ουσιών

Ουσία	Κατηγορία
<b>Diclofenac (DCF)</b>	Φαρμακευτικές ουσίες
<b>Naproxen (NPX)</b>	
<b>Ibuprofen (IBU)</b>	
<b>Ketoprofen (KTP)</b>	
<b>Triclosan (TCS)</b>	Ενδοκρινικοί διαταράκτες
<b>Bisphenol A (BPA)</b>	
<b>Nonylphenol (NP)</b>	
<b>Nonylphenol Monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO)</b>	
<b>Nonylphenol Diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)</b>	



Εικόνα 2.1 Κύριες πηγές και μονοπάτια κλασμάτων των PPCPs στο υδάτινο περιβάλλον [Heberer T., 2002(a)]

## 2.2. Φαρμακευτικές ουσίες

### 2.2.1. Δικλοφαινάκη - Diclofenac (DCF)

#### 2.2.1.1. Περιγραφή

Το Diclofenac (DCF) (2-[(2,6-dichlorophenyl)-amino]benzeneacetic οξύ) είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο φάρμακο. Το Diclofenac κυρίως χρησιμοποιείται ως αναλγητικό, αντιρρευματικό και αντιαρθρικό φάρμακο και συγκαταλέγεται στην κατηγορία των μη στεροειδών και αντιφλεγμονωδών φαρμάκων.

Χρησιμοποιείται παγκοσμίως και η παραγωγή του υπολογίζεται σε εκατοντάδες τόνους ετησίως. Μεταβολίζεται άμεσα με χρήση μέσω του στόματος και η αφομοίωση του είναι χαμηλότερη μετά από εφαρμογή στο δέρμα [Buser, 1998].

#### 2.2.1.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.1) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του DCF.

Πίνακας 2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες της Δικλοφαινάκης (DCF)  
**Δικλοφαινάκη-Diclofenac (DCF)**

<b>Χημική δομή</b>	



<b>Είδος</b>	Φαρμακευτική ουσία
<b>Χρήση</b>	Μη στεροειδή, αντιφλεγμονώδη
<b>Χημικός τύπος</b>	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
<b>Μοριακό βάρος</b>	296.14
<b>Σημείο βρασμού</b>	412°C στα 760mm Hg
<b>Σημείο τήξης</b>	156 – 158°C
<b>Τάση ατμών</b>	$6.14 \cdot 10^{-8}$ mmHg στους 25°C
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	2.37mg/L στους 25°C
<b>Πυκνότητα</b>	1.431 gr/cm <sup>3</sup>
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	4.51
<b>pKa</b>	4.15

### 2.2.1.3. Τοξικότητα Diclofenac

Σύμφωνα με μελέτες που πραγματοποιήθηκαν αναδείχθηκε η τοξικότητα του DCF στη χλωρίδα και τη πανίδα. Ιδιαίτερα οι μελέτες των Triebkorn και Laville έδειξαν την τοξικότητα της ουσίας σε ψάρια, οστρακόδερμα και φύκια [Triebkorn et al., 2002] [Laville et al., 2004]. Η μελέτη του Ferrari χρησιμοποιεί τη μέθοδο του βιοφωτισμού, με χρήση του *Vibrio fisheri* ως μικροοργανισμό και κριτήριο της οξείας τοξικότητας την τιμή EC50 (η συγκέντρωση όπου παρατηρήθηκε επίπτωση κατά 50%). Με βάση τη μελέτη η συγκέντρωση υπολογίστηκε 11.454μg/l σε διάρκεια μισής ώρας [Ferrari et al., 2003].

Επίσης, εξετάστηκε η τοξικότητα του DCF με τη μέθοδο της αναστολής της κινητικότητας, με χρήση του μικροοργανισμού *C. Dubia* και κριτήριο της οξείας τοξικότητας την τιμή EC50 (η συγκέντρωση όπου παρατηρήθηκε επίπτωση κατά 50%). Με βάση τη μελέτη η συγκέντρωση υπολογίστηκε 22.704μg/l σε διάρκεια 48 ωρών [Ferrari et al., 2003].

Επιπλέον, έγινε μέτρηση χρόνιας τοξικότητας με κριτήριο την τιμή του LOEC (Lowest Observed Effect Concentration), δηλαδή την ελάχιστη συγκέντρωση όπου παρατηρείται επίπτωση και του NOEC (No Observed Effect Concentration), δηλαδή τη συγκέντρωση όπου δεν παρατηρείται επίπτωση. Οι τιμές υπολογίστηκαν 2μg/l και 1μg/l αντίστοιχα σε περίοδο 7 ημερών [Ferrari et al., 2003]. Το ενδεχόμενο της τοξικότητας υπολογίστηκε με βάση τον τύπο:

$$EP = \frac{365days}{C_{περιβάλλον}} (NOEC) = 0.78$$

Σε άλλες μελέτες όπου υπολογίστηκε η επίπτωση της τοξικότητας στην πέστροφα, βρέθηκε πως ο πιθανός κίνδυνος για τους πληθυσμούς ψαριών είναι για συγκεντρώσεις μεταξύ 0.5 – 50μg/lit [Hoeger et al., 2005].

#### **2.2.1.4. Τύχη Diclofenac σε ΕΕΛ**

Όπως ήδη αναφέρθηκε το DCF ανήκει στην κατηγορία των αντιφλεγμονωδών φαρμάκων, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις τον χειμώνα από το καλοκαίρι, λόγω της υψηλότερης του κατανάλωσης κατά τη χειμερινή περίοδο [Gracia-Lor et al., 2012].

Η απομάκρυνση του DCF ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο επεξεργασίας των λυμάτων. Από τη μελέτη του Jelic προκύπτει πως με βιολογική επεξεργασία ακολουθούμενη από τριτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση του DCF φτάνει στο 60% [Jelic et al., 2011]. Ενώ, μόνο με βιολογική επεξεργασία η απομάκρυνση είναι πολύ χαμηλότερη στο 24%. Πολλές μελέτες έχουν ασχοληθεί με το συγκεκριμένο φαινόμενο και καταλήγουν ότι το DCF ανοργανοποιείται πιο γρήγορα με την παρουσία μορίων χλωρίου.

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση του DCF είναι πολύ υψηλή (28%) αποδεικνύοντας τη σημαντική απορρόφηση του DCF από τα σωματίδια που απομακρύνονται σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας. Το DCF έχει τιμή  $\log K_{ow}$  0.7, και δεν αναμένεται να προσροφηθεί σημαντικά από τα σωματίδια. Σύμφωνα με τη μελέτη Behera το DCF παρουσίασε ικανοποιητικές απομακρύνσεις κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία,  $68 \pm 25\%$  [Behera et al., 2011]. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε και η μελέτη στη Γερμανία με 69% απομάκρυνση [Ternes, 1998].

#### **2.2.1.5. Συγκεντρώσεις Diclofenac σε εξόδους ΕΕΛ**

Το DCF εντοπίζεται σε εξόδους ΕΕΛ σε συγκεντρώσεις που είναι της τάξης του μg/lit, όπως αναφέρεται στη μελέτη του Heberer, 2002(b). Στην ίδια μελέτη η συγκέντρωση εξόδου ΕΕΛ στη Γερμανία ήταν 2510ng/lit. Η συγκέντρωση αυτή είναι πολύ υψηλή, αλλά εξαρτάται από τη φύση και τον τρόπο επεξεργασίας των λυμάτων της εγκατάστασης. Μελέτη στην Ελβετία έδειξε συγκέντρωση του DCF 625ng/lit [Buser et al., 1998]. Ακόμα μελέτες στο Ηνωμένο Βασίλειο έδειξαν συγκεντρώσεις του DCF 98ng/lit και 179ng/lit [Kasprzyk-Hordern et al., 2008] και 290ng/lit του [Roberts et al., 2006].

#### **2.2.1.6. Συγκεντρώσεις Diclofenac σε επιφανειακά και υπόγεια νερά**

Στα επιφανειακά νερά οι συγκεντρώσεις του DCF ποικίλουν ανάλογα με την περιοχή μελέτης. Σε διάφορες μελέτες παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις του DCF που κυμαίνονταν 15 – 304ng/lit [Stumpf et al., 1996] στη Γερμανία, 20 – 568ng/lit [Ashton et al., 2004] στο Ηνωμένο Βασίλειο, 28.3 – 392ng/lit [Ahrer et al., 2001] και Δ.Ε.–35ng/lit [Lindqvist et al., 2005] στην Αυστρία. Επιπλέον, διάφορες μελέτες παρουσιάζουν μέσες τιμές σε επιφανειακά νερά, όπως 46ng/lit [Sacher et al., 1998] στη Γερμανία και 26ng/lit [Metcalf et al., 2003] στον Καναδά.

Στα υπόγεια νερά εντοπίζονται συγκεντρώσεις του DCF, οι οποίες είναι πολύ χαμηλές [Montforts, 2004] [Heberer, 2002(b)].

Οι μελέτες του Buser, 1998 και Hebeter, 2002(b) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις του DCF στην είσοδο και στην έξοδο ΕΕΛ, όπου παρατηρείται μια μείωση της τάξης του 32% και 17% αντίστοιχα. Η μείωση αυτή κατά το μεγαλύτερο ποσοστό οφείλεται στην προσρόφηση του DCF από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ, όπου κάτι τέτοιο θα οδηγήσει το DCF πίσω στο περιβάλλον. Ένα μικρό ποσοστό της μείωσης της συγκέντρωσης του οφείλεται στην βιοαποικοδόμηση του από τις διεργασίες στην ΕΕΛ. Στην μελέτη Kaspryk-Hordern, 2009 πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε ποτάμια ανάντη και κατόντη ΕΕΛ, όπου διαπιστώνεται ξεκάθαρα ότι οι ΕΕΛ δεν μπορούν να απομακρύνουν το DCF με αποτέλεσμα να καταλήγει στον αποδέκτη σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

#### **2.2.1.7. Επίδραση χλωρίου.**

Διάφορα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί για να μελετηθεί η επίδραση της χλωρίωσης στην ουσία diclofenac. Αρχικά ένα πείραμα διήρκησε 24 ώρες και το διάλυμα ρυθμίστηκε σε ουδέτερο pH 7. Μετά το πέρας των 24 ωρών το DCF διασπάστηκε εντελώς. Επιπλέον, η μελέτη κατέληξε σε συμπεράσματα ότι το pH διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο καθώς μείωση του pH, με σταθερή συγκέντρωση χλωρίου επιφέρει σημαντική μείωση του χρόνου ημίσειας ζωής. Ακόμα, σταθερή τιμή pH με αύξηση της συγκέντρωσης χλωρίου δεν επιφέρει τόσο σημαντική μεταβολή του χρόνου ημίσειας ζωής [Quintana et al., 2010].

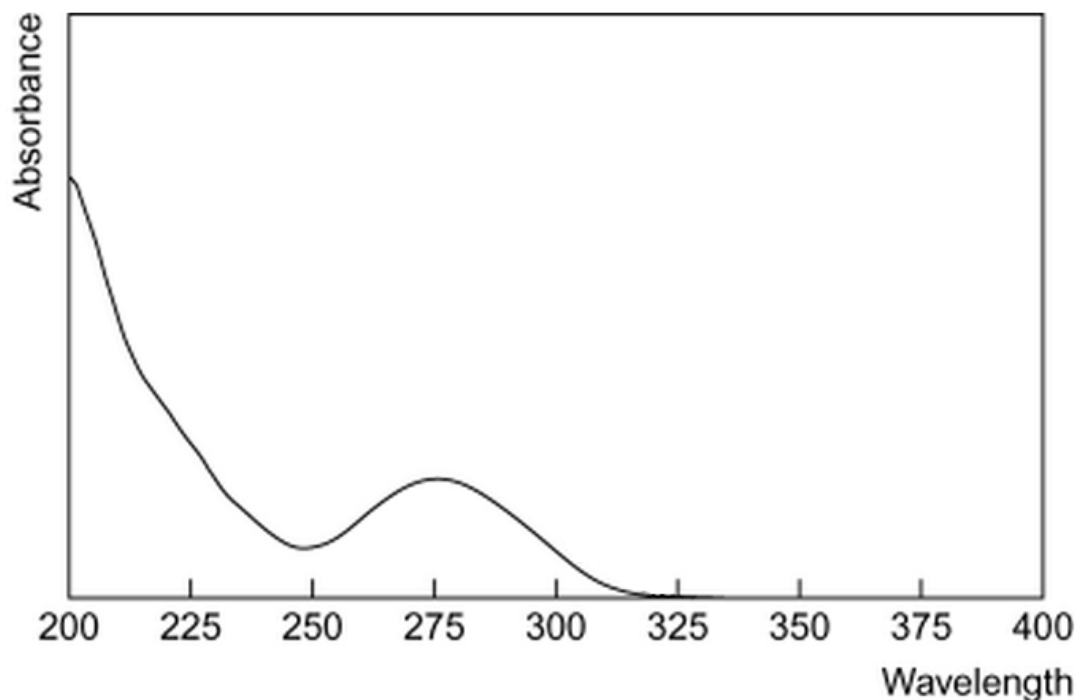
#### **2.2.1.8. Επίδραση όζοντος ή UV με συνδυασμένη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Σύμφωνα με πολλές έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, η διεργασία της οζόνωσης ως μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας επιφέρει ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης του DCF  $\geq 90\%$  [Sui et al., 2010], [Nakada et al., 2007], [Ternes et al., 2003] και μπορεί να φτάσει και σε πλήρη απομάκρυνση [Gebhardt et al., 2007].

Επιπλέον οι ερευνητές στη μελέτη Gebhardt et al., 2007 κατέληξαν ότι ο συνδυασμός της οζόνωσης και της υπεριώδους ακτινοβολίας, όπως και ο συνδυασμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της υπεριώδους ακτινοβολίας επιφέρει πλήρη απομάκρυνση του DCF.

#### **2.2.1.9. Φωτόλυση του Diclofenac.**

Η απορρόφηση του DCF παρουσιάζει ένα ελάχιστο στα 250nm και στη συνέχεια μηδενίζεται στα 325nm. Το φάσμα απορρόφησης του DCF φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 2.2). Η χαμηλής πίεσης λάμπα (LP) εκπέμπει μονοχρωματικό φάσμα στα 254nm. Καθώς το DCF παρουσιάζει ελάχιστο στα 250nm, η συγκεκριμένη ουσία δεν θα παρουσιάζει σημαντική φωτόλυση από την συγκεκριμένη λάμπα. Αντίθετα, η χρήση πολυχρωματικής λάμπας (MP) καθώς παρουσιάζει πολλές κορυφές σε διαφορετικά μήκη κύματος θα έχει και καλύτερα αποτελέσματα φωτόλυσης μεταξύ των 210nm–300nm.



**Εικόνα 2.2** Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Diclofenac [Moffat et al., 2011]

- **Μέσω ακτινοβολίας UV.**

Για την επίδραση της ακτινοβολίας UV στην βιοαποικοδόμηση του DCF έχουν αναφερθεί πολλές μελέτες στην διεθνή βιβλιογραφία με πολλά και διαφορετικά αποτελέσματα.

Αρχικά σε πιλοτική κλίμακα ΕΕΛ εφαρμόστηκε UV ακτινοβολία με ένταση  $250\text{kJ}/\text{cm}^2$ , με αποτέλεσμα 29% του DCF να απομακρυνθεί [Gagnon et al., 2008].

Στη μελέτη του Kim, 2009 χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με ακτινοβολία στα 254nm και με ένταση  $1.025\text{mW}/\text{cm}^2$ . Το pH του διαλύματος ήταν 6.5. Μετά από 30min ακτινοβολίας η συνολική δόση που δέχτηκε το διάλυμα ήταν  $923\text{mW}/\text{cm}^2$ . Η απομάκρυνση του DCF μετά από αυτή τη δόση ακτινοβολίας ήταν >90%.

Σε άλλη μια μελέτη [Giri et al., 2011] χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με ακτινοβολία στα 254nm. Η απομάκρυνση του DCF μετά από 30min ακτινοβολίας κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα, >95%.

Σε αντίθεση με τις δύο παραπάνω μελέτες, υπάρχουν και προηγούμενες μελέτες των [Canonica et al., 2008] και [Vonga et al., 2004] που έδειξαν φωτόλυση του DCF κατά 27% και 39% αντίστοιχα, σε παρόμοιες πειραματικές συνθήκες.

- **Μέσω ηλιακής ακτινοβολίας.**

Κατά την φωτοδιάσπαση του DCF σε χειμερινή περίοδο και σε γεωγραφικό πλάτος  $50^\circ$  Βόρεια, ο χρόνος ημιζωής του υπολογίστηκε σε 5 ημέρες. Επίσης, συγκέντρωση χουμικών οξέων 5 mg/l ενεργούν ως εσωτερικά φίλτρα κατά τη διάρκεια της φωτοδιάσπασης με αποτέλεσμα να επιβραδύνουν την απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας. Τέλος, παρουσία συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου 5-15 mg/l

έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του χρόνου ημιζωής του DCF [Andreozzi et al., 2003]. Επίσης, η μελέτη του ο Buser et al., 1998 πραγματοποίησε πειράματα για να προσδιορίσει τον χρόνο ημιζωής της ουσίας. Γυάλινα ποτήρια ζέσεως με πόσιμο νερό και με συγκέντρωση DCF = 1mg/lit, εκτέθηκαν στην ηλιακή ακτινοβολία για 0, 2 και 4 ώρες. Από τις κινητικές, προέκυψε ο ρυθμός απομάκρυνσης λόγω φωτόλυσης  $0.80h^{-1}$  και ο χρόνος ημιζωής της ουσίας  $t_{1/2}=0$  [Buser et al., 1998(a)].

## 2.2.2. Ναπροξένη - Naproxen (NPX)

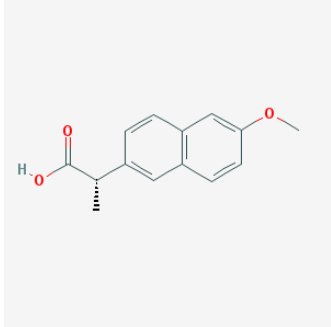
### 2.2.2.1. Περιγραφή

Το Naproxen (NPX) είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο παυσίπονο σε όλο τον κόσμο [Cory et al., 2011]. Είναι ένα μη στεροειδές, αντιφλεγμονώδες φάρμακο το οποίο εντοπίζεται στα φυσικά υδατικά οικοσυστήματα σε συγκεντρώσεις της τάξης του  $\mu\text{g/lit}$  [Miranda et al., 1993].

### 2.2.2.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.3) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του NPX.

**Πίνακας 2.3** Φυσικοχημικές ιδιότητες της Ναπροξένης (NPX)  
**Ναπροξένη-Naproxen(NPX)**

<b>Χημική δομή</b>	
<b>Είδος</b>	Φαρμακευτική ουσία
<b>Χρήση</b>	Αναλγητικό
<b>Χημικός τύπος</b>	$C_{14}H_{14}O_3$
<b>Μοριακό βάρος</b>	230.26
<b>Σημείο βρασμού</b>	403.8°C στα 760mmHg
<b>Σημείο τήξης</b>	155°C
<b>Τάση ατμών</b>	$1.89 \cdot 10^{-6}$ mmHg στους 25°C
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	15.9 mg/L στους 25°C
<b>Πυκνότητα</b>	1.197 g/cm <sup>3</sup>

<b>Log K<sub>ow</sub></b>	3.18
<b>pKa</b>	4.15

Όπως ήδη αναφέρθηκε το NPX ανήκει στην κατηγορία των αντιφλεγμονωδών φαρμάκων, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις τον χειμώνα από το καλοκαίρι, λόγω της υψηλότερης του κατανάλωσης αυτή την περίοδο [Gracia-Lor et al., 2012].

### 2.2.2.3. Τοξικότητα Naproxen

Στη μελέτη του Gros [Gros et al., 2010] προσδιορίστηκε η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας του NPX. Ως δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ο λόγος των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμούμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Για λόγους ασφαλείας, η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης είναι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης στην οποία εντοπίζεται η συγκεκριμένη ουσία. Η μετρούμενη τιμή της συγκέντρωσης προκύπτει είτε από βιβλιογραφικά δεδομένα, κυρίως για την επίδραση της ένωσης στους μικροοργανισμούς, είτε από τιμές συγκέντρωσης που μετρώνται στον εκάστοτε αποδέκτη.

Για τιμές του λόγου που προκύπτουν μικρότερες της μονάδας δε συμβάλει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας. Για τιμές του λόγου υψηλότερες της μονάδας είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή και ακόμα και τοξικές επιδράσεις της ουσίας στον αποδέκτη που εξετάζεται.

Συγκεκριμένα για το NPX η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας σε εξόδους ΕΕΑ υπολογίστηκε 0.01 και σε επιφανειακά νερά ο δείκτης μειώνεται στο 0.005 [Gros et al., 2010].

### 2.2.2.4. Τύχη Naproxen σε ΕΕΑ

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση του NPX είναι πολύ χαμηλή, υποδεικνύοντας μη σημαντική απορρόφηση του από τα σωματίδια που απομακρύνονται σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας. Το NPX έχει τιμή  $\log K_{ow}$  3.18 και pKa 4.2, τιμή η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από το pH που επικρατεί στην εγκατάσταση. Γι' αυτό το λόγο αναμένεται ο διαχωρισμός του στην υδατική φάση και η μη προσκόλληση σε σωματίδια [Behera et al., 2011].

Κατά την επεξεργασία στον βιολογικό αντιδραστήρα ο βαθμός απομάκρυνσης του NPX φτάνει στο 45% [Carballa et al., 2004]. Ιδιαίτερα στην αναερόβια δεξαμενή επιτυγχάνεται απομάκρυνση έως και 86% και στην ανοξική δεξαμενή 9% [Suarez et al., 2010].

Η μελέτη του Jelic, πραγματοποιήθηκε σε τρεις εγκαταστάσεις στην Ισπανία. Το NPX και στις τρεις εγκαταστάσεις παρουσίασε πολύ υψηλές απομακρύνσεις (>80%) και δεν προσροφήθηκε από την ιλύ [Jelic et al., 2011]. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές παρόμοιες αναφορές για την απομάκρυνση του NPX από την διαλυτή φάση. Κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, η μέση απομάκρυνση για το NPX κυμαίνεται

στο 93±10% [Behera et al., 2011]. Επίσης, ο βαθμός απομάκρυνσης του NPX είναι 82±20% χωρίς να εντοπίζεται συγκέντρωση του στην ιλύ [Sim et al., 2010].

#### **2.2.2.5. Συγκεντρώσεις Naproxen σε εξόδους ΕΕΛ**

Όπως το DCF, έτσι και το NPX παρουσιάζει σε αρκετές περιπτώσεις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στις εξόδους των ΕΕΛ, σε επίπεδο του μg/lit. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα της μελέτης Metcalfe στον Καναδά με μέση συγκέντρωση του NPX τα 9500ng/lit [Metcalfe et al., 2003]. Επίσης η μελέτη του Carballa έδειξε συγκεντρώσεις του NPX στην Ισπανία που κυμαίνονται μεταξύ 800 – 2600ng/lit [Carballa et al., 2004]. Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις που παρατηρούνται πολύ πιθανόν να οφείλονται στο ότι οι ΕΕΛ δέχονται βιομηχανικά λύματα, όπως φαίνεται και από τις υψηλές συγκεντρώσεις εισόδου του NPX που ήταν 41000ng/lit και 3780 – 5100ng/lit αντίστοιχα.

Άλλες μελέτες έδειξαν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις εξόδου από τις ΕΕΛ, όπως 370ng/lit και 170ng/lit στο Ηνωμένο Βασίλειο [Kasprzyk-Hordern et al., 2008], 80ng/lit στη Γερμανία [Hebeter, 2002(b)] και 35 – 74ng/lit [Cone, 2006].

#### **2.2.2.6. Συγκεντρώσεις Naproxen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά**

Στα επιφανειακά νερά οι συγκεντρώσεις του NPX είναι πολύ χαμηλές σύμφωνα με μελέτες στην Φινλανδία [Lindqvist et al., 2005], στην Ιταλία [Marchese et al., 2003] και στον Καναδά [Brun et al., 2006] όπου οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται Δ.Ε. – 45ng/lit, Δ.Ε. – 22ng/lit και 44ng/lit.

Στα υπόγεια νερά δεν υπάρχουν δεδομένα για συγκεντρώσεις του NPX.

#### **2.2.2.7. Επίδραση χλωρίου**

Διάφορα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί για να μελετηθεί η επίδραση της χλωρίωσης στην ουσία naproxen. Συγκεκριμένα, η μελέτη των Boyd et al., πραγματοποίησε πειράματα χλωρίωσης με σκοπό να προσδιοριστεί η απομάκρυνση του από την υδατική φάση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υπερκάθαρο νερό και σε pH6.3. Ο συνολικός χρόνος χλωρίωσης ήταν 7 ημέρες. Τα κύρια αποτελέσματα ήταν τα ακόλουθα. Αρχικά μετά από 6min είχαν εμφανιστεί τέσσερα νέα προϊόντα, τα προϊόντα αυτά διασπάρθηκαν και μετά το πέρας των 7 ημερών μόνο 2 προϊόντα είχαν παραμείνει. Μετά το πέρας του πειράματος η ουσία NPX μετασχηματίστηκε σε μια άλλη ουσία, χωρίς ωστόσο να έχει αδρανοποιηθεί [Boyd et al., 2005].

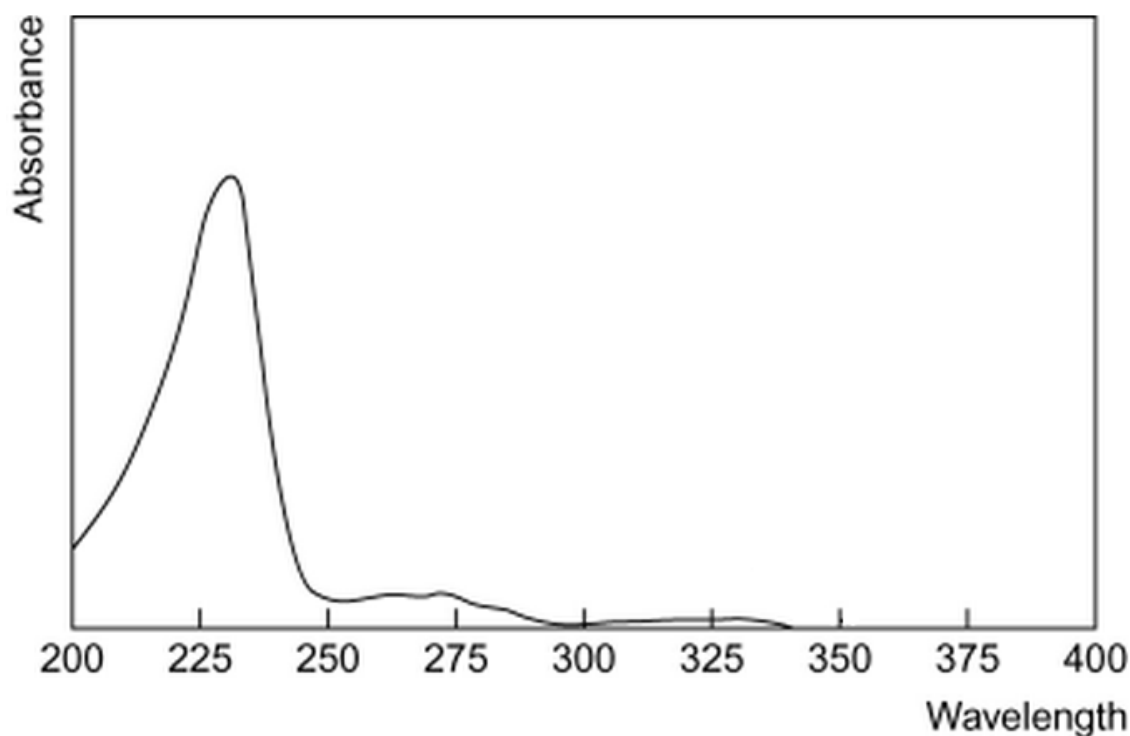
#### **2.2.2.8. Επίδραση οζόντος ή UV με συνδυασμένη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Σύμφωνα με πολλές έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, η διεργασία της οζόνωσης ως μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας επιφέρει ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης του NPX κατά 99.9% [Nakada et al., 2007], και 68-99% [Ziylan et al., 2011].

Επιπλέον, σε άλλη μελέτη του Rosal που πραγματοποιήθηκε το 2008, διαπιστώθηκε πως ο συνδυασμός της οζόνωσης και του υπεροξειδίου του υδρογόνου για 5 λεπτά, επιφέρει απομάκρυνση του NPX κατά 93% [Rosal et al., 2008].

### 2.2.2.9. Φωτόλυση του Naproxen

Η απορρόφηση του NPX παρουσιάζει ένα ελάχιστο στα 250nm και στη συνέχεια μηδενίζεται στα 325nm. Το φάσμα απορρόφησης του NPX φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 2.3). Η χαμηλής πίεσης λάμπα (LP) εκπέμπει μονοχρωματικό φάσμα στα 254nm. Καθώς το NPX παρουσιάζει ελάχιστο στα 250nm, η συγκεκριμένη ουσία δεν θα παρουσιάζει σημαντική φωτόλυση από την συγκεκριμένη λάμπα. Αντίθετα, η χρήση πολυχρωματικής λάμπας (MP) καθώς παρουσιάζει πολλές κορυφές σε διαφορετικά μήκη κύματος θα έχει και καλύτερα αποτελέσματα φωτόλυσης μεταξύ των 210nm–300nm.



Εικόνα 2.3 Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Naproxen [Moffat et al., 2011]

- **Μέσω ακτινοβολίας UV.**

Το NPX προσροφά την υπεριώδη ακτινοβολία μέχρι το φάσμα των 360nm και έχει παρατηρηθεί πως πραγματοποιείται άμεση φωτόλυση σε μερικές ώρες. Η φωτόλυση του NPX οδηγεί στον σχηματισμό μικρότερων και πιο υδροφοβικών μορίων, τα οποία έχουν αναφερθεί ότι παρουσιάζουν υψηλότερη τοξικότητα από την αρχική ουσία σε μια ποικιλία οργανισμών [Miranda et al., 1993].

Σε άλλη μια μελέτη [Giri et al., 2011] χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με ακτινοβολία στα 254nm. Η απομάκρυνση του NPX μετά από 30min ακτινοβολίας κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα, της τάξης του 60%.

Σε μία μελέτη [Kim H., et al., 2009] χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με ακτινοβολία στα 254nm και με ένταση  $1.025\text{mW}/\text{cm}^2$ . Το pH του διαλύματος ήταν 6.5 και μετά από 30min ακτινοβολίας η συνολική δόση που δέχτηκε το διάλυμα ήταν  $923\text{mW}/\text{cm}^2$ . Η απομάκρυνση του NPX μετά από αυτή τη δόση ακτινοβολίας ήταν  $\approx 20\%$ .



- **Μέσω ηλιακής ακτινοβολίας.**

Σύμφωνα με τη μελέτη ο Pal αναφέρει ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής του NPX υπολογίστηκε 42 λεπτά, κατά τη διάρκεια της απευθείας έκθεσης στον ήλιο σε διάλυμα με μεταλλικό νερό [Pal et al., 2010]. Σύμφωνα με την μελέτη του Dominguez του 2011, ο βαθμός απομάκρυνσης του NPX εξαρτάται από το pH που επικρατεί στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, η αύξηση του pH από το 5 στο 9, επιφέρει μείωση της απομάκρυνσης του NPX από 99% σε 84% [Dominguez et al., 2011].

### 2.2.3. Ιβουπροφαίνη - Ibuprofen (IBU)

#### 2.2.3.1. Περιγραφή

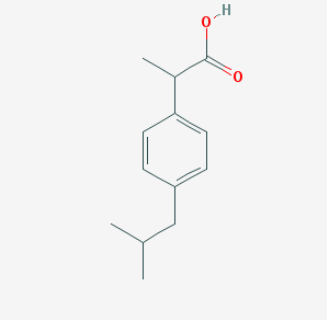
Το Ibuprofen (IBU), όπως και το NPX, είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο παυσίπονο σε όλο τον κόσμο [Cory et al., 2011]. Είναι ένα μη στεροειδές, αντιφλεγμονώδες φάρμακο το οποίο εντοπίζεται στα φυσικά υδατικά οικοσυστήματα σε συγκεντρώσεις της τάξης του μg/l [Miranda et al., 1993].

Το IBU δεν προσροφά άμεσα ακτινοβολία υψηλότερη των 285nm και έχει παρατηρηθεί πως δεν παρουσιάζει απομάκρυνση στην άμεση φωτόλυση, καθώς το φάσμα απορρόφησης του δεν καλύπτεται από το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Η φωτόλυση του IBU οδηγεί στον σχηματισμό μικρότερων και πιο υδροφοβικών μορίων, τα οποία έχουν αναφερθεί ότι παρουσιάζουν υψηλότερη τοξικότητα από το IBU σε μια ποικιλία οργανισμών [Miranda et al., 1993].

#### 2.2.3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.4) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του IBU.

**Πίνακας 2.4** Φυσικοχημικές ιδιότητες της Ιβουπροφαίνης (IBU)

Ιβουπροφαίνη-Ibuprofen (IBU)	
Χημική δομή	
Είδος	Φαρμακευτική ουσία
Χρήση	Παυσίπονο - Αντιφλεγμονώδη
Χημικός τύπος	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Μοριακό βάρος	206.28
Σημείο βρασμού	157°C στα 4mmHg

<b>Σημείο τήξης</b>	75 – 77°C
<b>Τάση ατμών</b>	4.74 10 <sup>-5</sup> mmHg στους 25°C
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	21mg/L στους 25°C
<b>Πυκνότητα</b>	1.03gr/cm <sup>3</sup>
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	3.97
<b>pKa</b>	4.91

### 2.2.3.3. Τοξικότητα Ibuprofen

Στην μελέτη του Gros et al., 2010 προσδιορίστηκε η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας του IBU. Ως δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ο λόγος των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμώμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Για λόγους ασφαλείας, η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης είναι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που εντοπίζεται η συγκεκριμένη ουσία. Η μετρούμενη τιμή της συγκέντρωσης προκύπτει είτε από βιβλιογραφικά δεδομένα, κυρίως για την επίδραση της ένωσης στους μικροοργανισμούς, είτε από τιμές συγκέντρωσης στον εκάστοτε αποδέκτη.

Για τιμές του λόγου που προκύπτουν μικρότερες της μονάδας δε συμβάλει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας. Για τιμές του λόγου υψηλότερες της μονάδας είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή και ακόμα και τοξικές επιδράσεις της ουσίας στον αποδέκτη που εξετάζεται.

Συγκεκριμένα για το IBU η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας σε εξόδους ΕΕΑ υπολογίστηκε 0.05 και σε επιφανειακά νερά ο δείκτης μειώνεται στο 0.01 [Gros et al., 2010].

Επιπλέον, έγινε μέτρηση χρόνιας τοξικότητας με κριτήριο την τιμή του NOEC (τη συγκέντρωση όπου δεν παρατηρείται επίπτωση) και η τιμή του υπολογίστηκε σε 3000μg/l σε περίοδο 48 ημερών [Halling–Sorensen et al., 1998]. Το ενδεχόμενο της τοξικότητας υπολογίστηκε με βάση τον τύπο:

$$EP = \frac{365days}{Cπεριβάλλον} (NOEC) = 1.2$$

### 2.2.3.4. Τύχη Ibuprofen σε ΕΕΑ

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση του IBU είναι πολύ χαμηλή, υποδεικνύοντας μη σημαντική απορρόφηση του από τα σωματίδια που απομακρύνονται σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας. Το IBU έχει τιμή logK<sub>ow</sub> 3.97 και pKa 4.9, τιμή η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από το pH που επικρατεί στην εγκατάσταση. Γι' αυτό το λόγο αναμένεται ο διαχωρισμός του στην υδατική φάση και η μη προσκόλληση του σε σωματίδια [Behera et al., 2011]. Ως προς αυτό συμβαδίζει και η μελέτη του Clara στην οποία αναφέρεται πολύ μικρή έως μηδενική προσρόφηση του IBU στην ιλύ [Clara et al., 2005].

Κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, η μέση απομάκρυνση για το IBU κυμαίνεται στο 98±2% [Behera et al., 2011]. Παρόμοια απομάκρυνση του IBU κατά την βιολογική επεξεργασία αναφέρεται και στη μελέτη [Clara et al., 2005] με συνολική απομάκρυνση 99%. Ιδιαίτερα στην αερόβια δεξαμενή έχει επιτευχθεί απομάκρυνση έως και 95% και στην ανοξική δεξαμενή έως και 37% [Suarez et al., 2010].

#### **2.2.3.5. Συγκεντρώσεις Ibuprofen σε εξόδους ΕΕΛ**

Οι συγκεντρώσεις του IBU μετά την επεξεργασία από τις ΕΕΛ είναι επιπέδου ng/l. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η απομάκρυνση του IBU στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων είναι πολύ υψηλές και κυμαίνονται κοντά στο 90%. Τέτοιες υψηλές απομακρύνσεις παρουσιάζουν οι μελέτες [Kasprzyk et al., 2008] στο Ηνωμένο Βασίλειο με συγκεντρώσεις εξόδου 263ng/l και 143ng/l, [Metcalf et al., 2003] στον Καναδά με συγκέντρωση εξόδου 410ng/l και [Hebeter, 2002(b)] στην Γερμανία με 100ng/l. Επιπλέον μια μελέτη στην Ισπανία του [Carballa et al., 2004] έδειξε συγκεντρώσεις εξόδου 970ng/l με συνολική απομάκρυνση στην ΕΕΛ 65%.

#### **2.2.3.6. Συγκεντρώσεις Ibuprofen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά**

Στα επιφανειακά νερά οι συγκεντρώσεις του IBU είναι πολύ χαμηλές. Σε πολλές μελέτες οι συγκεντρώσεις του IBU είναι χαμηλότερες από 150ng/l, όπως [Ternes, 1998] στην Γερμανία, [Weigel et al., 2004] στην Φινλανδία, και [Metcalf et al., 2003] στον Καναδά. Σε μια μελέτη [Ahner et al., 2001] στην Αυστρία εντοπίστηκαν οι συγκεντρώσεις του IBU να κυμαίνονται 28 – 392ng/l.

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στις Η.Π.Α. σε 84 δείγματα από επιφανειακά νερά εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις του IBU σε ένα ποσοστό 9.5%. Οι μέσες συγκεντρώσεις αυτών των δειγμάτων ήταν 200ng/l, με μέγιστη συγκέντρωση που εντοπίστηκε να είναι τα 1000ng/l [Kolin et al., 2002].

Όσον αφορά τα υπόγεια νερά, δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα. Σύμφωνα με μια μελέτη [Montforts, 2004], στη Γερμανία εντοπίστηκαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του IBU, με μέση συγκέντρωση τα 3ng/l.

#### **2.2.3.7. Επίδραση χλωρίου**

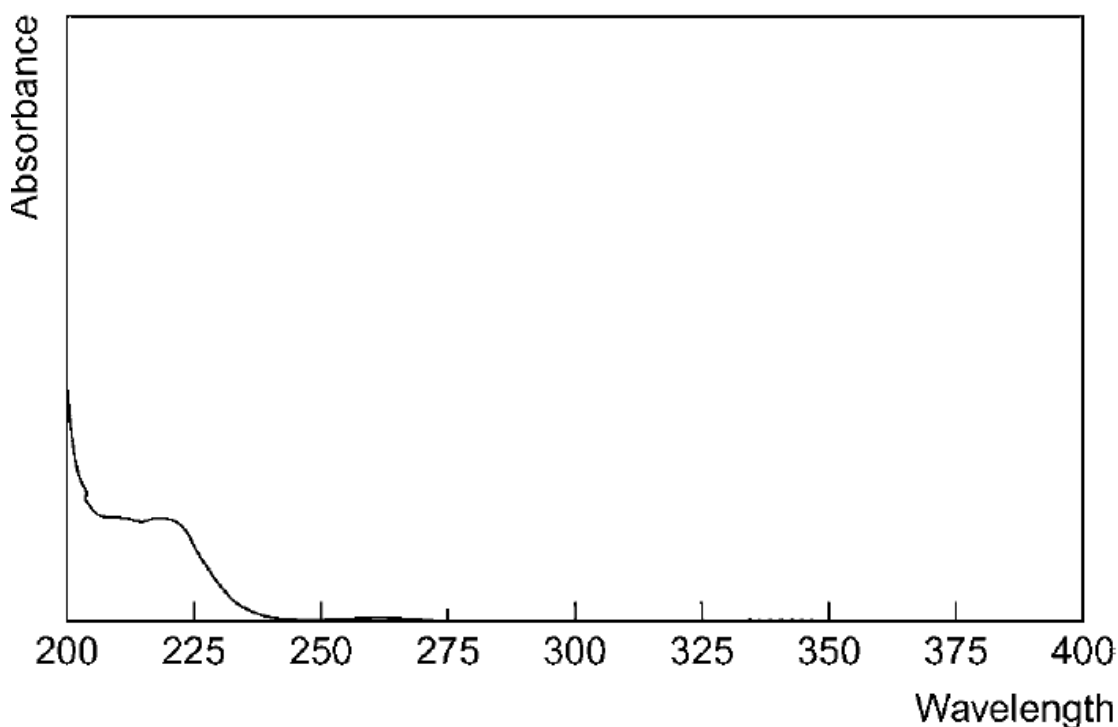
Σε εγκατάσταση επεξεργασίας πόσιμου νερού με δόση χλωρίου 3–3.8mg/l, δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση του IBU [Benotti et al., 2009]. Αντίστοιχα σε δείγματα πόσιμου νερού οι Gibs et al., 2007, ερεύνησαν την επίδραση του υπολειμματικού χλωρίου στο IBU ως προς το χρόνο επαφής. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του χρόνου χλωρίωσης η συγκέντρωση της υπολειμματικής μάζας του αυξήθηκε κατά 4%, χωρίς να έχουν διευκρινιστεί τα αίτια αυτού του γεγονότος [Gibs et al., 2007].

#### **2.2.3.8. Επίδραση όζοντος ή UV με συνδυασμένη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Σύμφωνα με τη μελέτη [Nakada et al., 2007] η διεργασία της οζόνωσης ως μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας επιφέρει ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης του NPX κατά 99.9%.

### 2.2.3.9. Φωτόλυση του Ibuprofen

Με βάση την εικόνα 2.4 η απορρόφηση του IBU παρουσιάζει μια αύξηση από τα 250nm έως τα 265nm, επομένως στα 254nm η απορρόφηση είναι σημαντική και αναμένονται καλά ποσοστά απομάκρυνσης με τη χρήση LP λαμπτήρα. Η χρήση πολυχρωματικής λάμπας, MP, λόγω των πολλών κορυφών που παρουσιάζει σε πολλά μήκη κύματος μεταξύ των 210nm, έως τα 300nm θα έχει και καλύτερα αποτελέσματα φωτόλυσης.



Εικόνα 2.4 Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Ibuprofen [Moffat et al., 2011]

- **Μέσω ακτινοβολίας UV**

Σε μελέτη [Giri et al., 2011] χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με ακτινοβολία στα 254nm. Η απομάκρυνση του IBU μετά από 30min ακτινοβολίας κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα, >95%.

Αντιθέτως, για δόση υπεριώδους ακτινοβολίας  $40\text{mJ}/\text{cm}^2$  ο βαθμός απομάκρυνσης του IBU ήταν <30% [Pal et al., 2010].

- **Μέσω ηλιακής ακτινοβολίας**

Σύμφωνα με τη μελέτη των Pal et al του 2010 ο χρόνος ημιζωής του IBU υπολογίστηκε στις 600 – 900hr για έκθεση στον ήλιο, ενώ κατά την βιολογική επεξεργασία υπολογίστηκε ο χρόνος ημίσειας ζωής στις 450 – 480hr. Επομένως, η αποικοδόμηση του IBU είναι μικρότερη σε περίπτωση έκθεσης στον ήλιο χωρίς βιολογική επεξεργασία [Pal et al., 2010]. Σε συμφωνία με τα παραπάνω είναι και η μελέτη Tixier et al., 2003, στην οποία αναφέρει για την εν λόγω ουσία, ότι η άμεση φωτόλυση είναι αμελητέα, καθώς το IBU δεν απορροφά ηλιακή ακτινοβολία [Tixier et al., 2003].

## 2.2.4. Κετοπροφαίνη - Ketoprofen (KTP)

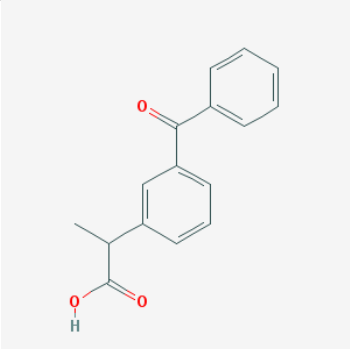
### 2.2.4.1. Περιγραφή

Το Ketoprofen (KTP) είναι ένα μη στεροειδές, αντιφλεγμονώδες φάρμακο. Το χημικό του όνομα είναι 2-(3-benzoylphenyl)-propionic acid. Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.5). Το Ketoprofen έχει λευκό χρώμα, είναι άοσμο, στερεό και βρίσκεται σε σκόνη [<http://www.rxlist.com/orudis-drug.htm>].

### 2.2.4.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.5) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του KTP.

**Πίνακας 2.5** Φυσικοχημικές ιδιότητες της Κετοπροφαίνης (KTP)  
**Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KTP)**

<b>Χημική δομή</b>	
<b>Είδος</b>	Φαρμακευτική ουσία
<b>Χρήση</b>	Μη στεροειδή, αντιφλεγμονώδη
<b>Χημικός τύπος</b>	$C_{16}H_{14}O_3$
<b>Μοριακό βάρος</b>	254.28
<b>Σημείο τήξης</b>	93 – 96°C
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	51 mg/L στους 22°C
<b>Log Kow</b>	3.00
<b>pKa</b>	4.45

### 2.2.4.3. Τοξικότητα

Στην μελέτη του Gros et al., 2010 προσδιορίστηκε η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας του IBU. Ως δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ο λόγος των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμώμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Για λόγους ασφαλείας, η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης είναι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που εντοπίζεται η

συγκεκριμένη ουσία. Η μετρούμενη τιμή της συγκέντρωσης προκύπτει είτε από βιβλιογραφικά δεδομένα, κυρίως για την επίδραση της ένωσης στους μικροοργανισμούς, είτε από τιμές συγκέντρωσης στον εκάστοτε αποδέκτη.

Για τιμές του λόγου που προκύπτουν μικρότερες της μονάδας δε συμβάλει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας. Για τιμές του λόγου υψηλότερες της μονάδας είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή και ακόμα και τοξικές επιδράσεις της ουσίας στον αποδέκτη που εξετάζεται.

Συγκεκριμένα για το KTP η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας σε εξόδους ΕΕΛ υπολογίστηκε 0.015 και σε επιφανειακά νερά ο δείκτης μειώνεται στο 0.01 [Gros et al., 2010].

#### **2.2.4.4. Τύχη Ketoprofen σε ΕΕΛ**

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση του KTP είναι πολύ χαμηλή, υποδεικνύοντας μη σημαντική απορρόφηση του από τα σωματίδια που απομακρύνονται σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας. Το KTP έχει τιμή  $\log K_{ow}$  3.12 και  $pK_a$  4.5, τιμή η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από το pH που επικρατεί στην εγκατάσταση. Γι' αυτό το λόγο αναμένεται ο διαχωρισμός του στην υδατική φάση και η μη προσκόλληση του σε σωματίδια [Behera et al., 2011]. Ιδιαίτερα κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση του KTP βρέθηκε πως κυμαίνεται μεταξύ 3–12% [Ziylan et al., 2011].

Η μελέτη [Jelic et al., 2011] πραγματοποιήθηκε σε τρεις εγκαταστάσεις στην Ισπανία. Το KTP και στις τρεις εγκαταστάσεις παρουσίασε πολύ υψηλές απομακρύνσεις (>80%) και δεν προσροφήθηκε από την ιλύ. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές παρόμοιες αναφορές για την απομάκρυνση του KTP από την διαλυτή φάση. Παρόμοια απομάκρυνση  $87 \pm 18\%$  του KTP κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία έδειξε και η μελέτη [Behera et al., 2011]. Ωστόσο, υπάρχουν και μελέτες που αναφέρουν αρκετά χαμηλά αποτελέσματα απομακρύνσεων αναφέρουν οι [Sirpa et al., 2010] 44–47% και [Radjenovic et al., 2009] 54.6%.

#### **2.2.4.5. Συγκεντρώσεις Ketoprofen σε εξόδους ΕΕΛ**

Οι συγκεντρώσεις του KTP στην έξοδο των ΕΕΛ ποικίλουν. Σύμφωνα με την μελέτη [Metcalf et al., 2003] στον Καναδά δεν εντοπίστηκε συγκέντρωση του KTP στην έξοδο της ΕΕΛ, παρότι η συγκέντρωση εισόδου ήταν 5700ng/l. Στην μελέτη [Roberts et al., 2006] στο Ηνωμένο Βασίλειο, η συγκέντρωση εξόδου του KTP βρέθηκε ίση με 3000ng/l, ενώ η συγκέντρωση εισόδου ίση με 28000ng/l, συνεπώς πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση της τάξης του 90%. Αντίθετα, η μελέτη [Hebeter, 2002(b)] στη Γερμανία έδειξε συγκέντρωση εξόδου ίση με 230ng/l και συγκέντρωση εισόδου ίση με 300ng/l, γεγονός που υποδεικνύει μια απομάκρυνση πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τις δύο παραπάνω μελέτες, της τάξης του 23%. Επιπλέον η μελέτη [Kasprzyk-Hordern et al., 2008] στο Ηνωμένο Βασίλειο έδειξε συγκεντρώσεις εξόδου 18ng/l και 16ng/l, με απομάκρυνση της τάξης του 42% και 85% αντίστοιχα.

#### **2.2.4.6. Συγκεντρώσεις Ketoprofen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά**

Στα επιφανειακά και υπόγεια νερά η διεθνή βιβλιογραφία για το KTP είναι περιορισμένη. Η μελέτη του [Brun et al., 2006] στον Καναδά έδειξε μια μέση συγκέντρωση του KTP σε επιφανειακά νερά ίση με 15ng/l.

Η μελέτη [Kasprzyk-Hordern et al., 2008] στο Ηνωμένο Βασίλειο πραγματοποίησε δειγματοληψίες σε δύο ποτάμια ανάντη και κατάντη ΕΕΛ. Ανάντη των ΕΕΛ οι συγκεντρώσεις του KTP βρέθηκαν ίσες με 1ng/l, ενώ κατάντη των ΕΕΛ οι συγκεντρώσεις του KTP αυξήθηκαν σε 2ng/l και 4ng/l αντίστοιχα.

#### **2.2.4.7. Επίδραση γλωρίου**

Διάφορα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί για να μελετηθεί η επίδραση της γλωρίωσης στην ουσία ketoprofen. Συγκεκριμένα οι Pinkston et al., πραγματοποίησαν πείραμα σε σταθερή θερμοκρασία και σε διάφορες τιμές pH μεταξύ 5–10. Κατέληξαν ότι σε διάστημα 5 ημερών το KTP παρουσίασε αμελητέα απομάκρυνση, ανεξαρτήτως της τιμής του pH του διαλύματος [Pinkston et al., 2004].

#### **2.2.4.8. Επίδραση οζόντος (O3) ή UV με συνδυασμένη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H2O2**

Σύμφωνα με τη μελέτη [Nakada et al., 2007] η διεργασία της οζόνωσης ως μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας επιφέρει ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης του KTP μεταξύ 69–94%. Επιπλέον, επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), οδήγησε σε ποσοστό απομάκρυνσης του KTP κατά 69% σε 5 λεπτά δράσης [Rosal et al., 2008].

#### **2.2.4.9. Φωτόλυση του Ketoprofen**

Με βάση την εικόνα 2.5 η απορρόφηση του KTP παρουσιάζει μέγιστο στα 254nm, επομένως και η απορρόφηση αναμένεται να είναι υψηλή. Η LP λάμπα με μονοχρωματικό φάσμα εκπομπής στα 254nm αναμένεται ότι θα παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα απορρόφησης. Η χρήση πολυχρωματικής λάμπας, MP, λόγω των πολλών κορυφών που παρουσιάζει σε διαφορετικά μήκη κύματος θα έχει καλύτερα αποτελέσματα φωτόλυσης. \

- **Μέσω ακτινοβολίας UV.**

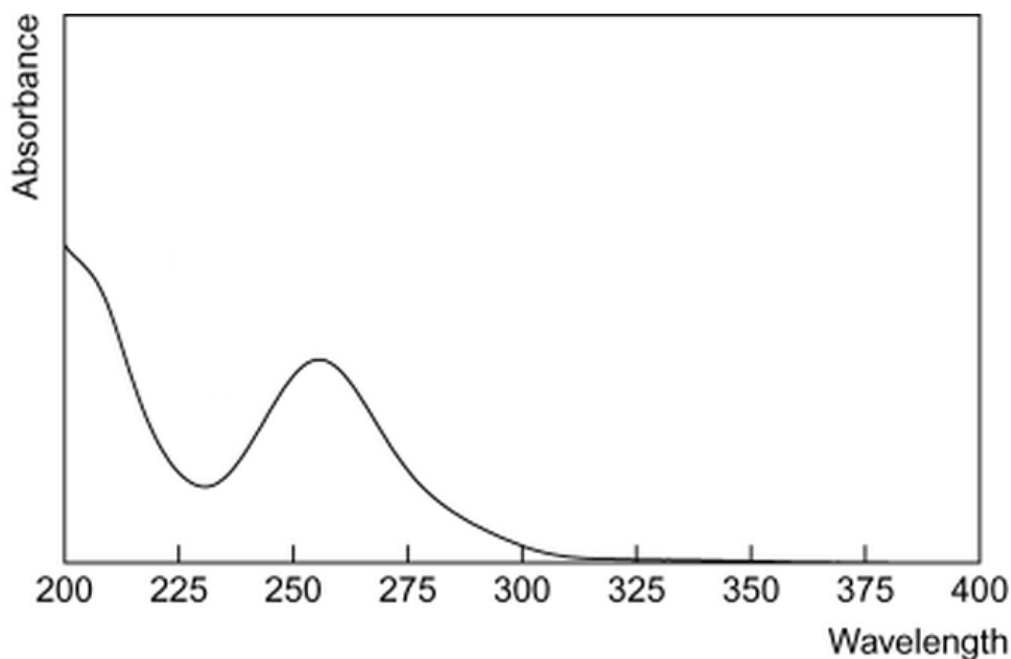
Το KTP μετασχηματίζεται κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία μέσω άμεσης φωτόλυσης. Ο χρόνος ημιζωής του έχει υπολογιστεί σε  $t_{1/2}=2.4$  min [Matamoros et al., 2009].

Σε άλλη μια μελέτη [Giri et al., 2011] χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με ακτινοβολία στα 254nm. Η απομάκρυνση του KTP μετά από 30min ακτινοβολίας κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα, >95%.

- **Μέσω ηλιακής ακτινοβολίας.**

Το KTP μετασχηματίζεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία μέσω άμεσης φωτόλυσης, έχει υπολογιστεί ο χρόνος ημιζωής του σε  $t_{1/2}=0.54$ min [Matamoros et al., 2009]. Σύμφωνα με την μελέτη του Dominguez του 2011, ο βαθμός απομάκρυνσης του KTP εξαρτάται από το pH που επικρατεί στο

διάλυμα. Συγκεκριμένα η αύξηση του pH από το 5 στο 9, επιφέρει μείωση της απομάκρυνσης του KTP από το 99% στο 84% [Dominquez et al., 2011].



**Εικόνα 2.5** Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Ketoprofen [Moffat et al., 2011]

### 2.3. Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs)

Οι μέθοδοι της αναλυτικής χημείας με το πέρασμα των χρόνων έχουν βελτιωθεί και μπορεί πλέον να ανιχνεύονται ρυπαντές ακόμα και σε συγκεντρώσεις επιπέδου ng/l. Αυτή η εξέλιξη οδήγησε στην αντίληψη ότι ρυπαντές που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες βρίσκονται τόσο στα επιφανειακά νερά όσο και στο πόσιμο νερό.

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs), οι οποίοι είναι χημικές ουσίες που μπορούν να δημιουργήσουν δυσμενείς επιπτώσεις στους ανθρώπους και στην πανίδα [Rosenfeldt et al., 2004].

Κύριες πηγές των EDCs είναι τα νοικοκυριά, τα ινστιτούτα, οι βιομηχανίες, ακόμη και η βροχή, καθώς συλλέγει ρυπαντές από τον αέρα και από το έδαφος πριν καταλήξει στα επιφανειακά νερά.

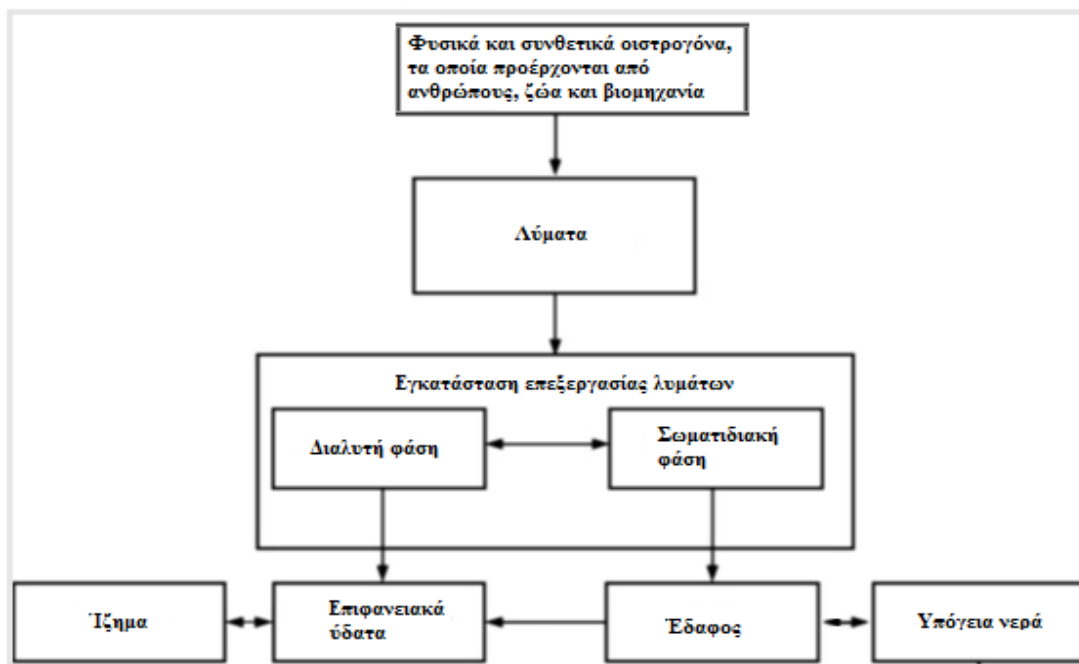
Οι τυπικές ΕΕΛ έχουν κατασκευαστεί για να απομακρύνουν το οργανικό φορτίο, το άζωτο και το φώσφορο, όμως έχει παρατηρηθεί συγχρόνως και μια μερική απομάκρυνση των EDCs. Παρά το γεγονός ότι η μετατροπή και/ή η αποικοδόμηση είναι δύο διαδικασίες που μπορούν να μειώσουν τις συγκεντρώσεις ορισμένων EDCs από τα λύματα σε ικανοποιητικά επίπεδα, υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα ως προς τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των EDCs. Για παράδειγμα, οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των EDCs κατά την δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνουν την απορρόφηση από τις κροκίδες και την απομάκρυνση μέσω της περίσσειας ιλύος, τη βιολογική ή χημική αποικοδόμηση, τη μετατροπή και την εξαέρωση μέσω της δεξαμενής αερισμού.



Η τύχη των EDCs στις ΕΕΛ καθορίζεται από την απορρόφηση από στερεά και αιωρούμενα στερεά, τη χημική και βιολογική αποικοδόμηση και την εξαέρωση. Τα EDCs τείνουν να συσσωρεύονται στην ιλύ λόγω της μη πολικότητας τους και κυρίως λόγω της υδροφοβικής τους φύσης που ευνοεί την προσρόφηση τους στα αιωρούμενα στερεά και στην οργανική ύλη. Η διάθεση της ιλύος, η οποία περιέχει τοξικά συστατικά, είναι ένας μηχανισμός μέσω του οποίου τα EDCs εισέρχονται στο περιβάλλον. Άλλοι μηχανισμοί εισόδου των EDCs στο περιβάλλον είναι οι απορρίψεις κατά την παρασκευή τους, μέσω των στραγγιδίων από ΧΥΤΑ, οι απορρίψεις από τις ΕΕΛ, τα βιομηχανικά λύματα και οι αέριοι ρύποι. Τεχνικές μηχανικής απομάκρυνσης, όπως είναι η καθίζηση, έχουν ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των EDCs από την διαλυτή φάση στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ. Εκτός από τις παραμέτρους λειτουργίας και βιοαποικοδόμησης κατά την επεξεργασία, οι φυσικό-χημικές ιδιότητες διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην τύχη των EDCs στην ιλύ. Επιπλέον, η ιλύς περιέχει λίπη, ορυκτά έλαια, λιπαρά και άλλα συστατικά και είναι πιθανό τα EDCs να απορροφώνται από τα μη πολικά λίπη και λιπαρά. Ανθεκτικά στελέχη των EDCs παραμένουν στα επιφανειακά νερά μέχρι και μήνες μετά την απόρριψή τους. Αυτός είναι αρκετός χρόνος για να ταξιδέψουν σημαντικές αποστάσεις και να καταλήξουν σε εγκαταστάσεις πόσιμου νερού. Τα EDCs είναι ενεργά ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας πόσιμου νερού δεν είναι σχεδιασμένα για να τα απομακρύνουν. Ως εκ τούτου αυτά τα χημικά μπορούν να περάσουν από την εγκατάσταση επεξεργασίας πόσιμου νερού και να καταλήξουν στους καταναλωτές του πόσιμου νερού. Επιπλέον, μελέτες για το Bisphenol A [Hu et al., 2002(a)] και το Nonylphenol [Hu et al., 2002(b)] υπέδειξαν κατά την χλωρίωση, η οποία είναι ο κύριος μηχανισμός απολύμανσης του νερού και χρησιμοποιείται από τη συντριπτική πλειονότητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας πόσιμου νερού, μπορεί το χλώριο να αντιδρά με τα EDCs και να δημιουργεί προϊόντα τα οποία εμφανίζουν υψηλότερη οιστρογονική δραστηριότητα σε σύγκριση με τα αρχικά.

Έχει αναφερθεί πως οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων μειώνουν τις συγκεντρώσεις των EDCs, αλλά όπως επισημάνθηκε και παραπάνω, τα EDCs είναι ενεργά ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, επομένως θα πρέπει να τελειοποιηθούν οι τεχνικές επεξεργασίας των λυμάτων, έτσι ώστε να μην καταλήγουν τα EDCs στο περιβάλλον και εν συνεχεία στο πόσιμο νερό [Rosenfeldt et al., 2004].

Η εικόνα (Εικόνα 2.6) που ακολουθεί παρουσιάζει τις κύριες πηγές καθώς και τα μονοπάτια που ακολουθούν τα κλάσματα των EDCs που καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον.



Εικόνα 2.6 Πηγές των ενδοκρινικών διαταρακτών προς το περιβάλλον [Liu et al., 2009]

### 2.3.1. Τρικλοζάνη - Triclosan (TCS)

#### 2.3.1.1. Περιγραφή

Το Triclosan (TCS) είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος αντιμικροβιακός, αντιβακτηριδιακός και συντηρητικός παράγοντας ο οποίος βρίσκεται σε πολλά προϊόντα προσωπικής υγιεινής. Το χημικό του όνομα είναι 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) phenol. Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.6). Έχει λευκό χρώμα, είναι στερεό σε μορφή σκόνης και έχει αρωματική οσμή [Wells, 2011]. Λόγω των πολλών χρήσεων του εντοπίζεται σε πολλές ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά [Kasprzyk-Hordern et al., 2008], [Bester, 2003], [Singer et al., 2002] και [Kolpin et al., 2004].

#### 2.3.1.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.6) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του TCS.

Πίνακας 2.6 Φυσικοχημικές ιδιότητες της Τρικλοζάνης (TCS)  
Τρικλοζανή-Triclosan (TCS)

Πίνακας 2.6 Φυσικοχημικές ιδιότητες της Τρικλοζάνης (TCS) Τρικλοζανή-Triclosan (TCS)	
Χημική δομή	

<b>Είδος</b>	Ενδοκρινικός διαταράκτης
<b>Χρήση</b>	Αντιμικροβιακό - αντιβακτηριδιακό
<b>Χημικός τύπος</b>	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
<b>Μοριακό βάρος</b>	289.54
<b>Σημείο βρασμού</b>	280 – 290°C
<b>Σημείο τήξης</b>	54 – 57.3°C
<b>Τάση ατμών</b>	$4.6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg στους 20°C
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	10 mg/L στους 20°C
<b>Πυκνότητα</b>	$1.55 \cdot 10^3$ kg/m <sup>3</sup> στους 22°C
<b>Log Kow</b>	4.76
<b>pKa</b>	7.9

### 2.3.1.3. Τοξικότητα Triclosan

Το TCS παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα και απομακρύνεται μερικώς με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας στις ΕΕΛ. (Singer et al., 2002). Ωστόσο, η χημική δομή του TCS, η οποία μοιάζει πολύ με κάποιες διοξίνες που παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα και ανθεκτικότητα, καθώς και η πιθανότητα να μετατραπεί σε αυτές τις ουσίες, έχουν προξενήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας [Sanchez-Prado et al., 2006].

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις το TCS δεν είναι ιδιαίτερα τοξικό, όμως έχει την ικανότητα να μετασχηματίζεται σε άλλες πιο τοξικές ενώσεις (Chau W.C., et al., 2008). Η τοξική δράση της TCS εντοπίζεται κυρίως στους υδρόβιους οργανισμούς και στα άλγη [Heidler et al., 2007]. Σύμφωνα με τη μελέτη Stasinakis et al., 2006, το TCS σε συγκέντρωση 500μg/lt αναστέλλει τη δράση των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, ενώ δεν είχε επίδραση στους ετερότροφους μικροοργανισμούς [Stasinakis et al., 2008].

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μέτρηση τοξικότητας με κριτήριο την τιμή του λόγου MEC προς PNEC, όπου MEC είναι οι μετρούμενες τιμές των συγκεντρώσεων της ουσίας και PNEC είναι η μέγιστη συγκέντρωση της ουσίας για την οποία δεν έχει παρατηρηθεί κάποια επίπτωση. Για τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας τίθεται θέμα επικινδυνότητας της ουσίας στον αποδέκτη.

Συγκεκριμένα για το TCS ο λόγος στην έξοδο ΕΕΛ υπολογίστηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα, μεταξύ 23–138 [Stasinakis et al., 2008].

Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι η TCS αντιδρά με το χλώριο που περιέχεται στο νερό της βρύσης και σχηματίζει χλωροφόρμιο σε αέρια μορφή, το οποίο θεωρείται πιθανή καρκινογόνος ουσία. Άλλες ενώσεις που σχηματίζονται από αυτή την αντίδραση όταν

υπάρχει έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία μετατρέπονται σε διοξίνες. Οι διοξίνες είναι εξαιρετικά τοξικές και χημικά πολύ σταθερές, με αποτέλεσμα να αποβάλλονται από το σώμα πολύ αργά και κατά συνέπεια είναι δυνατό να συσσωρευτούν σε επικίνδυνα επίπεδα [<http://wikipedia.qwika.com/en2el/Triclosan>].

#### **2.3.1.4. Τύχη Triclosan στις ΕΕΛ**

Σύμφωνα με τη μελέτη [Pothitou et al., 2008] στην είσοδο της εγκατάστασης το 94% της συγκέντρωσης του Triclosan βρίσκεται σε σωματιδιακή φάση και μόνο το 6% σε διαλυτή. Σύμφωνα με την ίδια μελέτη, φαίνεται πως κατά την επεξεργασία το κλάσμα της διαλυτής φάσης συνεχώς αυξανόταν και στην έξοδο της εγκατάστασης μόνο το 1% παρέμεινε σε σωματιδιακή φάση ενώ το υπόλοιπο 99% ήταν σε διαλυτή φάση.

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση του TCS είναι πολύ χαμηλή, υποδεικνύοντας μη σημαντική απορρόφηση του από τα σωματίδια που απομακρύνονται σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας. Το TCS έχει τιμή  $\log K_{ow}$  4.76 και  $pK_a$  7.8, τιμή η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από το pH που επικρατεί στην εγκατάσταση. Γι' αυτό το λόγο αναμένεται να διαχωριστεί στην υδατική φάση και να μην προσκολληθεί στα σωματίδια [Behera et al., 2011].

Η απομάκρυνση του TCS κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία κυμάνθηκε στο 75±21%. Στη μελέτη [Singer et al., 2002] αναφέρθηκε μείωση του TCS υψηλότερη του 90%, όπου το 79% αποικοδομήθηκε βιολογικά. Το TCS είναι βιοαποικοδομήσιμο, λόγω του σχεικά υψηλού συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού και προσροφάται στην ιλύ [Behera et al., 2011].

Η μελέτη της Pothitou η οποία πραγματοποιήθηκε σε ΕΕΛ με σύστημα ενεργού ιλύος έδειξε ότι το 96% της αρχικής συγκέντρωσης του TCS βιοαποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς, το 2% καταλήγει στον αποδέκτη και το υπόλοιπο 2% προσροφάται στην ιλύ [Pothitou et al., 2008].

Σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας των Stasinakis et al., 2008:

- το 46% τη συνολικής συγκέντρωσης εισόδου βιοαποικοδομείται,
- το 45 προσροφάται στην ιλύ και
- το 9% απομακρύνεται από την εκροή των ΕΕΛ.

#### **2.3.1.5. Συγκεντρώσεις Triclosan σε εξόδους ΕΕΛ**

Η μελέτη [Kasprzyk-Hordern et al., 2008] στο Ηνωμένο Βασίλειο έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις του TCS στην έξοδο δύο ΕΕΛ ήταν 13ng/l και 57ng/l. Οι συγκεντρώσεις TCS εισόδου στις δύο εγκαταστάσεις ήταν 87ng/l και 228ng/l, που συνεπάγεται απομακρύνσεις της τάξης του 71% και 75% αντίστοιχα.

Η μελέτη [Bester, 2003] στη Γερμανία έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις εισόδου του TCS στην ΕΕΛ κυμαίνονται μεταξύ 1100 – 1300ng/l, με απομάκρυνση της τάξης του 90%. Ωστόσο, το 30% αυτού καταλήγει στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ.

#### **2.3.1.6. Συγκεντρώσεις Triclosan σε επιφανειακά και υπόγεια νερά**

Όπως και με το KTP, η διεθνής βιβλιογραφία δεν προσφέρει πολλά δεδομένα. Η μελέτη [Kasprzyk-Hordern et al., 2008] στο Ηνωμένο Βασίλειο πραγματοποίησε δειγματοληψίες σε δύο ποτάμια ανάντι και κατάντι ΕΕΛ. Ανάντι των ΕΕΛ οι

συγκεντρώσεις του KTP ήταν 5ng/lit, κατάντι των ΕΕΛ οι συγκεντρώσεις του KTP αυξήθηκαν σε 6ng/lit και 13ng/lit αντίστοιχα.

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Ελβετία [Singer et al., 2002] οι συγκεντρώσεις του TCS στα επιφανειακά νερά δεν ξεπερνούν την συγκέντρωση των 50ng/lit.

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, για συνολικό αριθμό 30 δειγμάτων από επιφανειακά νερά, βρέθηκαν συγκεντρώσεις TCS στο 10% των δειγμάτων, με μέγιστη μετρούμενη συγκέντρωση τα 140ng/lit [Korpin et al., 2004]. Επιπλέον, σε άλλη έρευνα στις Η.Π.Α. σε 85 δείγματα από επιφανειακά νερά εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις του TCS σε ένα ποσοστό 58% των δειγμάτων. Οι μέσες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν τα 140ng/lit, με μέγιστη συγκέντρωση που εντοπίστηκε να είναι τα 2300ng/lit [Korpin et al., 2002].

### **2.3.1.7. Επίδραση χλωρίου**

Η ουσία triclosan αντιδρά άμεσα με το ελεύθερο χλώριο δίνοντας κινητική δεύτερης τάξης. Η κινητική επηρεάζεται άμεσα από το pH, ο ρυθμός αντίδρασης αυξήθηκε με την αύξηση του pH του διαλύματος από τιμές 3.5 έως 6.5 και μειώθηκε με την αύξηση της τιμής του pH πάνω από 8. Η μη παρουσία TCS είχε ως αποτέλεσμα αμελητέες απώλειες του ελεύθερου χλωρίου. Επίσης, σε απουσία ελεύθερου χλωρίου η συγκέντρωση της TCS παρέμεινε σταθερή. Τέλος, κατά την παρουσία ελεύθερου χλωρίου σχηματίστηκε χλωροφόρμιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το χλωροφόρμιο παράγεται πιο εύκολα σε ουδέτερες τιμές pH μεταξύ 5–9 και πολύ δυσκολότερα σε όξινες ή βασικές συνθήκες [Rule et al., 2005].

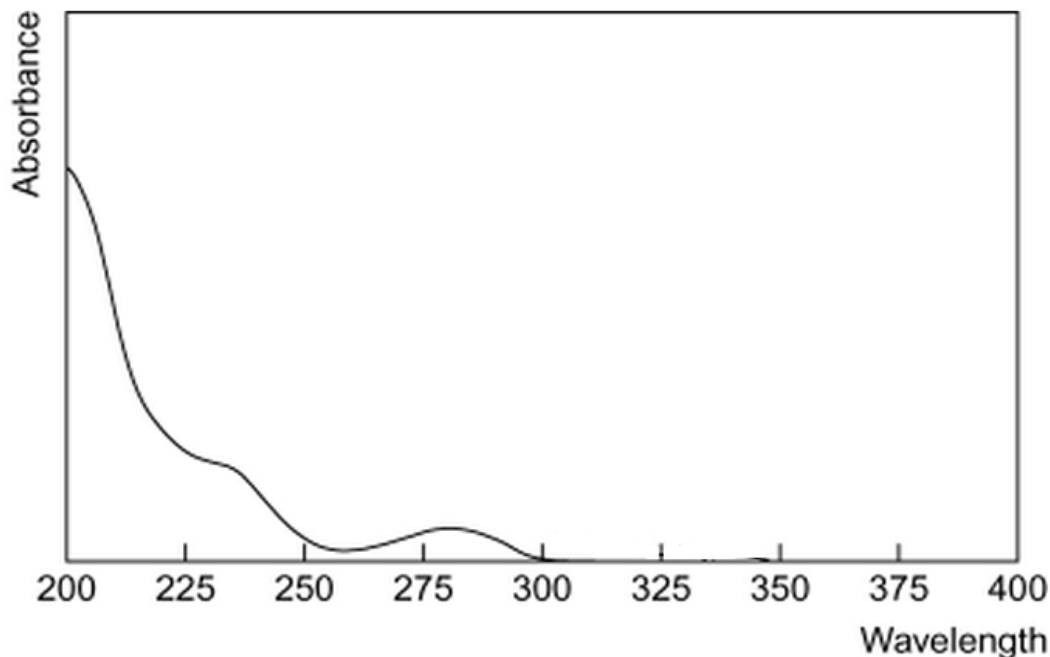
### **2.3.1.8. Επίδραση όζοντος ή UV με συνδυασμένη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Σύμφωνα με τη μελέτη [Nakada et al., 2007] η διεργασία της οζόνωσης ως μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας επιφέρει ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης του TCS 99%. Επιπλέον, επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), οδήγησε σε ποσοστό απομάκρυνσης του KTP κατά 69% σε 5 λεπτά δράσης [Rosal et al., 2008].

Στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε με χρήση LP λάμπας σε υπερκάθαρο νερό, με δόση 40mJ/cm<sup>2</sup> και 100mg/lit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αναφέρθηκε συνολική απομάκρυνση TCS 65%. Αντίστοιχα στην περίπτωση που το TCS βρισκόταν σε διάλυμα με άλλες ενώσεις η συνολική απομάκρυνση έφτασε στο 50%. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε λάμπα MP η απομάκρυνση στις δύο περιπτώσεις ήταν 55% και 57% αντίστοιχα [Crosina et al., 2006].

### **2.3.1.9. Φωτόλυση του Triclosan**

Το συμπέρασμα διάφορων μελετών [Singer et al., 2002] και [Latch et al., 2005] είναι ότι ο κύριος τρόπος εξάλειψης του TCS από το υδάτινο περιβάλλον είναι μέσω της φώτο-αποικοδόμησης.



**Εικόνα 2.7** Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Triclosan [Moffat et al., 2011]

Με βάση την εικόνα 2.7 η απορρόφηση του TCS παρουσιάζει ένα ελάχιστο στα 254nm, επομένως και η απορρόφηση αναμένεται να είναι πολύ χαμηλή. Η LP λάμπα με μονοχρωματικό φάσμα εκπομπής στα 254nm δεν αναμένεται ότι θα παρουσιάσει ικανοποιητικά αποτελέσματα απορρόφησης. Η χρήση πολυχρωματικής λάμπας, MP, λόγω των πολλών κορυφών που παρουσιάζει σε πολλά μήκη κύματος μεταξύ των 210nm και των 300nm θα έχει καλύτερα αποτελέσματα φωτόλυσης.

- **Μέσω ακτινοβολίας UV**

Γενικά, όσον αφορά την συμπεριφορά του Triclosan ως προς την φωτοαποικοδόμηση, η ουσία αυτή αποικοδομείται εύκολα από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) [Sanchez-Prado et al., 2006].

Στη μελέτη [Giri et al., 2011] χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με ακτινοβολία στα 254nm. Η απομάκρυνση του TCS μετά από 30min ακτινοβολίας κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα, >95%.

Επιπλέον στη μελέτη [Crosina et al., 2006] με χρήση LP λάμπας, με αρχική συγκέντρωση στα 250μg/l και δόση 1000mJ/cm<sup>2</sup> σε υπερκάθαρο νερό αναφέρεται συνολική απομάκρυνση του TCS κατά 98%.

Αντίθετα, η μελέτη [Snyder et al., 2003] αναφέρει χαμηλότερα ποσοστά απομακρύνσεων και μεγαλύτερο εύρος, που κυμαίνεται από 50% έως 80%.

- **Μέσω ηλιακής ακτινοβολίας**

Όσον αφορά την συμπεριφορά του Triclosan ως προς την φωτοαποικοδόμηση, η ουσία αυτή αποικοδομείται εύκολα από την ηλιακή ακτινοβολία [Sanchez-Prado et al., 2006]. Οι απόψεις των ερευνητών σχετικά με την επίδραση του pH στην φωτόλυση του TCS είναι διφορούμενες. Πολλοί μελετητές έχουν ερευνήσει την επιρροή του pH στην φωτο-αποικοδόμηση του TCS [Lindstrom et al., 2002],[ Tixier

et al., 2002]. Μερικοί κατέληξαν ότι η φώτο-αποικοδόμηση του TCS λαμβάνει χώρα μόνο όταν το  $pH > pK_a$  [Lindstrom et al., 2002], ενώ και άλλοι μελετητές βεβαιώνουν ότι η φώτο-αποικοδόμηση γίνεται πιο αργά όταν  $pH < pK_a$  [Tixier et al., 2002].

### 2.3.2. Βισφαινόλη Α - Bisphenol A (BPA)

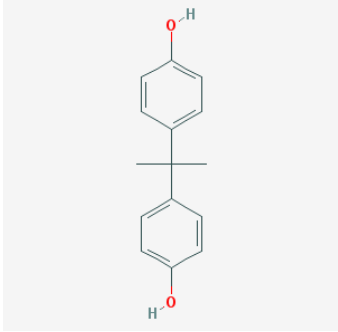
#### 2.3.2.1. Περιγραφή

Το Bisphenol A (BPA) ανήκει στην κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών. Ο χημικός του τύπος είναι 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακα 2.7). Είναι ένα οργανικό συστατικό που χρησιμοποιείται ευρέως ως μονομερές για την παραγωγή ρητινών και πολυανθρακικών συστατικών. Μπορεί να καταλήξει στο περιβάλλον μέσω πλαστικών μπουκαλιών, συσκευασιών, μέσω των στραγγισμάτων από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, από διάφορα χαρτιά και πλαστικά φυτά. Η ένωση αυτή μπορεί να διαταράξει το υδατικό περιβάλλον ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Κατά ένα ποσοστό, το BPA μπορεί να απομακρυνθεί με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας από τις ΕΕΛ. Ωστόσο, λόγω των οιστρογονικών του ιδιοτήτων και λόγω του γεγονότος ότι η χλωρίωση μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό παραπροϊόντων με υψηλότερη τοξικότητα, θα πρέπει να απομακρύνεται τόσο από τις ΕΕΛ όσο και από τις πηγές νερού [Torres et al., 2007].

#### 2.3.2.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.7) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του BPA.

**Πίνακας 2.7** Φυσικοχημικές ιδιότητες της δισφαινόλης Α (BPA)

Δισφαινόλη Α-Bisphenol A (BPA)	
Χημική δομή	
Είδος	Ενδοκρινικός διαταράκτης
Χρήση	Χημικό βιομηχανίας
Χημικός τύπος	$C_{15}H_{16}O_2$
Μοριακό βάρος	228.28
Σημείο βρασμού	220°C στα 4 mm Hg

Σημείο τήξης	150 – 155°C
Τάση ατμών	$3.91 \cdot 10^{-7}$ στους 25°C
Διαλυτότητα στο νερό	120 mg/L στους 25°C
Πυκνότητα	1.195 στους 25°C
log $K_{ow}$	3.32
pK <sub>a</sub>	9.59 – 11.30

### 2.3.2.3. Τύχη Bisphenol A σε ΕΕΛ

Σύμφωνα με τη μελέτη της Pothitou στην είσοδο της εγκατάστασης το 85% της συγκέντρωσης βρισκόταν σε σωματιδιακή φάση και μόνο το 15% σε διαλυτή φάση. Κατά την επεξεργασία, το κλάσμα της διαλυτής φάσης παρουσίασε συνεχή αύξηση. Στην έξοδο της εγκατάστασης μόνο το 2% παρέμεινε σε σωματιδιακή φάση ενώ το υπόλοιπο 98% βρισκόταν σε διαλυτή [Pothitou et al., 2008].

Σύμφωνα με τη μελέτη του Nie η βιοαποικοδόμηση του BPA είναι ο κύριος τρόπος απομάκρυνσής του από τις ΕΕΛ. Η ίδια μελέτη, βασιζόμενη σε ισοζύγιο μάζας που πραγματοποιήθηκε, κατέληξε ότι το 99.2% της συγκέντρωσης εισόδου του BPA βιοαποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς της εγκατάστασης. Ακόμη, το 0.4% καταλήγει στον εκάστοτε αποδέκτη και το υπόλοιπο 0.4% προσροφάται στην ιλύ [Nie et al., 2012]. Αποτέλεσμα των προαναφερθέντων είναι ότι το 0.8% του BPA καταλήγει στο περιβάλλον. Σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας των Stasinakis et al., 2008:

- το 72% τη συνολικής συγκέντρωσης εισόδου βιοαποικοδομείται,
- το 15% προσροφάται στην ιλύ και
- το 13% απομακρύνεται με την εκροή των ΕΕΛ.

Επιπλέον, η μελέτη [Pothitou et al., 2008] η οποία πραγματοποιήθηκε σε ΕΕΛ με σύστημα ενεργού ιλύος έδειξε ότι το 95% της αρχικής συγκέντρωσης του BPA βιοαποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς, το 4% καταλήγει στον αποδέκτη και το υπόλοιπο 1% προσροφάται στην ιλύ.

Ακόμη, στη μελέτη [Kasprzyk-Hordern et al., 2009] αναφέρεται απομάκρυνση του BPA μεταξύ 79–87%.

### 2.3.2.4. Συγκεντρώσεις Bisphenol A σε εξόδους ΕΕΛ

Στη μελέτη [Kasprzyk-Hordern et al., 2008] στο Ηνωμένο Βασίλειο σε εξόδους ΕΕΛ οι συγκεντρώσεις του BPA βρέθηκαν ίσες με 86ng/lit και 71ng/lit. Οι συγκεντρώσεις εισόδου του BPA στις δύο αυτές εγκαταστάσεις ήταν 416ng/lit και 557ng/lit αντίστοιχα, δηλαδή παρουσιάστηκε απομάκρυνση του BPA κατά 79% και 87% αντίστοιχα.

Επίσης, σε άλλες μελέτες μετρήθηκαν συγκεντρώσεις εξόδου από ΕΕΛ ίσες με 13 – 36ng/lit που αντιστοιχούν σε μέση απομάκρυνση 90% [Lagana et al., 2004], <43 –



4090ng/lit που αντιστοιχούν σε μέση απομάκρυνση 92% [Vethaak et al., 2005] και 6 – 50ng/lit με την απομάκρυνση να κυμαίνεται από 90 έως 98% [Drewes et al., 2005].

#### **2.3.2.5. Συγκεντρώσεις Bisphenol A σε επιφανειακά και υπόγεια νερά**

Η μελέτη [Kasprzyk-Hordern et al., 2008] στο Ηνωμένο Βασίλειο πραγματοποίησε δειγματοληψίες σε δύο ποτάμια ανάντη και κατόντη ΕΕΛ. Ανάντη των ΕΕΛ οι συγκεντρώσεις του BPA ήταν 4ng/lit και 5ng/lit, ενώ κατόντη των ΕΕΛ οι συγκεντρώσεις του KTP αυξήθηκαν σε 31ng/lit και 12ng/lit αντίστοιχα.

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στις Η.Π.Α. σε 85 δείγματα από επιφανειακά νερά εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις του BPA σε ποσοστό 41% των δειγμάτων. Οι μέσες συγκεντρώσεις αυτών των δειγμάτων ήταν 140ng/lit και η μέγιστη συγκέντρωση που εντοπίστηκε ήταν 12000ng/lit [Kolin et al., 2002].

Η μελέτη [Loos et al., 2007] πραγματοποιήθηκε στο Βέλγιο και την Ιταλία. Στο Βέλγιο μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις BPA σε επιφανειακά νερά ανάντη Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων. Η μέση συγκέντρωση για τα τρία σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ήταν ίση με 36ng/lit. Στην Ιταλία η μέση συγκέντρωση του BPA σε τέσσερα σημεία δειγματοληψιών ήταν ίση με 85ng/lit.

Σε υπόγεια νερά εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις BPA, Δ.Ε. – 7ng/lit [Lagana et al., 2004] και Δ.Ε. – 930ng/lit [Hohenblum et al., 2004].

#### **2.3.2.6. Τοξικότητα Bisphenol A**

Η ουσία Bisphenol A σύμφωνα με τη μελέτη του Tanaka παρουσίασε χαμηλή οιστρογονική δραστηριότητα από δείγματα που λήφθηκαν από εξόδους ΕΕΛ [Tanaka et al., 2001].

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μέτρηση τοξικότητας με κριτήριο την τιμή του λόγου MEC προς PNEC, όπου MEC είναι οι μετρούμενες τιμές των συγκεντρώσεων της ουσίας και PNEC είναι η μέγιστη συγκέντρωση της ουσίας για την οποία δεν έχει παρατηρηθεί κάποια επίπτωση. Για τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας τίθεται θέμα επικινδυνότητας της ουσίας στον αποδέκτη.

Συγκεκριμένα για το BPA ο λόγος στην έξοδο ΕΕΛ υπολογίστηκε σε αρκετά χαμηλά επίπεδα, μεταξύ 0.1–1.1 [Stasinakis et al., 2008].

#### **2.3.2.7. Επίδραση χλωρίου**

Η χλωρίωση είναι ένας τρόπος απολύμανσης που χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στις εγκαταστάσεις πόσιμου νερού, όσο και στις ΕΕΛ ως τελευταίο στάδιο στην επεξεργασία των λυμάτων. Στις μελέτες του [Hu et al., 2002] και [Hu et al., 2003] μελετήθηκε η τύχη του BPA μετά την χρήση χλωρίου. Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι η χρήση χλωρίου είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία παραπροϊόντων του BPA. Επιπλέον, η οιστρογονική δράση του BPA μετά την χλωρίωση δεν μειώθηκε σχεδόν καθόλου.

#### **2.3.2.8. Επίδραση όζοντος ή UV με συνδυασμένη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

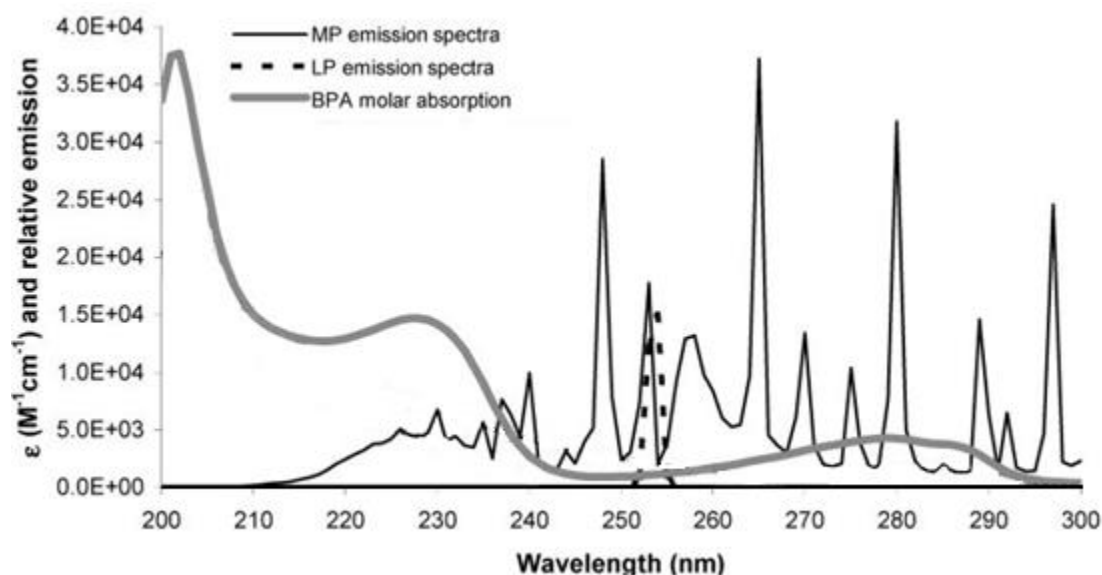
Σε αντίθεση με το χλώριο η χρήση O<sub>3</sub>, η υπεριώδη ακτινοβολία UV με προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ή και συνδυασμός O<sub>3</sub> και UV παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα στην

απομάκρυνση του BPA. Η χρήση όζοντος έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση 100% του BPA και μείωση της οιστρογονικής του δράσης [Alum et al., 2004]. Μελέτες έδειξαν ότι η χρήση UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είχε ως αποτέλεσμα απομακρύνσεις πάνω από 90% ως προς το BPA [Rosenfeldt et al., 2004] και [Chen et al., 2006]. Επιπλέον, σύμφωνα με τη μελέτη [Nakada et al., 2007] η διεργασία της οζόνωσης ως μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας επιφέρει ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης του BPA που κυμαίνεται μεταξύ 90–99%, όπου το καλοκαίρι παρουσιάζεται το χαμηλότερο ποσοστό, ενώ το φθινόπωρο το υψηλότερο ποσοστό.

Η μείωση στη συγκέντρωση του BPA εξαρτάται από την δόση του όζοντος. Για πλήρη απομάκρυνση του BPA απαιτείται δόση 4–4.5 φορές υψηλότερη από τη συγκέντρωση του BPA. Πρόβλημα παρατηρείται στο γεγονός ότι με τη χρήση όζοντος προκύπτουν πέντε παραπροϊόντα του BPA [Deborde et al., 2008].

### 2.3.2.9. Φωτόλυση του BPA

Σύμφωνα με τη μελέτη [Rosenfeldt et al., 2004] το BPA απορροφά στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζοντας ελάχιστο στην περιοχή κοντά στα 254nm (Εικόνα 2.8).



**Εικόνα 2.8** Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Bisphenol A και φάσμα εκπομπής λαμπτήρων UV [Rosenfeldt et al., 2004]

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις αυτές, η αποικοδόμηση του BPA με χρήση μονοχρωματικής λάμπας UV που να εκπέμπει στα 254nm αναμένεται να είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

- **Μέσω ακτινοβολίας UV.**

Στη μελέτη [Rosenfeldt et al., 2004] χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με μονοχρωματική ακτινοβολία στα 254nm. Η δόση της υπεριώδους ακτινοβολίας ήταν 1000mW/cm<sup>2</sup>. Με αυτή τη δόση ακτινοβολίας αποικοδομήθηκε μόνο το 5% του BPA.

Για την ίδια δόση ακτινοβολίας αλλά με χρήση πολυχρωματικής UV λάμπας (MP) η αποικοδόμηση του BPA αυξήθηκε στο 14.5%, λόγω της απορρόφησης σε πολλά μήκη κύματος που εκπέμπει η MP λάμπα.

- **Μέσω ηλιακής ακτινοβολίας.**

Η ανοργανοποίηση του BPA εξαρτάται από το pH. Πιο συγκεκριμένα, το BPA ανοργανοποιείται πλήρως σε pH = 3 μετά από 120 λεπτά ακτινοβολίας UV [Rosenfeldt et al., 2004].

### 2.3.3. Εννεϋλοφαινόλη – 4 - Nonylphenol (NP)

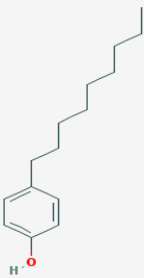
#### 2.3.3.1. Περιγραφή

Μια σχετικά πρόσφατη ουσία που έχει αρχίσει να εισέρχεται στο περιβάλλον είναι το Nonylphenol (NP). Είναι μια συνθετική ορμόνη, η οποία ανήκει στην κατηγορία των μη-στεροειδών ενδοκρινικών ουσιών [Rojana et al., 2007], η ουσία NP ανήκει στην κατηγορία των αλκυλοφαινόλων (APs) και είναι παράγωγο που προκύπτει από τη διάσπαση των APs σε αιθοξυλιομένες φαινόλες (APEOs) κατά την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων. Η φυσικοχημικές της ιδιότητες και η δομή της παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.8). Πρόκειται για ένα κίτρινο υγρό με υψηλό ιξώδες. Το NP θεωρείται ελάχιστα διαλυτό στο νερό και είναι γνωστό για την ανθεκτικότητά του και τη μη αποικοδόμησή του στα επιφανειακά νερά. Η οιστρογονική του δράση σε διάφορα υδρόβια είδη είναι υπό εξέταση. Με βάση την EPA, το nonylphenol θεωρείται τοξικό για την υδρόβια ζωή [Vincent et al., 2009]. Γενικά, η NP εμφανίζει λιποφιλική και υδροφοβική συμπεριφορά και έχει την τάση να προσροφάται στη στερεή φάση στο υδάτινο περιβάλλον [Ying et al., 2002] [Birkett et al., 2003].

#### 2.3.3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.8) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του NP.

**Πίνακας 2.8** Φυσικοχημικές ιδιότητες της Εννεϋλοφαινόλης  
**Εννεϋλοφαινόλη 4 - 4 - Nonylphenol (NP)**

<b>Χημική δομή</b>	
<b>Είδος</b>	Ενδοκρινικός διαταράκτης
<b>Χρήση</b>	Χημικό βιομηχανίας

<b>Χημικός τύπος</b>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
<b>Μοριακό βάρος</b>	220.35
<b>Σημείο βρασμού</b>	295 – 320 °C
<b>Σημείο τήξης</b>	-8 °C
<b>Τάση ατμών</b>	0.109Pa στους 25°C
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	5.4 – 8mg/lτ στους 25°C
<b>Πυκνότητα</b>	0.95gr/cm <sup>3</sup>
<b>Log Kow</b>	4.48
<b>pKa</b>	10.2

### 2.3.3.3. Τοξικότητα

Το NP θεωρείται ενδοκρινικός διαταράκτης, καθώς παρουσιάζει την ικανότητα να διαταράσσει την φυσική ισορροπία των ορμονών στους οργανισμούς. Λόγω της τοξικότητάς του, αποφασίστηκε η απαγόρευση της χρήσης των αιθοξυλικών αλκυλοφαινολών (APE), των πρόδρομων ενώσεων του NP, στην παρασκευή οικιακών καθαριστικών σε κάποιες χώρες της Ευρώπης και στις ΗΠΑ. Ωστόσο σήμερα, εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται APE στην βιομηχανία για την κατασκευή πολυμερών, υφασμάτων και άλλων υλικών, ενώ πολλές είναι οι χώρες που συνεχίζουν τη χρήση τους χωρίς περιορισμούς [<http://en.wikipedia.org/wiki/Nonylphenol>].

### 2.3.3.4. Τύχη Nonylphenol στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

Το NP εισέρχεται στο περιβάλλον κυρίως μέσω βιομηχανικών απορροών αλλά και από τις ΕΕΛ μέσω της απορροής των επεξεργασμένων λυμάτων, καθώς επίσης και μέσω της ιλύος. Η συγκέντρωση εξόδου του NP διαφέρει σημαντικά από εγκατάσταση σε εγκατάσταση, καθώς εξαρτάται τόσο από την αρχική του συγκέντρωση στα λύματα, όσο και από τον τύπο και το βαθμό της επεξεργασίας των λυμάτων [Neamtu et al., 2006].

Σύμφωνα με τη μελέτη [Pothitou et al., 2008] στην είσοδο της εγκατάστασης το 98% της συγκέντρωσης βρισκόταν σε σωματιδιακή φάση και μόνο το 2% σε διαλυτή φάση. Κατά την επεξεργασία το κλάσμα της διαλυτής φάσης παρουσίασε συνεχή αύξηση και στην έξοδο της εγκατάστασης μόνο το 5% παρέμεινε σε σωματιδιακή φάση ενώ το υπόλοιπο 95% ήταν σε διαλυτή φάση.

Σύμφωνα με τη μελέτη [Nie et al., 2012], η βιοαποικοδόμηση του NP είναι ο κύριος τρόπος για την απομάκρυνσή του από τις ΕΕΛ. Σύμφωνα με ισοζύγιο μάζας που κατασκευάστηκε στην ίδια μελέτη, το 83.3% της συγκέντρωσης εισόδου του NP βιοαποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς. Το 6.8% καταλήγει στον αποδέκτη με τα απορριπτόμενα επεξεργασμένα λύματα και το υπόλοιπο 9.9% προσροφάται

στην ιλύ, λόγω της υψηλής του υδροφοβικότητας ( $\log K_{ow} = 4.48$ ). Επομένως, ένα μεγάλο ποσοστό (16.7%) της συγκέντρωσης του NP καταλήγει στο περιβάλλον. Το πρόβλημα γίνεται εντονότερο εάν αναλογιστεί κανείς τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις που παρουσιάζει το NP στις εισόδους των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων.

#### **2.3.3.5. Συγκεντρώσεις Nonylphenol σε εξόδους ΕΕΛ**

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε 9 ΕΕΛ στην Ολλανδία, οι οποίες εφαρμόζουν διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας, οι μέσες συγκεντρώσεις εισόδου του NP υπολογίστηκαν ίσες με 25000ng/Lt. Μετά την επεξεργασία η μέση συγκέντρωση εξόδου από τις ΕΕΛ ήταν 660ng/Lt, που αντιστοιχεί σε απομάκρυνση του NP κατά 98% [Lamoree et al., 2010].

Σύμφωνα με άλλες μελέτες υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις εξόδου από ΕΕΛ ίσες με 1120 – 2235ng/Lt με μέση απομάκρυνση 75% [Lagana et al., 2004], 550 – 1500ng/Lt με μέση απομάκρυνση 50% [Vethaak et al., 2005] και 426 – 4926ng/Lt με την απομάκρυνση του NP να κυμαίνεται από 33 έως 94% [Drewes et al., 2005].

#### **2.3.3.6. Συγκεντρώσεις Nonylphenol σε επιφανειακά και υπόγεια νερά**

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στις Η.Π.Α. σε 85 δείγματα από επιφανειακά νερά εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις του NP σε ποσοστό 50.6% των δειγμάτων. Οι μέσες συγκεντρώσεις αυτών των δειγμάτων ήταν 800ng/Lt, με μέγιστη συγκέντρωση που εντοπίστηκε να είναι τα 40000ng/Lt [Kolin et al., 2002].

Η μελέτη [Loos et al., 2007] πραγματοποιήθηκε στο Βέλγιο και την Ιταλία. Στο Βέλγιο μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις NP σε επιφανειακά νερά ανάντη των ΕΕΛ. Η μέση συγκέντρωση στα τρία σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ήταν 1560ng/Lt. Στην Ιταλία η μέση συγκέντρωση του BPA σε τέσσερα σημεία δειγματοληψιών ήταν 580ng/Lt.

Η ουσία NP εντοπίζεται και σε υπόγεια νερά με τις συγκεντρώσεις να κυμαίνονται μέχρι τα 1500ng/Lt [Hohenblum et al., 2004].

#### **2.3.3.7. Επίδραση χλωρίου**

Στη μελέτη των Ying (2002), οι ερευνητές μελέτησαν την επίδραση της ουσίας 4-NP κατά την χλωρίωση. Με χρήση GC-MS ανιχνεύτηκαν 7 συνολικά προϊόντα. Μετά το πέρα 10 λεπτών από την έναρξη του πειράματος η NP αντέδρασε με το υποχλωριώδες νάτριο δίνοντας 2 προϊόντα, συγκεκριμένα η συγκέντρωση του NP μειώθηκε κατά 84% σε αυτό το διάστημα. Ωστόσο με τη πάροδο μιας ώρας δεν ανιχνεύθηκε καθόλου NP αλλά ούτε και τα προηγούμενα παράγωγά της, παρά μόνο ένα νέο προϊόν. Επίσης να επισημάνουμε πως ανάλογα με το χρόνο χλωρίωσης η αναλογία των παραγόμενων προϊόντων μεταβαλλόταν [Ying et al., 2002].

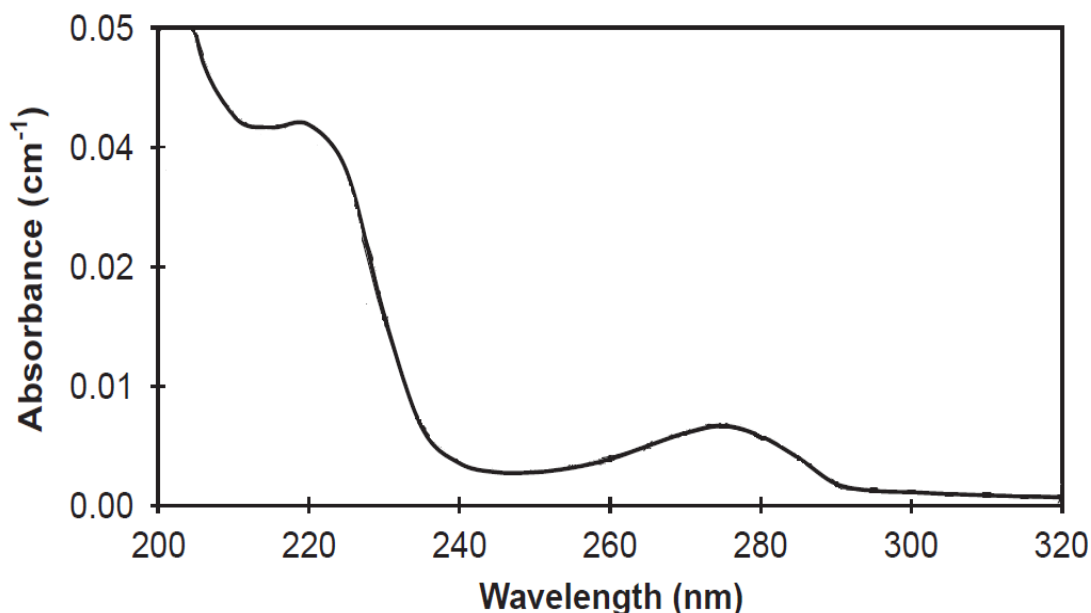
#### **2.3.3.8. Επίδραση όζοντος ή UV με συνδυασμένη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Στη μελέτη [Neamtu et al., 2006] πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Αρχικά, χωρίς την προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και μετά από 6h ακτινοβολίας UV παρατηρήθηκε 5% απομάκρυνση του NP. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η απομάκρυνση NP για διαφορετικές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Πιο

συγκεκριμένα, για συγκεντρώσεις 10, 20 και 50mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> οι αντίστοιχη απομάκρυνση του NP ήταν 18%, 20% και 45% μετά από 6h ακτινοβολίας. Συμπερασματικά, η αύξηση της δόσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αυξάνει και την απομάκρυνση του NP. Επιπλέον, μετά από 80h ακτινοβολίας UV και με την προσθήκη 50mmol L<sup>-1</sup> παρατηρήθηκε ολοκληρωτική απομάκρυνση της οιστρογονικής δραστηριότητας του NP.

Σύμφωνα με τη μελέτη [Nakada et al., 2007] η διεργασία της οζόνωσης ως μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας επιφέρει ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης του NP μεταξύ 82–88%. Επιπλέον, η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) οδήγησε σε ποσοστό απομάκρυνσης του NP κατά 69% σε 5 λεπτά δράσης [Rosal et al., 2008].

### 2.3.3.9. Φωτόλυση του Nonylphenol



Εικόνα 2.9 Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Nonylphenol [Kim et al., 2005]

Με βάση την εικόνα 2.9 η απορρόφηση του NP παρουσιάζει ελάχιστο στα 254nm, επομένως και η απορρόφηση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος αναμένεται να είναι πολύ χαμηλή. Η LP λάμπα με μονοχρωματικό φάσμα εκπομπής στα 254nm δεν αναμένεται ότι θα παρουσιάσει ικανοποιητικά αποτελέσματα απορρόφησης. Η χρήση πολυχρωματικής λάμπας, MP, λόγω των πολλών κορυφών που παρουσιάζει σε πολλά μήκη κύματος μεταξύ των 210nm έως τα 300nm, θα έχει καλύτερα αποτελέσματα φωτόλυσης.

- **Μέσω ακτινοβολίας UV.**

Σύμφωνα με τη μελέτη [Neamtu et al., 2006] όπου πραγματοποιήθηκε απολύμανση με ακτινοβολία UV σε δύο διαφορετικές τιμές pH (8.5 και 5.4), εξήχθη το συμπέρασμα ότι η απομάκρυνση του NP είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερο pH.

- **Μέσω ηλιακής ακτινοβολίας.**

Μετά από 193h ηλιακής ακτινοβολίας και απουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της οιστρογονικής δραστηριότητας του NP. Το χουμικά οξέα (DOM) έχουν χρώμα, γι' αυτό το λόγο είναι πολύ δραστικά με το φως. Λόγω αυτού του γεγονότος αναμένονται υψηλές συγκεντρώσεις DOM να παρουσιάζουν και υψηλότερη δραστικότητα ως προς την ουσία NP. Ωστόσο, η μελέτη [Neamtu et al., 2006] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αποικοδόμηση του NP είναι γρηγορότερη με την παρουσία DOM παρά με την απουσία DOM. Συνεπώς, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι χαμηλές συγκεντρώσεις DOM επιταχύνουν την αποικοδόμηση λόγω των φωτοχημικών δραστηριοτήτων τους. Επίσης στη μελέτη [Neamtu et al., 2006] πραγματοποιήθηκε πείραμα με προσθήκη 61mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>L<sup>-1</sup>. Το αποτέλεσμα ήταν πως η αποικοδόμηση του NP πραγματοποιήθηκε ταχύτερα με την παρουσία συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου.

### 2.3.4. Αιθοξυλικές εννεύλοφαινόλες – Ethoxylates Nonylphenol

Τα nonylphenol ethoxylates ανήκουν σε μια ομάδα μη ιονικών ενώσεων, γνωστών ως alkylphenol ethoxylates. Χρησιμοποιούνται τα τελευταία 40 χρόνια σε πολλές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στη βιομηχανία, σε απορρυπαντικά, στη γεωργία ως προσθετικά σε φυτοφάρμακα και άλλα (CEPA, 2008 και USA EPA, 2005).

Ενώ η αρχική βιοαποικοδόμηση των nonylphenol ethoxylates είναι γρήγορη, ωστόσο σχηματίζονται πιο τοξικά και ανθεκτικά προϊόντα, όπως το nonylphenol (NP), nonylphenol monoethoxylates (NP<sub>1</sub>EO) και το nonylphenol diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO), τα οποία συσσωρεύονται στο περιβάλλον.

Τα προϊόντα της βιοαποικοδόμησης των nonylphenol ethoxylates αποδείχτηκε ότι έχουν δράση ενδοκρινικών διαταρακτών και μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις σε οργανισμούς, όπως θηλυκοποίηση και καρκινογένεση.

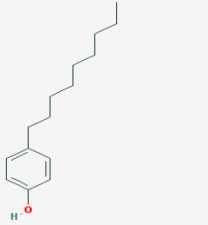
Ως συνέπεια των παραπάνω, η Ευρωπαϊκή ένωση με την Οδηγία 2003/53/EE (2003) απαγόρευσε τη χρήση του nonylphenol και του ethoxylates στην Ευρωπαϊκή Ένωση [Zgola-Grzeskowiak et al., 2009].

#### 2.3.4.1. Nonylphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO)

##### 2.3.4.1.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.9) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του NP<sub>1</sub>EO.

**Πίνακας 2.9** Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP<sub>1</sub>EO  
**Nonylphenol Monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO)**

Πίνακας 2.9 Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP <sub>1</sub> EO Nonylphenol Monoethoxylate (NP <sub>1</sub> EO)	
<b>Χημική δομή</b>	

<b>Είδος</b>	Ενδοκρινικός διαταράκτης
<b>Μοριακό βάρος</b>	264
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	3.02mg/lit στους 20°C
<b>Log Kow</b>	4.17

#### 2.3.4.1.2. Τοξικότητα NP<sub>1</sub>EO

Η διάσπαση των (NPnEOs) αρχίζει από την υδρόφιλη αλυσίδα, σχηματίζοντας τοξικότερους και πιο επίμονους μεταβολίτες από τους αρχικούς όπως η NP<sub>1</sub>EO και η NP<sub>2</sub>EO [Planas et al., 2002]. Ακόμη η NP<sub>1</sub>EO είναι φαινολική ουσία που θεωρείται ότι είναι αρκετά τοξική, προκαλώντας διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα (κυρίως υδρόβιων οργανισμών), εξαιτίας του μικρού μήκους αλυσίδας που διαθέτουν [Bennie et al., 1997].

Επιπλέον οι ερευνητές στη μελέτη των Ahel, εντόπισαν ότι οι πολύ-αιθοξυλιωμένες εννεύλιοφαινόλες (NPnEOs) εμφάνισαν μεγαλύτερη τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς (π.χ. ψάρια) απ' ότι στα θηλαστικά [Ahel et al., 1994].

#### 2.3.4.1.3. Τύχη NP<sub>1</sub>EO στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

Το NP<sub>1</sub> παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και προσροφάται μερικώς στην ιλύ. Όταν πραγματοποιείται σταθεροποίηση της ιλύος το NP<sub>1</sub> αποικοδομείται σε NP [Neamtu et al., 2006].

Σύμφωνα με τη μελέτη [Rothitou et al., 2008] στην είσοδο της εγκατάστασης το 95% της συγκέντρωσης βρισκόταν σε σωματιδιακή φάση και μόνο το 5% σε διαλυτή φάση. Κατά την επεξεργασία το κλάσμα της διαλυτής φάσης παρουσίασε συνεχή αύξηση και στην έξοδο της εγκατάστασης μόνο το 2% παρέμεινε σε σωματιδιακή φάση ενώ το υπόλοιπο 98% ήταν σε διαλυτή φάση.

Η μελέτη [Rothitou et al., 2008] η οποία πραγματοποιήθηκε σε ΕΕΛ με σύστημα ενεργού ιλύος έδειξε ότι το 98% της αρχικής συγκέντρωσης του NP<sub>1</sub> βιοαποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς, το 1% καταλήγει στον αποδέκτη και το υπόλοιπο 1% προσροφάται στην ιλύ.

Σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας των [Stasinakis et al., 2008] για το οιστρογόνο NP<sub>1</sub>EO:

- το 72% τη συνολικής συγκέντρωσης εισόδου βιοαποικοδομείται,
- το 26% προσροφάται στην ιλύ και
- το 2% απομακρύνεται με την εκροή των ΕΕΛ.

#### 2.3.4.1.4. Συγκεντρώσεις NP<sub>1</sub>EO σε εξόδους ΕΕΛ

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε 9 ΕΕΛ στην Ολλανδία, οι οποίες εφαρμόζουν διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας των λυμάτων, η μέση συγκέντρωση NP<sub>1</sub>EO στις εισόδους των εγκαταστάσεων ήταν 19000ng/lit. Μετά την επεξεργασία η μέση



συγκέντρωση εξόδου από τις ΕΕΛ ήταν 250ng/lit, που αντιστοιχεί σε απομάκρυνση του NP1EO κατά 98% [Lamoree et al., 2010].

#### 2.3.4.1.5. Συγκεντρώσεις NP<sub>1</sub>EO σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στις Η.Π.Α. σε 85 δείγματα από επιφανειακά νερά εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις του NP1 σε ποσοστό 45.9% των δειγμάτων. Η μέση συγκέντρωση του NP1 στα δείγματα αυτά ήταν 1000ng/lit και η μέγιστη συγκέντρωση που εντοπίστηκε ήταν 20000ng/lit [Kolin et al., 2002].

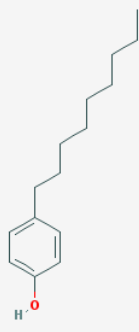
Η μελέτη [Loos et al., 2007] πραγματοποιήθηκε στο Βέλγιο και την Ιταλία. Στο Βέλγιο μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις NP1EO σε επιφανειακά νερά ανάντη των ΕΕΛ. Η μέση συγκέντρωση στα τρία σημεία δειγματοληψιών ήταν 255ng/lit. Στην Ιταλία η μέση συγκέντρωση του BPA σε τρία σημεία δειγματοληψιών ήταν 403ng/lit.

### 2.3.4.2. Nonylphenol Diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)

#### 2.3.4.2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.10) παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του NP<sub>2</sub>EO.

**Πίνακας 2.10** Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP<sub>2</sub>EO  
**Nonylphenol Diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)**

<b>Χημική δομή</b>	
<b>Είδος</b>	Ενδοκρινικός διαταράκτης
<b>Μοριακό βάρος</b>	308
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	3.38mg/lit στους 20°C
<b>Log Kow</b>	4.21

#### 2.3.4.2.2. Τοξικότητα NP<sub>2</sub>EO

Η διάσπαση των (NPnEOs) αρχίζει από την υδρόφιλη αλυσίδα, σχηματίζοντας τοξικότερους και πιο επίμονους μεταβολίτες από τους αρχικούς όπως η NP<sub>2</sub>EO και η NP<sub>2</sub>EO [Planas et al., 2002]. Ακόμη η NP<sub>2</sub>EO είναι φαινολική ουσία που θεωρείται ότι είναι αρκετά τοξική, προκαλώντας διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα (κυρίως υδρόβιων οργανισμών), εξαιτίας του μικρού μήκους αλυσίδας που διαθέτουν [Bennie et al., 1997].

Επιπλέον οι ερευνητές στη μελέτη των Ahel, εντόπισαν ότι οι πολύ-αιθοξυλιωμένες εννεύλιοφαινόλες (NPnEOs) εμφάνισαν μεγαλύτερη τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς (π.χ. ψάρια) απ' ό τι στα θηλαστικά [Ahel et al., 1994].

#### **2.3.4.2.3. Τύχη NP<sub>2</sub>EO σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

Το NP<sub>2</sub> παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και προσροφάται μερικώς στην ιλύ. Όταν πραγματοποιείται σταθεροποίηση της ιλύος, το NP<sub>2</sub> αποικοδομείται σε NP [Neamtu et al., 2006].

Σύμφωνα με τη μελέτη [Rothitou et al., 2008] στην είσοδο της εγκατάστασης το 95% της συγκέντρωσης βρισκόταν σε σωματιδιακή φάση και μόνο το 5% σε διαλυτή φάση. Κατά την επεξεργασία το κλάσμα της διαλυτής φάσης παρουσίασε συνεχή αύξηση και στην έξοδο της εγκατάστασης όλο το κλάσμα βρισκόταν σε διαλυτή φάση.

Η μελέτη [Rothitou et al., 2008] η οποία πραγματοποιήθηκε σε ΕΕΛ με σύστημα ενεργού ιλύος έδειξε ότι το 99% της αρχικής συγκέντρωσης του NP<sub>2</sub> βιοαποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς και το υπόλοιπο 1% καταλήγει στον αποδέκτη.

Σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας των [Stasinakis et al., 2008] για το οιστρογόνο NP<sub>2</sub>EO:

- το 70% τη συνολικής συγκέντρωσης εισόδου βιοαποικοδομείται,
- το 20% προσροφάται στην ιλύ και
- το 10% απομακρύνεται με την εκροή των ΕΕΛ.

#### **2.3.4.2.4. Συγκεντρώσεις NP<sub>2</sub>EO σε εξόδους ΕΕΛ**

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε 9 ΕΕΛ στην Ολλανδία, οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας των λυμάτων, η μέση συγκέντρωση NP<sub>2</sub>EO στην είσοδο των ΕΕΛ ήταν 6000ng/lit. Μετά την επεξεργασία η μέση συγκέντρωση εξόδου από τις ΕΕΛ ήταν 80ng/lit, που αντιστοιχεί σε απομάκρυνση του NP<sub>2</sub>EO κατά 98% [Lamoree et al., 2010].

#### **2.3.4.2.5. Συγκεντρώσεις NP<sub>2</sub>EO σε επιφανειακά και υπόγεια νερά**

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στις Η.Π.Α. σε 85 δείγματα από επιφανειακά νερά εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις του NP<sub>2</sub>EO σε ποσοστό 36.5% των δειγμάτων. Η μέση συγκέντρωση για τα δείγματα αυτά είναι 1000ng/lit και η μέγιστη συγκέντρωση είναι 9000ng/lit [Kolin et al., 2002].

Η μελέτη [Loos et al., 2007] πραγματοποιήθηκε στο Βέλγιο και την Ιταλία. Στο Βέλγιο μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις NP<sub>2</sub>EO σε επιφανειακά νερά ανάντη των ΕΕΛ. Η μέση συγκέντρωση στα τρία σημεία δειγματοληψιών ήταν 606ng/lit. Στην Ιταλία η μέση συγκέντρωση του NP<sub>2</sub>EO σε τέσσερα σημεία δειγματοληψιών ήταν 977ng/lit.

### **2.4. Βενζοτριαζόλες - Benzotriazoles**

Οι βενζοτριαζόλες (BTRs) εντοπίζονται στα λύματα αλλά και σε διάφορους υδατικούς αποδέκτες, λόγω της μη ικανοποιητικής τους απομάκρυνσης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ). Πολλές μελέτες έχουν αναφερθεί στην

τύχη των BTRs. Ωστόσο, τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνσή τους είναι συχνά αντιφατικά. Αναφορές συγκεντρώσεων των BTRs στην ιλύ είναι σπάνιες [Asimakopoulos et al., 2013].

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η τύχη των πιο γνωστών βενζοτριαζολών, σύμφωνα με τον [Asimakopoulos et al., 2013], οι οποίες είναι:

- 1H-benzotriazole (1H-BTR),
- 1-hydroxy-benzotriazole (1-OH-BTR),
- tolyltriazole (TTR, το μίγμα δηλαδή των ισομερών 4-methyl-1H-benzotriazole [4-Me-1H-BTR] και 5-methyl-1H-benzotriazole [5-Me-1H-BTR]) και
- xylyltriazole (XTR) (ή 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole [5,6-diMe-1H-BTR]).

Οι benzotriazoles χρησιμοποιούνται σε χρωστικές ουσίες, σε απορρυπαντικά πλυντηρίων πιάτων και σε αντιπηκτικά υγρά.

Η μελέτη Asimakopoulos et al., του 2013 που πραγματοποιήθηκε σε ΕΕΛ στην Ελλάδα έδειξε συγκεντρώσεις του 1H-BTR, TTR και 1OH-BTR στη διαλυτή φάση <211μg/lit. Οι συγκεντρώσεις του 1H-BTR και TTR ήταν χαμηλότερες στη σωματιδιακή τους φάση και κυμαίνονταν μεταξύ 10–162ng/lit, γεγονός που δηλώνει την πολική φύση των ενώσεων. Γενικά οι BTR σε ποσοστό >79% βρίσκονται στη διαλυτή παρά στη σωματιδιακή φάση. Ωστόσο στην εκροή των ΕΕΛ το 30% του 1H-BTR βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση.

Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις του 1H-BTR και TTR σε αφυδατωμένη ιλύ ήταν 81 και 84ng/gr και 116 και 107ng/gr αντίστοιχα, συγκεντρώσεις που συμβαδίζουν και με παλαιότερες μελέτες, όπως Liu et al., 2012.

Τέλος, δεν εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις του 1OH-BTR και του XTR στη σωματιδιακή φάση και στην ιλύ.

Οι μέσες απομακρύνσεις κατά την επεξεργασία στις ΕΕΛ του 1H-BTR και του TTR κυμαίνονται μεταξύ 25-68% [Asimakopoulos et al., 2013]. Σε 4 ΕΕΛ στο Βερολίνο η απομάκρυνση του 1H-BTR κυμαινόταν μεταξύ 20-70% [Reemtsma et al., 2010].

Επιπλέον, σύμφωνα με τη μελέτη Reemtsma et al. του 2010, που πραγματοποιήθηκε στη Γερμανία η απομάκρυνση του 5-Me-BTR κυμαίνονταν μεταξύ 30-55%, ενώ δεν παρατηρήθηκε απομάκρυνση του 4-Me-BTR.

Σύμφωνα με τη μελέτη [Asimakopoulos et al., 2013] υπήρξε πλήρη απομάκρυνση του 1-OH-BTR, στις ΕΕΛ στην Ελλάδα.

Παρόμοια αποτελέσματα απομακρύνσεων με τη μελέτη του [Asimakopoulos et al., 2013] εντοπίζουν και οι [Matamoros et al., 2010].

#### **2.4.1. 1H-benzotriazole (1-H-BTRi)**

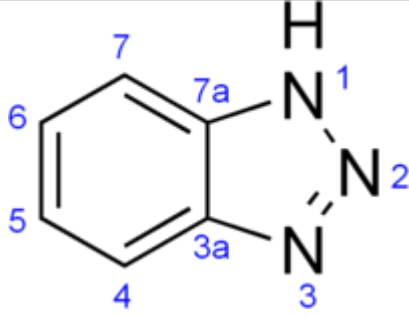
##### **2.4.1.1. Περιγραφή**

Η βενζοτριαζόλη (1H-BTRi) είναι μια ετεροκυκλική ένωση που περιέχει τρία άτομα αζώτου με χημικό τύπο C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Οι φυσικόχημικές τις ιδιότητες παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακα 2.11). Είναι αρωματική ένωση, άχρωμη, πολική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλούς τομείς. Υπό κανονικές συνθήκες είναι σε

στερεή μορφή σε μορφή άσπρης σκόνης και παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό (20g/L).

#### 2.4.1.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πίνακας 2.11 Φυσικοχημικές ιδιότητες 1H-benzothiazole

1H-benzothiazole	
Χημική δομή	
Χημικός τύπος	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	119.12gr mol <sup>-1</sup>
Σημείο βρασμού	350°C
Σημείο τήξης	100°C
Διαλυτότητα στο νερό	20g/L στους 25°C
Πυκνότητα	1.36gr/ml
Log Kow	1.44
pKa	8.2

#### 2.4.2. Tolyltriazole (4,5-Me-BTRi)

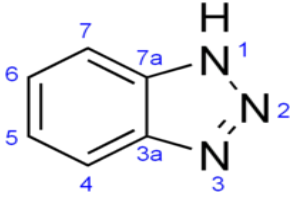
##### 2.4.2.1. Περιγραφή

Τολυλτριαζόλη (4 (ή5)-Methyl-1H-benzotriazole) ονομάζεται η βενζοτριαζόλη, όταν περιέχει ομάδες μεθυλίου στους αρωματικούς της δακτυλίους, περιέχει τρία άτομα αζώτου με χημικό τύπο C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Οι φυσικοχημικές τις ιδιότητες παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακα 2.12). Υπό κανονικές συνθήκες είναι σε στερεή μορφή ως καφέ σκόνη και είναι διαλυτή σε οξέα και αλκαλικά διαλύματα.

##### 2.4.2.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πίνακας 2.12 Φυσικοχημικές ιδιότητες Tolylyltriazole

Tolylyltriazole	
-----------------	--

Χημική δομή	
Χημικός τύπος	$C_7H_7N_3$
Μοριακό βάρος	$133.15 \text{ gr mol}^{-1}$
Σημείο βρασμού	$210^\circ\text{C}$
Σημείο τήξης	$80-82^\circ\text{C}$
Διαλυτότητα στο νερό	$6.0 \text{ g/L}$ στους $25^\circ\text{C}$


### 2.4.3. 1-Hydroxybenzotriazole (1-OH-BTR)

#### 2.4.3.1. Περιγραφή

Το hydroxybenzotriazole είναι ένα οργανικό συστατικό το οποίο ανήκει στην οικογένεια των βενζοτριαζολών. Υπό κανονικές συνθήκες είναι σε στερεή μορφή ως κρυσταλλική άσπρη σκόνη. Κυρίως χρησιμοποιείται στη σύνθεση πεπτιδίων.

#### 2.4.3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πίνακας 2.13 Φυσικοχημικές ιδιότητες 1-Hydroxybenzotriazole

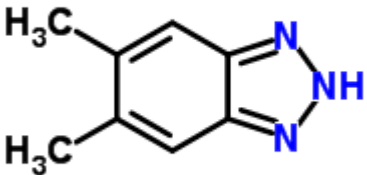
1-Hydroxybenzotriazole	
Χημική δομή	
Χημικός τύπος	$C_6H_5N_3O$
Μοριακό βάρος	135.12
Σημείο τήξης	$156-159^\circ\text{C}$
Διαλυτότητα στο νερό	Ελάχιστα διαλυτό στο νερό
Πυκνότητα	$1.065 \text{ gr/cm}^3$

<b>Log K<sub>ow</sub></b>	3.97
<b>pK<sub>a</sub></b>	4.91

#### 2.4.4. 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole (xylyltriazone)

##### 2.4.4.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πίνακας 2.14 Φυσικοχημικές ιδιότητες 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole

5,6-dimethyl-1H-benzotriazole	
Χημική δομή	
Χημικός τύπος	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	147.17
Σημείο βρασμού	309.7°C στα 760mmHg
Σημείο τήξης	154°C
Τάση ατμών	0.001 mmHg στους 25°C
Διαλυτότητα στο νερό	914.2mg/L στους 25°C
Πυκνότητα	1.218gr/cm <sup>3</sup>
Log K <sub>ow</sub>	2.26

#### 2.5. Βενζοθιαζόλες – Benzothiazole

Οι βενζοθιαζόλες (BTHs) έχουν αναφερθεί ότι εντοπίζονται σε λύματα και άλλους υδατικούς αποδέκτες, λόγω του γεγονότος της μη ικανοποιητικής τους απομάκρυνσης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ). Πολλές μελέτες έχουν αναφερθεί στην τύχη των BTHs. Ωστόσο, τα αποτελέσματα των απομακρύνσεών τους είναι αντιφατικά. Αναφορές συγκεντρώσεων των BTHs στην ιλύ είναι σπάνιες [Asimakopoulos et al., 2013].

Στην κατηγορία των βενζοθιαζολών βρίσκονται το 2-hydroxy-benzothiazole (2-OH-BTH) και το 2-amino-benzothiazole (2-amino-BTH).

Οι benzothiazole είναι αντιδιαβρωτικά και χρησιμοποιούνται ως ζιζανιοκτόνα, αλγοκτόνα, γλοιοκτόνα στη βιομηχανία χαρτιού, μυκητοκτόνα στη βιομηχανία ξυλείας και δέρματος και ως φωτοευαισθητοποιητές. Επίσης έχει αναφερθεί η χρήση των BTHs σε ανγκυπτικά υγρά, σε χημειοθεραπευτικά φάρμακα (αντικαρκινικοί παράγοντες) και στην κατασκευή καουτσούκ [Asimakopoulos et al., 2013].

Σύμφωνα με τη μελέτη Asimakopoulos et al., του 2013 που πραγματοποιήθηκε σε ΕΕΛ στην Ελλάδα έδειξε συγκεντρώσεις του 2OH-BTH και Amino BTH στη διαλυτή φάση <math><30\mu\text{g}/\text{lt}</math>. Οι συγκεντρώσεις του 2OH-BTH στη σωματιδιακή τους φάση κυμαίνονταν ήταν <math><210\text{ng}/\text{lt}</math>. Γενικά οι BTH σε ποσοστό >79% βρίσκονται στη διαλυτή παρά στη σωματιδιακή φάση. Ωστόσο στην εκροή των ΕΕΛ το 80% των BTH βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση.

Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις του 2OH-BTH σε αφυδατωμένη ιλύ ήταν 74 και 33ng/gr, συγκεντρώσεις που συμβαδίζουν και με παλαιότερες μελέτες, όπως Liu et al., 2012.

Οι μέσες απομακρύνσεις κατά την επεξεργασία στις ΕΕΛ του 2OH-BTH και του BTH κυμαίνονται μεταξύ 64-69% και 87-91% αντίστοιχα [Asimakopoulos et al., 2013]. Παρόμοια αποτελέσματα απομακρύνσεων με τη μελέτη του [Asimakopoulos et al., 2013] εντοπίζουν και οι [Matamoros et al., 2010].

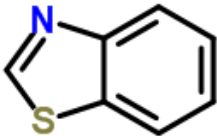
## 2.5.1. Benzothiazole (BTH)

### 2.5.1.1. Περιγραφή

Η βενζοθιαζόλη είναι μια αρωματική ετερόκυκλική ένωση με χημικό τύπο  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$ . Είναι άχρωμο, με χαμηλό ιξώδες υγρό. Αν και η αρχική του ένωση δεν χρησιμοποιείται ευρέως, πολλά από τα παράγωγά του βρίσκονται σε εμπορικά προϊόντα ή στη φύση.

### 2.5.1.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πίνακας 2.15 Φυσικοχημικές ιδιότητες Benzothiazole (BTH)

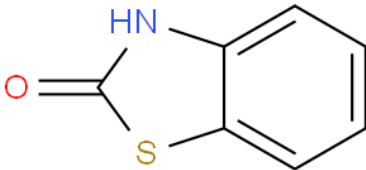
Benzothiazole (BTH)	
Χημική δομή	
Χημικός τύπος	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$
Μοριακό βάρος	135.18
Σημείο βρασμού	227°C στα 760mmHg

<b>Σημείο τήξης</b>	96.6°C
<b>Τάση ατμών</b>	0.119mmHg στους 25°C
<b>Πυκνότητα</b>	1.272gr/cm <sup>3</sup>
<b>Log Kow</b>	2.17

## 2.5.2. 2-Benzothiazolol (2-OH-BTH)

### 2.5.2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πίνακας 2.16 Φυσικοχημικές ιδιότητες 2-Benzothiazolol (2-OH-BTH)

2-Benzothiazolol (2-OH-BTH)	
<b>Χημική δομή</b>	
<b>Χημικός τύπος</b>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NOS
<b>Μοριακό βάρος</b>	151.18gr/mol
<b>Σημείο βρασμού</b>	339°C στα 760mmHg
<b>Σημείο τήξης</b>	141°C
<b>Διαλυτότητα</b>	2354mg/lt στους 25°C
<b>Log Kow</b>	1.76

## 2.5.3. 2-Aminobenzothiazole (2-Amino-BTH)

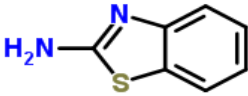
### 2.5.3.1. Περιγραφή

Το 2-aminobenzothiazoles, τα τελευταία χρόνια έχει αναδειχθεί ως ένα κύριο συστατικό των αντιεπιληπτικών παραγόντων και ένα από τα παράγωγά του, η ριλουζόλη, είναι κλινικά διαθέσιμο φάρμακο ως αντισπασμωδικό [Ammekar et al., 2010].



## 2.5.3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

**Πίνακας 2.17** Φυσικοχημικές ιδιότητες 2-Aminobenzothiazole

2-Aminobenzothiazole	
Χημική δομή	
Χημικός τύπος	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S
Μοριακό βάρος	150.2
Σημείο βρασμού	307.5°C στα 760mmHg
Σημείο τήξης	139.7°C
Τάση ατμών	0.001 mmHg στους 25°C
Πυκνότητα	1.384gr/cm <sup>3</sup>
Log Kow	2.00

### 2.6. Τύχη φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

Κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά PPCPs τα οποία εντοπίζονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) είναι τα αντιβιοτικά, τα αντιφλεγμονώδη, τα αντιεπιληπτικά, τα ηρεμιστικά και άλλα, τα οποία έχουν πολύπλοκες και ξεχωριστές χημικές δομές. Λόγω των πολύπλοκων δομών τους, πραγματοποιούνται προσπάθειες για να αναπτυχθούν αναλυτικές μέθοδοι ποσοτικοποίησης τους στα λύματα, να γίνει αξιολόγηση των χημικών ιδιοτήτων τους, της ικανότητας βιοδιασπασιμότητας τους και άλλα.

Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των PPCPs στις ΕΕΛ εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, οι κλιματικές συνθήκες (θερμοκρασία και ένταση ηλιακής ακτινοβολίας), ο τύπος της επεξεργασίας που εφαρμόζεται, οι συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης (θερμοκρασία λειτουργίας, οξειδοαναγωγικές συνθήκες, χρόνος παραμονής των στερεών, υδραυλικός χρόνος παραμονής) καθώς επίσης και η ηλικία της λάσπης στο σύστημα της ενεργού ίλυος. Ως εκ τούτου η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των PPCPs μπορεί να διαφέρει σημαντικά από εγκατάσταση σε εγκατάσταση καθώς επίσης και στην ίδια την εγκατάσταση ανάλογα με την χρονική περίοδο [Gracia-Lor et al., 2012].

Διάφορες μελέτες αναφέρουν την παρουσία πολλών PPCPs στις εξόδους ΕΕΛ [Buser et al., 1999][Huppert et al., 1998][Ternes et al., 1998(b)], αλλά και σε επιφανειακά και υπόγεια νερά [Buser et al., 1998][Halling–Sorensen et al., 1998], ακόμα και σε συγκεντρώσεις του επιπέδου mg/lit [Hirsch et al., 1999]. Πάνω από 50 PPCPs εντοπίστηκαν τα τελευταία χρόνια σε διάφορα δείγματα, λόγω της συνεχούς βελτίωσης των αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού τους.

Τα περισσότερα από αυτά τα συστατικά προέρχονται είτε από οικιακά λύματα, είτε από λύματα νοσοκομείων ή ακόμα και από βιομηχανικά λύματα και εισέρχονται στις ΕΕΛ.

Οι περισσότερες ΕΕΛ για την επεξεργασία των λυμάτων χρησιμοποιούν συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας, οι οποίες αποσκοπούν κυρίως στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των νιτρικών.

Όμως οι ΕΕΛ δέχονται λύματα από διαφορετικές πηγές, οι οποίες περιλαμβάνουν πολλές και διαφορετικές ρυπογόνες ουσίες (συνθετικές ή φυσικές), τις οποίες οι συμβατικές τεχνολογίες δεν μπορούν να τις απομακρύνουν.

Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης της κάθε ένωσης επηρεάζεται εκτός από τις χημικές της ιδιότητες και από την μικροβιακή δραστηριότητα καθώς και τις περιβαλλοντικές συνθήκες [Tyler C.R., 1998][Johnson A.C., 2000][Johnson A.C., 2002].

Υπάρχουν τρεις τρόποι για την απομάκρυνση των PPCPs από τις ΕΕΛ:

4. ανοργανοποίηση των PPCPs σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό,
5. απόρριψη των PPCPs στον υδατικό αποδέκτη μετά την επεξεργασία και
6. προσρόφηση των PPCPs στην πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια ιλύ [Nie et al., 2012].

Σαν αποτέλεσμα, σημαντική ποσότητα PPCPs απορρίπτονται με την απορροή των επεξεργασμένων λυμάτων στους υδάτινους αποδέκτες. Επιπλέον, αυτά τα συστατικά μπορούν επίσης να αποτελέσουν μια σημαντική πηγή μόλυνσης του εδάφους, εάν η πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασμένη ιλύς καταλήξει στο έδαφος, ως εδαφοβελτιωτικό.

Ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει την αποδοτικότητα της απομάκρυνσης αυτών των ρυπαντών είναι η ικανότητα τους να αλληλεπιδρούν με σωματίδια, είτε φυσικά σωματίδια (χώμα, ιζήματα, μικροοργανισμούς) είτε χημικά σωματίδια (ενεργός άνθρακας, κροκκιδωτικά), καθώς κάτι τέτοιο διευκολύνει την απομάκρυνση τους μέσω φυσικό-χημικών διεργασιών (καθίζηση, επίπλευση) ή βιολογικών διεργασιών (βιοαποικοδόμηση), όπως τα οιστρογόνα [Jensen et al., 2001]. Ωστόσο, συστατικά με χαμηλό συντελεστή απορρόφησης, όπως τα αντιφλεγμονώδη και τα αντιβιοτικά, τείνουν να παραμένουν στη διαλυτή φάση, η οποία επιτρέπει στις ουσίες να περνούν την εγκατάσταση και να καταλήγουν στο περιβάλλον. Αυτές οι ενώσεις εμφανίζουν και την υψηλότερη ανθεκτικότητα στο περιβάλλον [Ohlenbusch et al., 2000]. Ως αποτέλεσμα, φαρμακευτικές ενώσεις με ποικίλες συγκεντρώσεις εντοπίζονται σε επιφανειακά, υπόγεια και θαλάσσια ύδατα, τα οποία είναι αποδέκτες επεξεργασμένων λυμάτων από ΕΕΛ [Daugthon et al., 2001]. Οι φαρμακευτικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον μπορεί να είναι τοξικές για

οποιοδήποτε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας (κύτταρα, όργανα, οργανισμοί, ο πληθυσμός, τα οικοσυστήματα). Επιπλέον, ορισμένες κατηγορίες φαρμακευτικών προϊόντων όπως τα αντιβιοτικά μπορεί να προκαλέσουν μακροπρόθεσμη και μη αναστρέψιμη αλλαγή στο γονιδίωμα των μικροοργανισμών, καθιστώντας τους ανθεκτικούς στην παρουσία τους, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Το πιο σημαντικό όμως είναι η παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών στα υδάτινα συστήματα, που έχει προκαλέσει μεγάλη ανησυχία, καθώς οι ενώσεις αυτές διαταράσσουν το ανθρώπινο ενδοκρινικό σύστημα [Klavarioti et al., 2009].

Σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις και την τύχη των συστατικών αυτών στο περιβάλλον μπορούν να παρατηρηθούν ανάλογα με την περιοχή, όπως έχει αναφέρει και ο Heberer [Heberer T., 2002(c)]. Μέχρι στιγμής, οι περισσότερες μελέτες πάνω στα PPCPs έχουν πραγματοποιηθεί στις Η.Π.Α και στις βορειότερες χώρες της Ε.Ε., όπου και οι δύο περιοχές έχουν ήπια κλίματα.

Από την άλλη, τα δεδομένα από ΕΕΛ από την Ανατολική Ευρώπη είναι πολύ περιορισμένα. Αυτή η έλλειψη πληροφοριών δε μπορεί να οδηγήσει σε σαφή συμπεράσματα για την τύχη και εμφάνιση αυτών των συστατικών σε όλη την Ε.Ε. Ακόμη είναι δύσκολο να συγκριθεί η τύχη των ουσιών αυτών σε περιοχές με ήπιο και ζεστό κλίμα [Carballa et al., 2004].

Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης των ουσιών αυτών διαφέρει πολύ, βάση των βιβλιογραφικών αναφορών. Στη Γερμανία αναφέρονται βαθμοί απομάκρυνσης από 10% ως και 90%, με τα μεγαλύτερα ποσοστά να αντιστοιχούν σε επεξεργασία με σύστημα ενεργού ιλύος, σε αντίθεση με βιοφίλτρα που επιτυγχάνουν χαμηλότερα ποσοστά [Ternes et al., 1999]. Μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε στις ΗΠΑ αναφέρει αρκετά μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης (80%) [US EPA., 2003]. Σε όλες τις άνω αναφορές, η απομάκρυνση περιλαμβάνει τόσο την αποδόμηση όσο και την απορρόφηση των ουσιών αυτών, ενώ η διαφορά μεταξύ των δύο μηχανισμών απομάκρυνσης δεν υπολογίζεται.

## 2.7. Φωτοδιάσπαση

Η φωτοδιάσπαση (φωτόλυση) μπορεί να διακριθεί σε δύο κατηγορίες - μηχανισμούς, την άμεση και την έμμεση φωτοδιάσπαση.

Στην άμεση φωτόλυση τα μόρια χημικών ουσιών απορροφούν άμεσα την ακτινοβολία, είτε την υπεριώδη, είτε την ηλιακή, παίρνοντας ενέργεια, ώστε να διαλύσουν τους δεσμούς των μορίων τους [Zerp et al., 1977].

Η έμμεση φωτόλυση περιλαμβάνει φυσικά φωτοευαισθητοποιητές, όπως τα νιτρικά και τα χουμικά οξέα. Υπό ηλιακή ακτινοβολία, αυτά τα φυσικά συστατικά μπορούν να δημιουργήσουν ισχυρά οξειδωτικά είδη όπως ρίζες υδροξυλίου [Andreozzi et al., 2003].

Κάθε ρύπος, συμπεριλαμβανομένων των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών, μετασχηματίζεται αβιοτικά στα ύδατα είτε μέσω υδρόλυσης, είτε μέσω φωτόλυσης. Καθώς οι φαρμακευτικές ουσίες συνήθως σχεδιάζονται για κατάποση, είναι κατά κανόνα ανθεκτικές στην υδρόλυση, γεγονός που υποδηλώνει

πως οι μηχανισμοί της άμεσης και έμμεσης φωτόλυσης είναι η κύρια οδός για την αβιοτική μετατροπή τους στα επιφανειακά ύδατα [Andreozzi et al., 2003].

### **2.7.1. Χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για την απολύμανση των λυμάτων**

Υπεριώδης ακτινοβολία ονομάζεται η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ ορατού φωτός και ακτινών Χ. Το μήκος κύματος του φάσματος της υπεριώδους ακτινοβολίας κυμαίνεται από 100 έως 400 nm και μπορεί να διακριθεί σε τέσσερις υποκατηγορίες: UV κενού (100 ως 200 nm), UV – Γ (200 ως 280 nm), UV – Β (280 ως 315 nm) και UV – Α (315 ως 400 nm). Η πρώτη εμπορική λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας κατασκευάστηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται στο τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας των λυμάτων πριν απόρριψη τους στο περιβάλλον για την απολύμανση των υγρών αποβλήτων από τα μέσα της δεκαετίας του 1970. Από τότε, όλο και περισσότερο χρησιμοποιείται ως μέθοδος απολύμανσης αντί της χλωρίωσης [Leong L.Y.C. et al., 2008]. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος απολύμανσης μπορεί να παράγει παραπροϊόντα, τα οποία είναι πιο ανθεκτικά και πιο τοξικά από τα αρχικά.

#### **2.7.1.1. Μηχανισμός αδρανοποίησης των μικροοργανισμών**

Η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών από την υπεριώδη ακτινοβολία UV θεωρείται πως είναι μια διαδικασία φυσική ή βιοφυσική. Το μικροβιοκτόνο μήκος κύματος κυμαίνεται μεταξύ 220 με 230 nm, στις περιοχές UV – Β και UV – Γ. Σε αυτό το μήκος κύματος η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία τροποποιεί τις κυτταρικές πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα. Κατά συνέπεια, οι μικροοργανισμοί είναι αδύνατο να αναπαραχθούν και επομένως να μολύνουν έναν ξενιστή. Ωστόσο, οι μικροοργανισμοί μπορούν να τελούν άλλες κυτταρικές λειτουργίες, ενώ κάποιιοι μπορούν σε κάποιο βαθμό να αποκαταστήσουν τη βλάβη που προκλήθηκε από την ακτινοβολία UV [Leong L.Y.C. et al., 2008].

#### **2.7.1.2. Τύποι λαμπτήρων UV**

Οι λάμπες υπεριώδους ακτινοβολίας περιέχουν ατμούς υδραργύρου. Το υπεριώδες φως παράγεται σαν αποτέλεσμα της ροής ηλεκτρικού ρεύματος μέσω των ατμών υδραργύρου μεταξύ των ηλεκτροδίων της λάμπας. Οι μικροβιοκτόνες λάμπες κατασκευάζονται από υλικό που επιτρέπει τη διάδοση της υπεριώδους ακτινοβολίας μέσα από το γυαλί (για παράδειγμα, χαλαζίας).

Για την απολύμανση χρησιμοποιούνται δύο τύποι λαμπτήρων. Κάθε τύπος λαμπτήρα αποδίδει ακτινοβολία σε διαφορετικό μήκος κύματος, χρησιμοποιεί διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους και παρουσιάζει διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα [Leong L.Y.C. et al., 2008].

- Οι λάμπες χαμηλής πίεσης (LP) με υδράργυρο εκπέμπουν σε μονοχρωματικό φάσμα στα 254nm. Αυτού του τύπου οι λάμπες είναι γνωστές για την αποτελεσματικότητά τους στην απολύμανση, καθώς εκπέμπουν σε μήκη κύματος στο φάσμα της μέγιστης απορρόφησης από το DNA (240 – 260nm).

- Οι λάμπες μέσης πίεσης (MP) με υδράργυρο εκπέμπουν σε μεγαλύτερο φάσμα και χρησιμοποιούνται εναλλακτικά των λαμπτήρων χαμηλής πίεσης. Αυτός ο τύπος λαμπτήρων (MP) προτιμάται κυρίως σε compact συστήματα, καθώς η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας ανά λάμπα είναι υψηλότερη σε σύγκριση με της χαμηλής πίεσης λάμπες [Oppenlader T., 2003].

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές μελέτες που χρησιμοποιούν την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) ως ένα τρόπο μείωσης των συγκεντρώσεων των PPCPs στην έξοδο των ΕΕΑ.

### 2.7.1.3. Δόση ακτινοβολίας UV

Η δόση της ακτινοβολίας UV είναι η μέτρηση της ενέργειας που δέχεται μια επιφάνεια. Υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{Δόση UV} = I \times t, \text{ δίνεται σε mWsec/cm}^2 \text{ ή mJ/cm}^2$$

Όπου:  $I = \eta$  ένταση της ακτινοβολίας σε  $\text{mW/cm}^2$

$t = \text{o χρόνος έκθεσης σε sec}$

### 2.7.2. Εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας στις φαρμακευτικές ουσίες και στους ενδοκρινικούς διαταράκτες κατά την παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον

Μετά την επεξεργασία των λυμάτων ένα ποσοστό των φαρμακευτικών ουσιών και των ενδοκρινικών διαταρακτών καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον, εκεί δέχονται την ηλιακή ακτινοβολία. Όπως ήδη αναφέρθηκε και με την παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιείται περαιτέρω φωτόλυση (άμεση, έμμεση) των ουσιών. Ένας πρόσθετος παράγοντας που επηρεάζει έντονα το ρυθμό φωτόλυσης για οποιαδήποτε φαρμακευτική ουσία ή ενδοκρινικό διαταράκτη στα ύδατα είναι η διακύμανση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας τόσο με το γεωγραφικό πλάτος όσο και με την εποχή. Για ένα δεδομένο γεωγραφικό πλάτος και εποχή, η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να μετρηθεί πειραματικά χρησιμοποιώντας πυρανόμετρο ή μπορεί να βρεθεί σε εξειδικευμένη βιβλιογραφία [Andreozzi et al., 2003].

### 2.7.3. Παρουσία διαλυτής οργανικής ύλης (DOM)

Η διαλυτή οργανική ύλη (DOM) και τα χουμικά οξέα (HA) έχουν αναφερθεί ότι έχουν επίδραση στην άμεση φωτόλυση για κάποιες φαρμακευτικές ενώσεις μέσω διάφορων μεθόδων.

Στην έμμεση φωτόλυση το DOM απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, διεγείρεται και αναβαθμίζεται σχηματίζοντας το DOM\*. Το DOM\* μπορεί να σχηματίσει  $^3\text{DOM}^*$  το οποίο στη συνέχεια μπορεί να παράγει αντιδραστικά στοιχεία οξυγόνου (ROS), όπως διεγερμένο οξυγόνο ( $^1\text{O}_2$ ) ή ρίζα υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ). Το  $^3\text{DOM}^*$  μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως φωτοευαισθητοποιητής, μεταφέροντας ενέργεια απευθείας στα μόρια των φαρμακευτικών ενώσεων.

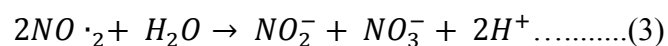
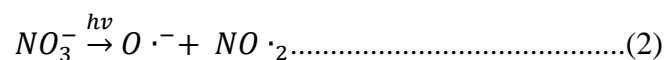
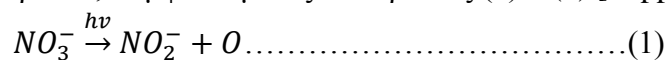
Συμπερασματικά, η παρουσία της διαλυτής οργανικής ύλης στο διάλυμα μπορεί να αυξήσει το βαθμό φωτοαποικοδόμησης για κάποιες φαρμακευτικές ενώσεις, με την μέθοδο που περιγράφηκε παραπάνω. Ωστόσο, σε κάποιες άλλες περιπτώσεις

αναφέρθηκε ότι η παρουσία του DOM μειώνει το βαθμό φωτοαποικοδόμησης καθώς δρα σαν φίλτρο [Tixier et al., 2002] ή δεν υποβοηθά την άμεση φωτόλυση κάποιων φαρμακευτικών ενώσεων [Edhlund et al., 2006].

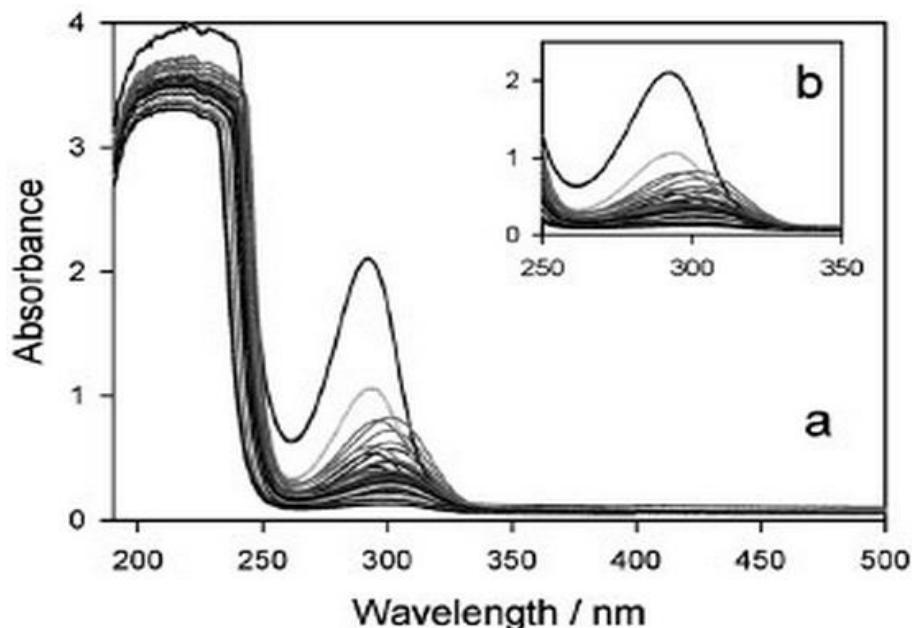
#### 2.7.4. Παρουσία νιτρικών (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Τα νιτρικά (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) απορροφούν στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και δρουν ως εσωτερικό φίλτρο για την ακτινοβολία UV. Τα νιτρικά επίσης μπορούν να σχηματίσουν ρίζες υδροξυλίου (•OH). Ως εκ τούτου αναμένεται αύξηση του βαθμού αποικοδόμησης [Neamtu et al., 2006].

Η αύξηση του βαθμού αποικοδόμησης μέσω φωτόλυσης μπορεί να περιγραφεί μέσω των αντιδράσεων των ενώσεων, οι οποίες αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου κατά την φωτόλυση των νιτρικών, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1) – (5) [Zepp et al., 1987]:



Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης των νιτρικών σε νερό. Τα νιτρικά σύμφωνα με το διάγραμμα παρουσιάζουν πολύ υψηλή απορρόφηση στα 220nm και λιγότερο ισχυρή στα 301nm.



**Διάγραμμα 2.1** Φάσμα απορρόφησης νιτρικών σε συνάρτηση με το μήκος κύματος [Bravo et al., 2009]

# Κεφάλαιο 3

---

## Πειραματικό Μέρος

---

**3.1** Προφίλ λυμάτων

**3.2** Περιγραφή της λειτουργίας του ραδιόμετρου

**3.3** Περιγραφή της πειραματικής συσκευής εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας UV

**3.4** Προετοιμασία δειγμάτων για την εκτέλεση των πειραμάτων

**3.5** Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα με ακτινοβολία UV (254nm)

**3.6** Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία

**3.7** Προετοιμασία δειγμάτων για την μέτρηση τους στον αέριο φασματογράφο

**3.8** Περιγραφή της λειτουργίας του αέριου φασματοφωτόμετρου





## 3 Πειραματικό Μέρος

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μελετήθηκε η τύχη πέντε ενδοκρινικών διαταρακτών και τεσσάρων φαρμακευτικών ουσιών κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το κέντρο επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας (ΚΕΛΨ), καθώς επίσης και κατά την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό. Τα πειράματα διενεργήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Κατά την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρία πειράματα. Αρχικά για την εφαρμογή τριών διαφορετικών δόσεων UV εξετάστηκε η τύχη των υπό εξέταση ουσιών, καθώς επίσης και των ουσιών (1-OH-BTRi, BTH). Επιπλέον εξετάστηκε η τύχη των ουσιών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στερεών και χουμικών οξέων κατά την εφαρμογή μιας συγκεκριμένης δόσης UV. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανίχνευση και ταυτοποίηση των παραπροϊόντων DCF κατά την εφαρμογή των τριών δόσεων της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Κατά την εφαρμογή της ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα. Αρχικά μελετήθηκε η τύχη των ουσιών υπό την ηλιακή ακτινοβολία. Επίσης εξετάστηκε σε διαφορετικές τιμές pH εξετάστηκε η τύχη των ουσιών, καθώς επίσης και των βενζοτριαζολών/βενζοθειαζολών. Ακόμα πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου και χουμικών οξέων.

Για τις βενζοτριαζόλες/βενζοθειαζόλες και τα παραπροϊόντα του DCF η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας.

### 3.1. Προφίλ λυμάτων

Σε κάθε κύκλο πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε το προφίλ των λυμάτων, ώστε να έχουμε μια σαφή εικόνα των λυμάτων και για το αν θα μπορούσε να γίνει η μέτρηση UV. Το προφίλ απαιτεί την μέτρηση της διαπερατότητας, του pH, των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) καθώς και του ολικού και διαλυτού COD. Οι πειραματικές διαδικασίες περιγράφονται στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

#### 3.1.1. Προσδιορισμός διαπερατότητας (α)

Για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας χρησιμοποιείται το φασματοφωτόμετρο Hitachi U 2001 UV/VIS Spectrophotometer (Εικόνα 3.1).

Αρχικά το φασματοφωτόμετρο τίθεται σε λειτουργία και απαιτούνται 15 λεπτά αναμονής. Μετά το πέρας την αναμονής επιλέγεται το κατάλληλο πρόγραμμα μέτρησης από το μενού του οργάνου.

Το εν λόγω όργανο έχει δύο θέσεις τοποθέτησης κυψελίδων. Χρησιμοποιούνται οι κυψελίδες Q-4-10 από χαλαζία, αφού πρώτα πλυθούν κατάλληλα με υπερκάθαρο νερό και είναι εντελώς στεγνές. Στην πίσω θέση του μηχανήματος τοποθετείται η κυψελίδα με το υπερκάθαρο νερό, καθώς χρησιμεύει ως το δείγμα αναφοράς. Στην

μπροστινή θέση τοποθετείται η κυψελίδα με το δείγμα. Η μέτρησης της διαπερατότητας πραγματοποιείται στα 253.7nm. Η τιμή που προκύπτει στην οθόνη του οργάνου αναφέρεται στην επί της εκατό διαπερατότητα (%T) του εξεταζόμενου δείγματος.

Η διαπερατότητα ( $\alpha$ ) προσδιορίζεται από τον τύπο

$$\alpha = \log \frac{100}{T} \dots (1)$$

όπου T(%) είναι η τιμή που δίνει το όργανο.



**Εικόνα 3.1** Φασματοφωτόμετρο Hitachi U 2001 UV/VIS Spectrophotometer για τη μέτρηση της διαπερατότητας (%T)

### 3.1.2. Προσδιορισμός μέτρησης pH

Για τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιήθηκε το φορητό pHμετρο 315i της WTW σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 3.2).



**Εικόνα 3.2** Συσκευή μέτρησης pH WTW 315i

### 3.1.3. Περιγραφή μέτρησης ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS).

#### 3.1.3.1. Εισαγωγή

Για το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά απαιτείται εξάτμιση. Η εξάτμιση του νερού συνήθως γίνεται στους 103–105°C ή στους 179–181°C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται όταν έχουμε δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες που μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180°C. Γενικά παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103°C. Μόνο κάποιες μικρές ποσότητες CO<sub>2</sub> μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Κάποια προβλήματα παρουσιάζονται κατά τον διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103°C που οφείλεται σε ποσότητα νερού που δεν εξατμίζεται πλήρως λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179–181°C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Πάντως στις περιπτώσεις προσδιορισμού των στερεών σε λύματα όπως και στην παρούσα εργασία προτιμάται ο προσδιορισμός των στερεών στους 103°C. Για τον διαχωρισμό των στερεών μεταξύ αιωρούμενων και διαλυτών απαιτείται διύλιση. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- i. φίλτρα με πόρους και
- ii. στρωματικά φίλτρα

Τα φίλτρα με πόρους (όπως για παράδειγμα οι μεμβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (0.22, 0.45μm) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μη επιτρέποντας την διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα στρωματικά φίλτρα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (πχ glass fibre filters GF/C). Συνήθως τα φίλτρα τύπου μεμβράνης και συγκεκριμένα αυτά που φέρουν πόρους διαμέτρου 0.45μm χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό διαλυτών ενώσεων όπως διαλυτού COD, BOD, φωσφορικών. Τα στρωματικά φίλτρα (όπως τα GF/C φίλτρα) χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών. Η μέτρηση των αιωρούμενων στερεών στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- φούρνοι 103 °C και 550 °C
- ξηραντήρας
- φίλτρα GF/C με διάμετρο πόρων 1,2 μm

### 3.1.3.2. Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών χρησιμοποιούμε φίλτρα GF/C διαμέτρου 4,7cm που φέρουν πόρους διαμέτρου 1,2μm. Αρχικά για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα φίλτρα, τα τοποθετούμε για 30 λεπτά στον φούρνο των 103°C και στη συνέχεια για περίπου 15 λεπτά στον ξηραντήρα. Στη συνέχεια ζυγίζονται τα φίλτρα στον αναλυτικό ζυγό, σημειώνεται το αρχικό βάρος τους και τοποθετούνται

στη συσκευή διήθησης, όπου με χρήση της αντλίας κενού διηθούνται συνολικά 200ml. Το φίλτρο αφαιρείται με τη λαβίδα και τοποθετείται για μια 1 ώρα στον φούρνο των 103°C και στη συνέχεια με χρήση της λαβίδας μεταφέρεται για περίπου 15 λεπτά στον ξηραντήρα. Έπειτα επαναλαμβάνεται ζύγιση του φίλτρου σε αναλυτικό ζυγό και σημειώνεται το τελικό του βάρος.

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) σε mg/L προκύπτει από την σχέση:

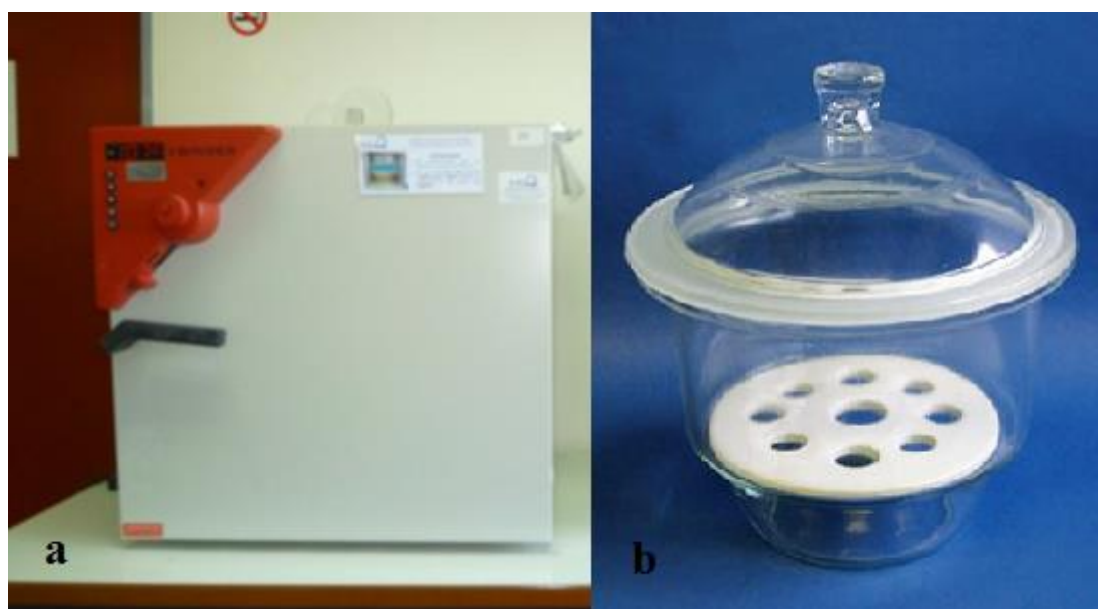
$$TSS(mg/L) = \frac{\text{Τελικό βάρος (mgr)} - \text{Αρχικό βάρος (mgr)}}{\text{Όγκος διήθησης (ml)}}$$

όπου:

Τελικό βάρος: μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 103°C (mg)

Αρχικό βάρος: αρχική μάζα του προξηραμένου φίλτρου (mg)

Όγκος διήθησης: ο όγκος του δείγματος (L)



**Εικόνα 3.3** Φούρνος για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών (TSS) (a), ξηραντήρας (b)

#### 3.1.4. Περιγραφή μέτρησης βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Για τον προσδιορισμό τόσο του ολικού όσο και του διαλυτού COD των δειγμάτων χρησιμοποιούμε τα φυαλίδια με κωδικό LCK 314, τα οποία έχουν εύρος τιμών 0 – 150mg/L, καθώς το λύμα είναι της τελικής εξόδου και δεν αναμένουμε τιμές ολικού COD άνω των 150mg/L.

Προσθέτουμε 2 ml δείγματος στα φυαλίδια που περιέχουν τα αντιδραστήρια και στη συνέχεια βιδώνουμε με προσοχή τα καπάκια.

Τοποθετούμε τα φυαλίδια και ένα δείγμα αποσταγμένου νερού για χώνευση στους 240°C για περίπου 2 hr, αφού πρώτα βεβαιωθούμε ότι η συσκευή χώνευσης έχει προθερμανθεί σωστά. Μετά τη χώνευση αφήνουμε τα δείγματα να κρυώσουν για 20min και παίρνουμε τη μέτρηση του COD.

Αρχικά τοποθετούμε στο φασματοφωτόμετρο ένα δείγμα με υπερκάθαρο νερό, χωρίς την παρουσία αντιδραστηρίων και μηδενίζουμε το μηχάνημα.

Στη συνέχεια τοποθετούμε το δείγμα του απιονισμένου νερού και μετράμε τη συγκέντρωση του COD χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος ίσο με 448nm.

Αντίστοιχα μετράμε και τη συγκέντρωση των δειγμάτων του COD χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος ίσο με 448 nm. Η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος δίνεται από την αφαίρεση της απορρόφησης του δείγματος blank με την απορρόφηση του δείγματος. Η συγκέντρωση του COD του κάθε δείγματος δίνεται από μια καμπύλη που έχει προκύψει πειραματικά για κάποιες συγκεκριμένες τιμές COD.

### 3.2. Περιγραφή της λειτουργίας του ραδιόμετρου

Η μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας UV πραγματοποιείται με τη χρήση ενός ραδιόμετρου, μοντέλου IL1700 (International Light Research Radiometer), το οποίο είναι εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή UV τύπου SED 240. Το ραδιόμετρο και ο ανιχνευτής παρουσιάζονται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 3.4). Όταν το ραδιόμετρο τίθεται σε λειτουργία πραγματοποιείται η βαθμονόμηση του, ακολουθώντας μια συγκεκριμένη διαδικασία και τίθενται οι σταθερές για να πραγματοποιηθεί σωστά η μέτρηση. Η αρχική τιμή που ορίζεται είναι  $2.84 \cdot 10^{-4}$   $\text{abs cm}^2/\text{watt}$ .



Εικόνα 3.4 Ραδιόμετρο IL 17000 και ο ανιχνευτής SED 240

### 3.3. Περιγραφή της πειραματικής συσκευής εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας UV

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν μοντέλο Trojan System UV 4000. Ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιεί μια λάμπα UV χαμηλής

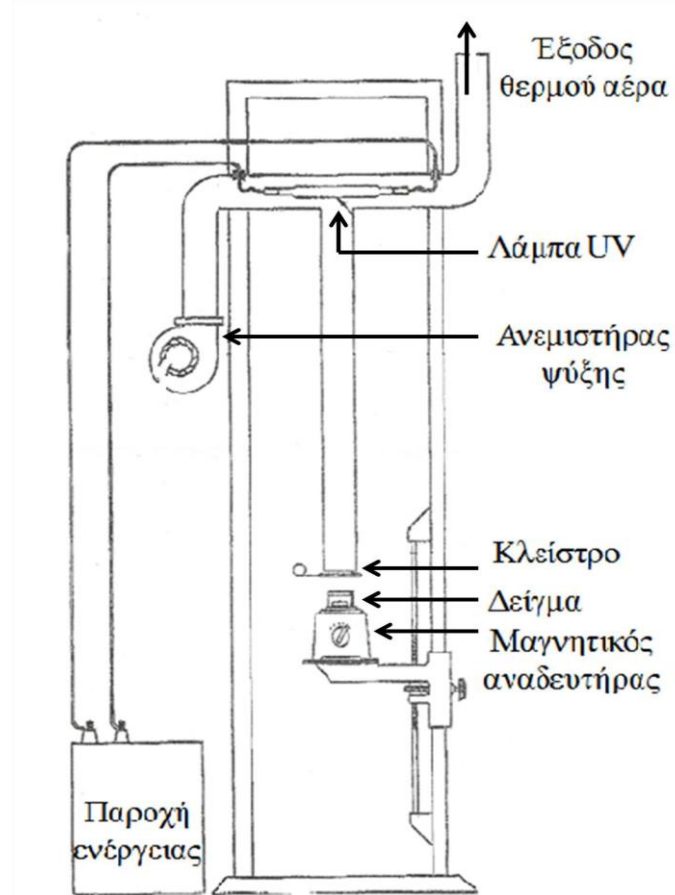
πίεσης (LP lamp). Η συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 3.5).



**Εικόνα 3.5** Συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας Trojan System UV 4000

Η υπεριώδης ακτινοβολία εκπέμπεται από ένα σωλήνα, ο οποίος μπορεί να μετακινείται στον κατακόρυφο άξονα του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να αυξομειωθεί η υπεριώδης ακτινοβολία που δέχεται το δείγμα. Η συσκευή στο κάτω άκρο της έχει ένα διάφραγμα, το οποίο εμποδίζει την έξοδο της υπεριώδους ακτινοβολίας. Μετά την τοποθέτηση του δείγματος αφαιρείται το διάφραγμα. Το δείγμα που τίθεται υπό ακτινοβολία τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως 100ml, με διάμετρο παρόμοια με την διάμετρο του σωλήνα από τον οποίο εκπέμπεται η ακτινοβολία. Στο ποτήρι ζέσεως τοποθετείται μαγνήτης και τοποθετείται πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, ώστε να επιτευχθεί πλήρης ανάμιξη του δείγματος κατά την ακτινοβολία. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής συσκευής UV (Εικόνα 3.6).





Εικόνα 3.6 Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής συσκευής UV

### 3.4. Προετοιμασία δειγμάτων για την εκτέλεση των πειραμάτων

#### 3.4.1. Καθαρισμός σκευών

Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων θα πρέπει να είναι με τον κατάλληλο τρόπο πλυμένα και να είναι απολύτως στεγνά, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανοί τρόποι αλλοίωσης των αποτελεσμάτων. Ο ενδεδειγμένος τρόπος πλύσης είναι με τη χρήση νερού βρύσης, απιονισμένου νερού, εξαιρετικά καθαρού νερού και τέλος ακετόνη. Για κάθε σκεύος η πλύση επαναλαμβάνεται τρεις φορές και αν είναι γυαλικό τοποθετείται στον φούρνο στους  $103^{\circ}\text{C}$  μέχρι να στεγνώσουν, ενώ τα πλαστικά τα αφήνουμε να στεγνώσουν.

#### 3.4.2. Προετοιμασία δειγμάτων

Σε ογκομετρική φιάλη προσθέτουμε τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Ψυτάλλειας (ΚΕΛΨ) και πραγματοποιούμε τον εμβολιασμό (spike) με τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, τις φαρμακευτικές ουσίες και τις βενζοτριαζόλες/βενζοθειαζόλες. Για την προετοιμασία του εμβολιασμού (spike) προσθέτουμε το πρότυπο MIX με τις φαρμακευτικές ενώσεις και τα πρότυπα BTH και BTR με τους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Αφού πραγματοποιηθεί ο εμβολιασμός με συγκεκριμένο όγκο, ώστε να προκύψει η προβλεπόμενη συγκέντρωση των ενώσεων στον όγκο των λυμάτων, η ογκομετρική φιάλη τοποθετείται σε μηχανικό αναδευτήρα, υπό σκίαση, για τουλάχιστον 45 λεπτά, ώστε

να επιτευχθεί η ομογενοποίηση των ουσιών με τα λύματα. Ωστόσο, για όλη τη διάρκεια του πειράματος η φιάλη θα αναδεύεται και θα είναι υπό σκίαση, ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος φωτοδιάσπασης των εξεταζόμενων ουσιών.

Ο ακριβής όγκος των προτύπων που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί ο εμβολιασμός (spike) των λυμάτων, προκύπτει από την εξίσωση  $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ .

Όπου

$C_1$  είναι η συγκέντρωση του εκάστοτε προτύπου (10ppm για το πρότυπο MIX και 100ppm για τα πρότυπα BTH και BTR),

$V_1$  είναι ο όγκος του εκάστοτε προτύπου που υπολογίζουμε,

$C_2$  είναι η πυκνότητα των προτύπων που θέλουμε να έχουμε στο δείγμα ( $960 \frac{ng}{l}$ ),

$V_2$  είναι ο όγκος των λυμάτων που χρειαζόμαστε.

Ανάλογα με τον όγκο των λυμάτων που θέλουμε να επεξεργαστούμε προκύπτει και ο εκάστοτε όγκος των προτύπων που προσθέτουμε.

### 3.5. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα με ακτινοβολία UV (254nm)

Αρχικά ανοίγεται η συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας και μετά από αναμονή περίπου 30 λεπτών ζεσταίνεται η λάμπα UV και τίθεται η συσκευή σε λειτουργία. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος, η οποία περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.4. Ακολούθως γίνεται η βαθμονόμηση του ραδιομέτρου. Όταν έχει περάσει επαρκής χρόνος και το σύστημα της υπεριώδους ακτινοβολίας έχει τεθεί σε πλήρη λειτουργία, τοποθετούμε τον ανιχνευτή του ραδιομέτρου κάτω από την λάμπα, αφού πρώτα έχουμε βεβαιωθεί ότι ο ανιχνευτής θα βρίσκεται στο ίδιο ύψος με το ποτήρι ζέσεως που θα τοποθετήσουμε το δείγμα. Στη συνέχεια, αφήνουμε κάποιο χρονικό διάστημα τον ανιχνευτή μέχρι να σταθεροποιηθεί η τιμή της έντασης της ακτινοβολίας ( $I_{\text{application}}$ ).

Μετά το πέρας 30 λεπτών ανάδευσης των λυμάτων με τις ουσίες, με χρήση πιπέτας μεταγγίζουμε περίπου 110ml του ανάμικτου υγρού στο ποτήρι ζέσεως μέχρι το ύψος  $L=7.6\text{cm}$ .

Στη συνέχεια, τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως με έναν μαγνήτη κάτω από τη συσκευή της υπεριώδους ακτινοβολίας και στο ίδιο ύψος που βρίσκονταν ο ανιχνευτής και αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα που προέκυψε από τους υπολογισμούς για την κάθε δόση, σύμφωνα με το κεφάλαιο 3.5.1. Η μέτρηση του χρόνου πραγματοποιήθηκε με χρονόμετρο ακριβείας από την στιγμή της εισαγωγής του δείγματος μέχρι τη στιγμή της εξαγωγής του. Πριν από κάθε νέο δείγμα ο ανιχνευτής τοποθετούνταν στο σύστημα υπεριώδους ακτινοβολίας, ώστε να μετρηθεί εκ νέου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία και αν χρειαζόταν πραγματοποιούνταν πάλι οι υπολογισμοί για τον χρόνο έκθεσης.

Μετά το πέρας του υπολογισμένου χρόνου, το δείγμα αφαιρείται από το σύστημα UV. Πραγματοποιείται διήθηση του δείγματος με φίλτρο μεμβρανών 0.45μm.



Συνολικά διηθούνται και τα 110ml του δείγματος με τη μεμβράνη να τοποθετείται σε τριβλίο και το διηθημένο δείγμα να ογκομετρείται στα 100ml και να τοποθετείται σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml. Σε όλα τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στις ογκομετρικές φιάλες προστίθεται υδροχλωρικό οξύ (HCl) για να γίνει όξυνση τους στο 2.6pH καθώς και 60ml από τα εσωτερικά πρότυπα (BPA d-16 και MCF). Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται για τις τρεις δόσεις UV που εφαρμόστηκαν και για τις συνολικά τρεις επαναλήψεις. Επιπλέον, για κάθε σετ των τριών δόσεων UV, λήφθηκε και ένα δείγμα από την ογκομετρική φιάλη, το οποίο καθ' όλη τη διάρκεια ήταν υπό σκιά και χρησιμοποιήθηκε σαν δείγμα αναφοράς.

Τέλος, τα τριβλία με τις μεμβράνες και οι ογκομετρικές φιάλες αποθηκεύονταν στο ψυγείο για συντήρηση. Μετά από συγκεκριμένη επεξεργασία (εκχύλιση), η οποία περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.7, τα δείγματα που έχουν συλλεχθεί οδηγούνται για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο GC-MC.

Επιπλέον για τις τρεις δόσεις υπερϊώδους ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον προσδιορισμό των παραπροϊόντων του DCF με αρχική συγκέντρωση της εν λόγω ουσίας στα 8000ng/lit, σύμφωνα με το κεφάλαιο 3.5.

### 3.5.1. Τρόπος υπολογισμού έντασης ακτινοβολίας

Η τιμή της έντασης του UV δίνεται σε  $W/cm^2$ , η οποία είναι η τιμή της έντασης στο πάνω μέρος του ανιχνευτή ( $I_{application}$ ). Γι' αυτό το λόγο με χρήση του τύπου (2) υπολογίζεται η ένταση της ακτινοβολίας στο μέσο ( $I_{average}$ ) του δείγματος σε  $W/cm^2$ .

$$I_{average} = \frac{I_{application}(1 - e^{-a*L})}{a*L} \dots (2)$$

Όπου:

a: η διαπερατότητα του δείγματος

L: το ύψος του ποτηριού ζέσεως όπου θα τοποθετήσουμε το δείγμα (cm)

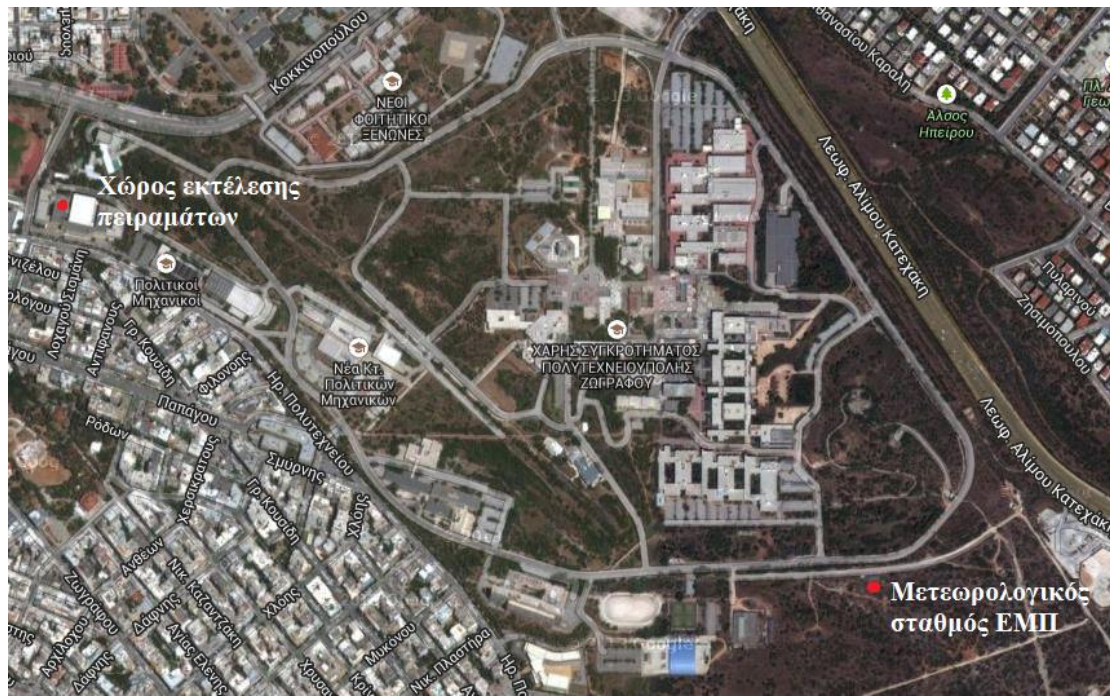
$I_{application}$ : η ένταση ακτινοβολίας της λάμπας UV ( $W/cm^2$ )

Από τη σχέση  $a = \log(100/T)$  υπολογίζεται η τιμή της διαπερατότητας και γνωρίζοντας το L και το  $I_{application}$  υπολογίζουμε το  $I_{average}$ .

Δεδομένης της δόσης του UV ( $mWsec/cm^2$ ) και του  $I_{average}$  ( $W/cm^2$ ) υπολογίζεται ο χρόνος ακτινοβολίας (min) που απαιτείται για κάθε δείγμα.

### 3.6. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία

Τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν στην ταράτσα του κτηρίου της υδραυλικής με συντεταγμένες 23.77421 και 37.97882 και σε υψόμετρο 160m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας. Η ένταση της ακτινοβολίας παρέχονταν από τον μετεωρολογικό σταθμό του ΕΜΠ σε  $Watt/m^2$ . Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δύο τοποθεσίες (Εικόνα 3.7).



**Εικόνα 3.7** Χώρος εκτέλεσης πειραμάτων και μετεωρολογικός σταθμός ΕΜΠ

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία. Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε την περίοδο 22 Απριλίου έως 9 Μαΐου 2013 και παρατηρήθηκε ο βαθμός φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών σε pH 7. Το δεύτερο πείραμα έλαβε χώρα από τις 3 έως τις 9 Ιουνίου 2013 και παρατηρήθηκε ο βαθμός της φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών και των βενζοτρίαζολών/βενζοθειαζολών σε τρία χαρακτηριστικά pH, στο 6, στο 7 και στο 8. Το τρίτο πείραμα πραγματοποιήθηκε την περίοδο 2 με 8 Ιουλίου 2013 και παρατηρήθηκε ο βαθμός της φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών σε pH 7 για συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου  $1\text{mg NO}_3\text{-N/l}$  και  $10\text{mg NO}_3\text{-N/l}$ , καθώς και με συγκέντρωση χουμικών οξέων  $20\text{mg/l}$ .

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν πανομοιότυπη και στα τρία πειράματα. Τα ποτήρια ζέσεως ήταν συνολικού όγκου 2.2 λίτρων και αρχικά καλύπτονταν περιμετρικά με αλουμινόχαρτο, ώστε η ηλιακή ακτινοβολία να εισέρχεται μόνο από την επιφάνειά τους. Στη συνέχεια γεμίζονταν στο εργαστήριο μέχρι τα δύο λίτρα με υπερκάθαρο νερό. Ο εμβολιασμός με τις φαρμακευτικές ουσίες και τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, με συγκέντρωση τα  $2000\text{ng/l}$ , πραγματοποιούνταν στην ταράτσα σε σκιερό μέρος ώστε να αποφευχθεί η φωτοδιάσπαση των ουσιών και στη συνέχεια υπόκεινται σε ανάδευση για να πραγματοποιηθεί πλήρης ομογενοποίηση των ουσιών με το υπερκάθαρο νερό. Αντίστοιχα η αρχική συγκέντρωση των βενζοτρίαζολών/βενζοθειαζολών ήταν στα  $50\text{mg/l}$ . Επιπλέον, η ρύθμιση του pH και των συγκεντρώσεων του νιτρικού αζώτου και των χουμικών όπου απαιτούνταν πραγματοποιούνταν στην ταράτσα με τα κατάλληλα σκεύη. Στη συνέχεια ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν στην ταράτσα σε περιοχή όπου δεν υπήρχε σκίαση κατά την διάρκεια της ημέρας, ενώ άλλα ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν σε πλήρως σκιερό μέρος στην ταράτσα, τα οποία

λειτουργούσαν ως έλεγχος και ως τρόπος μέτρησης του ποσοστού υδρόλυσης των υπό εξέταση ουσιών, καθώς υπόκεινται σε παρόμοιες συνθήκες περιβάλλοντος (όπως για παράδειγμα θερμοκρασία). Σε καθημερινή βάση σημειωνόταν πάνω στα ποτήρια ζέσεως το ακριβές ύψος του υγρού και την επόμενη ημέρα οι απώλειες λόγω της εξάτμισης πληρωνόταν με υπερκάθαρο νερό. Επιπλέον πραγματοποιούνταν δειγματοληψίες των 100ml ανά τακτά χρονικά διαστήματα, που παρουσιάζονται παρακάτω. Όταν συλλέγονταν ο απαιτούμενος αριθμός δειγμάτων πραγματοποιούνταν η εκχύλιση των ουσιών που περιγράφηκε στο κεφάλαιο **3.7.1**.

- Απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών μέσω φωτοδιάσπασης (22 Απριλίου – 9 Μαΐου)

Τοποθετήθηκαν τρία ποτήρια ζέσεως υπό σκίαση και τρία σε περιοχή όπου δέχονταν ανεμπόδιστα την ηλιακή ακτινοβολία κατά την διάρκεια της ημέρας. Όλα τα ποτήρια ζέσεως ρυθμίστηκαν σε pH 7.3 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών. Στις συνολικά 18 ημέρες που διήρκεσε το πείραμα πραγματοποιήθηκαν δέκα (10) δειγματοληψίες, αναλυτικά περιγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακα 3.1). Ανά δύο δειγματοληψίες πραγματοποιούνταν έλεγχος του pH και ρύθμισή του. Οι κωδικές ονομασίες των ποτηριών ζέσεως ήταν ISun, IISun και IIISun για τα ποτήρια που δέχονταν την ηλιακή ακτινοβολία και IDark, IIDark και IIIDark για τα υπό σκίαση ποτήρια.

**Πίνακας 3.1** Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη (hr)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> )
1η	22/4	12:30	0	0
2η	22/4	13:30	1	4840
3η	22/4	15:00	2,5	11764
4η	22/4	17:00	4,5	18457
5η	23/4	13:30	25	44320
6η	24/4	14:30	50	87276
7η	25/4	13:30	73	126954
8η	26/4	13:30	97	172496
9η	30/4	10:30	190	342330
10η	9/5	12:30	408	717042

- Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών μέσω φωτοδιάσπασης (3 – 10 Ιουνίου)

Τοποθετήθηκαν τρία ποτήρια ζέσεως σε περιοχή όπου δέχονταν ανεμπόδιστα την ηλιακή ακτινοβολία κατά την διάρκεια της ημέρας. Πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH σε 6, 7 και 8 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών. Στις συνολικά επτά ημέρες που διήρκησε το πείραμα πραγματοποιήθηκαν εννέα (9) δειγματοληψίες, στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται αναλυτικά (Πίνακα 3.2). Ανά δύο δειγματοληψίες πραγματοποιούνταν έλεγχος του pH και ρύθμισή του. Οι κωδικές ονομασίες των ποτηριών ζέσεως ήταν 6Sun, 7Sun και 8Sun.

**Πίνακας 3.2** Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη (hr)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> )
1η	03/6	14:00	0	0
2η	03/6	15:00	1	5910
3η	03/6	16:00	2	10294
4η	03/6	17:30	3,5	14793
5η	04/6	14:00	24	51212
6η	05/6	14:00	48	100254
7η	06/6	14:00	72	139759
8η	07/6	14:00	96	167171
9η	10/6	12:00	168	282529

- Επίδραση της συγκέντρωσης των χουμικών οξέων και των νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών μέσω φωτοδιάσπασης (2 – 8 Ιουλίου)

Τοποθετήθηκαν τρία ποτήρια ζέσεως σε περιοχή όπου δέχονταν ανεμπόδιστα την ηλιακή ακτινοβολία κατά την διάρκεια της ημέρας. Υπό σκίαση ποτήρια ζέσεως δεν τοποθετήθηκαν λόγω του γεγονότος ότι υπήρχαν πολλά δεδομένα για υπό σκιά συνθήκες με pH 7. Στα ποτήρια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH σε 7 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών.

Στο τρίτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε ο βαθμός της φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών σε σχέση με την συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου και των χουμικών οξέων. Αναλυτικά, ένα ποτήρι ζέσεως είχε συγκέντρωση νιτρικού αζώτου

1mg/lit, το δεύτερο είχε συγκέντρωση νιτρικού αζώτου 10mg/lit και το τρίτο είχε συγκέντρωση 20mg/lit χουμικών οξέων (DOM). Στις συνολικά επτά ημέρες που διήρκησε το πείραμα πραγματοποιήθηκαν οχτώ (8) δειγματοληψίες, στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται αναλυτικά (Πίνακα 3.3). Οι κωδικές ονομασίες των ποτηριών ζέσεως ήταν 1NO3, 10NO3 και 20DOM. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η μέση συγκέντρωση που προέκυψε για κάθε ουσία από το 1<sup>ο</sup> πείραμα.

**Πίνακας 3.3** Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη (hr)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> )
1η	02/7	13:10	0	0
2η	02/7	14:10	1	4268
3η	02/7	15:10	2	8918
4η	02/7	16:40	3,5	12827
5η	03/7	13:10	24	45398
6η	04/7	10:10	45	76213
7η	05/7	13:10	72	136257
8η	08/7	13:10	144	259778

### 3.7. Προετοιμασία δειγμάτων για την μέτρηση τους στον αέριο φασματογράφο

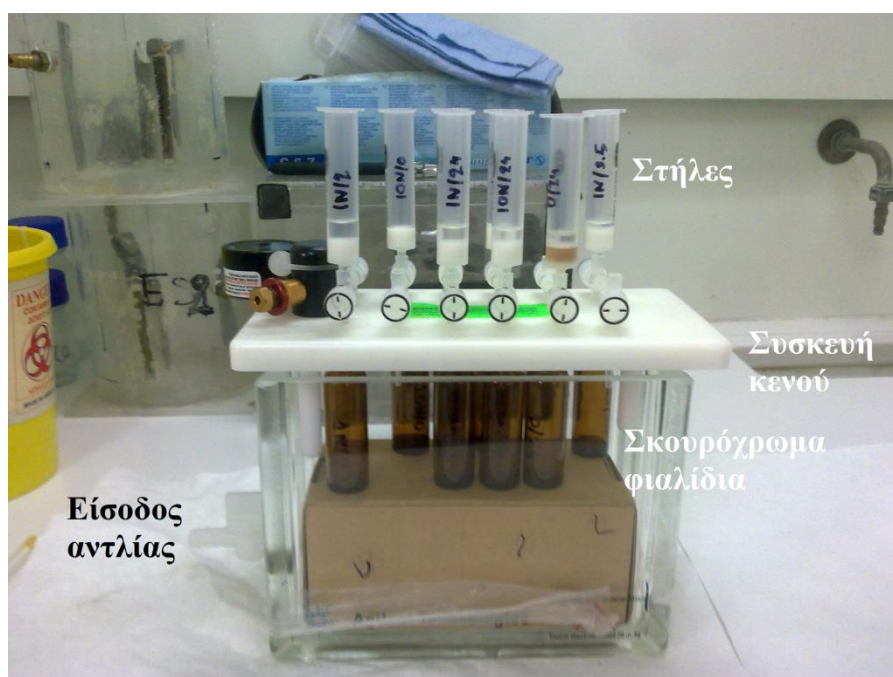
Η διαδικασία της εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE) πραγματοποιείται ώστε τα δείγματα που έχουν συλλεχθεί να αναλυθούν από τον αέριο φασματογράφο GC–MC και να δώσουν τις συγκεντρώσεις των εννέα εξεταζόμενων ουσιών. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες και διαλυτό δείγμα.

#### 3.7.1. Δείγματα από τις ογκομετρικές φιάλες.

Η εκχύλιση πραγματοποιείται σε συσκευή κενού, στην οποία προσαρμόζονται στήλες C18 (500mg–6ml). Οι στήλες ενεργοποιούνται με την προσθήκη και διέλευση με φυσική ροή 6ml (3x2ml) οξικού αιθυλεστέρα, 6ml (3x2ml) μεθανόλη και 6ml (3x2ml) υπερκάθαρο νερό. Όταν τελειώσει η αρχική διαδικασία κλείνονται οι στρόφιγγες των στηλών και προστίθενται 4ml υπερκάθαρο νερό. Στη συνέχεια προσαρμόζονται στις στήλες σύριγγες χωρητικότητας 50ml και αδειάζονται τα

δείγματα. Έπειτα ανοίγει η παροχή των στηλών και φιλτράρονται τα 100ml των δειγμάτων. Όταν στεγνώσουν οι στήλες αφαιρούνται οι σύριγγες και πραγματοποιείται έκπλυση των στηλών με 2ml οξινισμένου νερού με pH 2.5. Τέλος, προσαρμόζεται στην συσκευή κενού αντλία για 60 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί ξήρανση των στηλών.

Έπειτα από την ξήρανση πραγματοποιείται έκπλυση των στηλών με 6ml (3x2ml) οξικού αιθυλεστέρα με αποτέλεσμα οι ουσίες να εκχυλιστούν και να καταλήξουν στα σκουρόχρωμα φιαλίδια συνολικού όγκου 15ml. Τέλος τα φιαλίδια αποθηκεύονται στην κατάψυξη για συντήρηση, μέχρι να αναλυθούν με τη χρήση του αέριου φασματογράφου GC–MC. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.8. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται η συσκευή κενού, τα σκουρόχρωμα φιαλίδια, οι στήλες ενεργοποίησης και η είσοδος της αντλίας (Εικόνα 3.8).



**Εικόνα 3.8** Συσκευή κενού, σκουρόχρωμα φιαλίδια, στήλες ενεργοποίησης και είσοδος της αντλίας

### 3.7.2. Δείγματα από μεμβράνες.

Οι μεμβράνες τοποθετούνται σε γυάλινα τριβλία και προστίθενται 5ml μεθανόλη (MeOH) και 3ml υπερκάθαρο νερό. Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία το μηχάνημα των υπερήχων και ελέγχεται η θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 50°C τα τριβλία τοποθετούνται στο μηχάνημα των υπερήχων για 30 λεπτά. Μετά το πέρας των 30 λεπτών το δείγμα που έχει παραμείνει στα τριβλία μεταφέρεται σε πλαστικά μπουκάλια, τα οποία τοποθετούνται στη συσκευή φυγοκέντρισης για 15 λεπτά στις 5000στροφές το λεπτό. Στη συνέχεια το φυγοκεντρίμενο υγρό μεταφέρεται σε σφαιρικές κωνικές φιάλες και πληρώνεται μέχρι τα 100ml. Επιπλέον, προστίθεται HCl για να γίνει όξυνση τους στο 2.6pH καθώς και 60μl από τα εσωτερικά πρότυπα.



Η διαδικασία συνεχίζεται ακολουθώντας τα βήματα που περιγράφηκαν στην παράγραφο 3.7.1.

### 3.8. Περιγραφή της λειτουργίας του αέριου φασματοφωτόμετρου

#### 3.8.1. Παραγωγοποίηση

Μετά την διαδικασία της εκχύλισης ακολουθεί η παραγωγοποίηση των δειγμάτων. Αρχικά τα δείγματα υφίστανται εξάτμιση έως ότου ξεραθούν με τη βοήθεια αζώτου ( $N_2$ ). Στη συνέχεια προστίθεται 1mL οξικού αιθυλεστέρα και το δείγμα αναδεύεται με vortex (δονητή δοκιμαστικών σωλήνων) για 30 sec.

Έπειτα 1ml δείγματος μεταγγίζεται από τα σκουρόχρωμα φιαλίδια σε διάφανα φιαλίδια με κωνικό πάτο και πραγματοποιείται η πλήρης εξάτμιση του δείγματος με χρήση αζώτου. Επιπλέον, γίνεται προσθήκη 60μL εσωτερικών προτύπων (BPA και MCF). Επαναλαμβάνεται η πλήρης εξάτμιση του δείγματος με χρήση αζώτου.

Στη συνέχεια προστίθενται 50μL BSTFA 1% TMCS καθώς και 10μL πυριδίνης. Το δείγμα αναδεύεται με vortex και τοποθετείται σε λουτρό στους 70°C για 20 λεπτά. Το παραγωγοποιημένο δείγμα που προκύπτει αφήνεται για να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10 λεπτά και οδηγείται για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο.

#### 3.8.2. Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας

- Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

Στην αέρια χρωματογραφία (GC – Gas Chromatography) ο διαχωρισμός των συστατικών (αέριων ή πτητικών) βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών, και ενός αερίου (κινητή φάση, φέρον αέριο). Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από την τάση ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση. Η αέρια χρωματογραφία κατανομής βασίζεται στη θεωρία των πλακών. Σύμφωνα με τη θεωρία των [Martin et al., 1940], η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη μπορεί να θεωρηθεί ως μετακίνηση μέσω διαδοχικών θαλάμων (ζωνών) εξισορροπήσεως, που ονομάζονται θεωρητικές πλάκες. Ως θεωρητική πλάκα ορίζεται ο απαιτούμενος όγκος της στήλης, ώστε μέσα σε αυτόν να αποκαθίσταται η ισορροπία μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης. Η ισορροπία αυτή περιγράφεται από τον συντελεστή κατανομής:

$$K = C_S / C_M$$

Όπου  $C_S$  και  $C_M$  είναι οι συγκεντρώσεις του συστατικού στην στατική και στην κινητή φάση αντίστοιχα.

- Στήλες

Όταν μια ουσία A εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο, παρασυρόμενη από την κινητή φάση, εισέρχεται με αυτή στη στήλη. Στο θάλαμο 1, μέρος της ουσίας A διαλύεται στην διαλυτή φάση με ταχύτερη αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (συντελεστής K). Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας A, που βρίσκεται

στην αέρια φάση, παρασυρόμενο από το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο 2, όπου μέρος του διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτατη αποκατάσταση ισορροπίας, ενώ συγχρόνως νέα αέρια φάση εισέρχεται στο θάλαμο 1, με αποκατάσταση νέας ισορροπίας. Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας A που βρίσκεται στην αέρια φάση του θαλάμου 2, παρασυρόμενο εισέρχεται στο θάλαμο 3, με αποκατάσταση ισορροπίας σε αυτόν κ.ο.κ. Στην περίπτωση μίγματος ουσιών, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής K μιας ουσίας, τόσο βραδύτερα κινείται μέσα στη στήλη και τόσο βραδύτερα εξέρχεται από αυτήν, δηλαδή έχει μεγαλύτερο χρόνο συγκρατήσεως,  $t_R$ . Έτσι επιτυγχάνεται διαχωρισμός των συστατικών, λόγω διαφορετικών συντελεστών κατανομής. Η επιλογή του είδους της στήλης αποτελεί το πιο ουσιαστικό βήμα στην ανάλυση με αέρια χρωματογραφία. Τα κύρια χαρακτηριστικά της είναι ο αριθμός θεωρητικών πλακών, το ύψος ισοδύναμο με μία θεωρητική πλάκα, η διαχωριστικότητα, η χωρητικότητα, ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης.

- Φέρον Αέριο

Αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του μηχανήματος, του πληρωτικού υγρού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως βάσει του τύπου του ανιχνευτή, γιατί πρέπει να διαφέρει από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς τουλάχιστον μία ιδιότητα όπως τη θερμική αγωγιμότητα ή την πυκνότητα στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Συνήθως χρησιμοποιούνται He, N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> με προτιμότερο το He, επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως. Το φέρον αέριο μεταφέρεται από τη φιάλη όπου βρίσκεται σε πίεση 100–200atm, μέσω ενός ρυθμιστή (μειωτήρα) πιέσεως, ο οποίος με τη βοήθεια ενδιάμεσων θαλάμων μειώνει δραστικά την πίεση στις 1 με 2atm. Ένα ροόμετρο μέσα από το οποίο διέρχεται το αέριο μετράει με μεγάλη ακρίβεια την ταχύτητά του.

- Εισαγωγή δείγματος

Το δείγμα εισάγεται στην αρχή της στήλης με μικροσύριγγα, μέσα από κατάλληλο στόμιο εισαγωγής που φράσσεται με παχύ διάφραγμα από θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum), το οποίο επιτρέπει την είσοδο του δείγματος, αλλά όχι την έξοδο αυτού ή του φέροντος αερίου. Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να είναι ακαριαία, ο όγκος του ο μικρότερος δυνατός και ο χώρος εισαγωγής να θερμαίνεται υψηλότερα από τη θερμοκρασία της στήλης.

- Θερμοστατούμενος Κλίβανος

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη, καθώς και σε πολλούς αέριους χρωματογράφους και ο ανιχνευτής, θερμοστατούνται, συνήθως μεταξύ 50–300°C, είτε όλα μαζί είτε χωριστά. Η διαχωριστικότητα αυξάνεται όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται, μείωση όμως της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του χρόνου  $t_R$ , και



επομένως αύξηση του χρόνου αναλύσεως. Όταν η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της χρωματογράφησης, συχνά είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός και ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος όταν τα σημεία ζέσεως τους ή και οι πολικότητες τους καλύπτουν ευρείες περιοχές. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κορυφές των πτητικότερων συστατικών (χαμηλά σημεία ζέσεως) εμφανίζονται η μία κοντά στην άλλη ή αλληλεπικαλύπτονται (μικρή διαχωριστικότητα), ενώ οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών, είναι μικρού ύψους, πλατιές και σε ορισμένες περιπτώσεις απέχουν τόσο πολύ μεταξύ τους (υπέρμετρη διαχωριστικότητα), ώστε ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως να μην ανιχνεύονται. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία, όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα.

- Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας μαζών

Τα ηλεκτρόνια σχετικά υψηλής ενεργειακής στάθμης όταν προσκρούσουν σε μόρια μιας ενώσεως, που βρίσκεται σε αέρια φάση και σε συνθήκες υψηλού κενού, τα μόρια της ενώσεως μετατρέπονται σε ιόντα με θετικό, συνήθως, φορτίο. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων, τα παραχθέντα ιόντα ευθυγραμμίζονται σε λεπτή δέσμη. Η δέσμη διέρχεται μέσω ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, οπότε το κάθε ιόν, ανάλογα με το λόγο μάζα/ηλεκτρικό φορτίο ( $m/z$ ), αποκλίνει από την αρχική κατεύθυνση. Με κατάλληλο ανιχνευτή μπορεί να μετρηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα, που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο  $m/z$ . Το αποτέλεσμα είναι ένα διάγραμμα που δείχνει την ένταση του μετρούμενου ρεύματος (πάντοτε σε σχετικές και όχι απόλυτες μονάδες), ως συνάρτηση του λόγου  $m/z$  και ονομάζεται φάσμα μαζών της ουσίας. Επειδή τα ιόντα που παράγονται φέρουν κατά κανόνα ένα φορτίο, ο λόγος  $m/z$  αντιστοιχεί αριθμητικά με το μοριακό βάρος του ιόντος.

Τα φασματομέτρα μαζών αποτελούνται από τα ακόλουθα κοινά και διακριτά τμήματα: α) Το σύστημα εισαγωγή του δείγματος, β) την πηγή ιόντων, γ) τον αναλυτή μαζών και δ) τον ανιχνευτή. Εκτός από αυτά τα τμήματα, κάθε φασματομέτρο μαζών περιλαμβάνει συστήματα δημιουργίας υψηλού κενού, καθώς και συστήματα παρουσιάσεως των φασμάτων. Η φασματομετρία μαζών μπορεί να συνδυαστεί με την αέρια χρωματογραφία που σήμερα αποτελεί τη συνηθέστερη τεχνική για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση εξαιρετικά πολύπλοκων οργανικών ενώσεων. Το φασματομέτρο μαζών δρα ως ανιχνευτής εξαιρετικής επιλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα. Ο αναλυτής μαζών του φασματομέτρου μαζών ρυθμίζεται έτσι, ώστε να επιτρέπει την ανίχνευση ιόντος με προκαθορισμένη τιμή  $m/z$ , οπότε πλέον το χρωματογράφημα παρέχει χρωματογραφικές κορυφές μόνο για τις ουσίες που παρέχουν το συγκεκριμένο ιόν.

Στην παρούσα εργασία η ανάλυση πραγματοποιείται με αέριο χρωματογράφο Agilent 7890A συζευγμένο με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C (Εικόνα 3.9). Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η DB5MS (30 m x 0,25  $\mu\text{m}$  x 0,32 mm) από τη Supelco, USA. Το φέρον αέριο είναι το ήλιο (99,999 %) με μια σταθερή ροή 0,9 mL/min.



**Εικόνα 3.9** Αέριος χρωματογράφος Agilent 7890A συζευγμένος με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C

# Κεφάλαιο 4

---

---

## Ανάλυση Αποτελεσμάτων

---

---

**4.1** Κατανομή των υπό εξέταση ουσιών στην υγρή και στερεή φάση

**4.2** Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα

**4.3** Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό



## 4 Ανάλυση Αποτελεσμάτων

### 4.1. Κατανομή των υπό εξέταση ουσιών στην υγρή και στερεή φάση

Σε αυτό το κεφάλαιο διερευνήθηκε η κατανομή των υπό εξέταση ουσιών στη διαλυτή και στη στερεή φάση ώστε να εξετασθεί με βάση τον συντελεστή οκτανόλης-νερού και να συγκριθεί με την υπάρχουσα βιβλιογραφία.

Αρχικά αναφέρεται ο ορισμός του συντελεστή κατανομή οκτανόλης-νερού ή συντελεστή λιποφιλίας ( $K_{ow}$ ). Ο λιποφιλικός ή όχι χαρακτήρας μίας ουσίας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την πιθανότητα ενσωμάτωσης ή πρόσληψης από οργανισμούς, προσρόφησης σε στερεά που περιέχουν οργανική ύλη, κα. Ο λιποφιλικός χαρακτήρας μίας ένωσης μπορεί να προσεγγιστεί μέσω της τάσης της ένωσης να κατανέμεται μεταξύ οκτανόλης και νερού. Ως συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού  $K_{ow}$  μιας ουσίας A ορίζεται ο λόγος:

$$K_{ow} = \frac{[A_{οκτανόλη}]}{[A_{νερό}]}$$

όπου  $[A_{οκτ.}]$  και  $[A_{νερό}]$  είναι η διαλυτότητα της ουσίας σε οκτανόλη (με πολικός διαλύτης) και νερό (πολικός διαλύτης) αντίστοιχα. οι συγκεντρώσεις της A στην οκτανόλη και στο νερό αντίστοιχα. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή  $K_{ow}$ , τόσο υψηλότερη είναι και η μη πολική φύση της ουσίας. Η τιμή  $\text{Log}K_{ow}$  χρησιμοποιείται γενικά ως ένας δείκτης της τάσης μιας οργανικής ουσίας να προσροφηθεί από το έδαφος. Οι τιμές  $\text{Log}K_{ow}$  είναι αντιστρόφως ανάλογες με την υδατική διαλυτότητα και ανάλογες με το μοριακό βάρος της εκάστοτε ουσίας [U.S. Environmental Protection Agency, 2009]

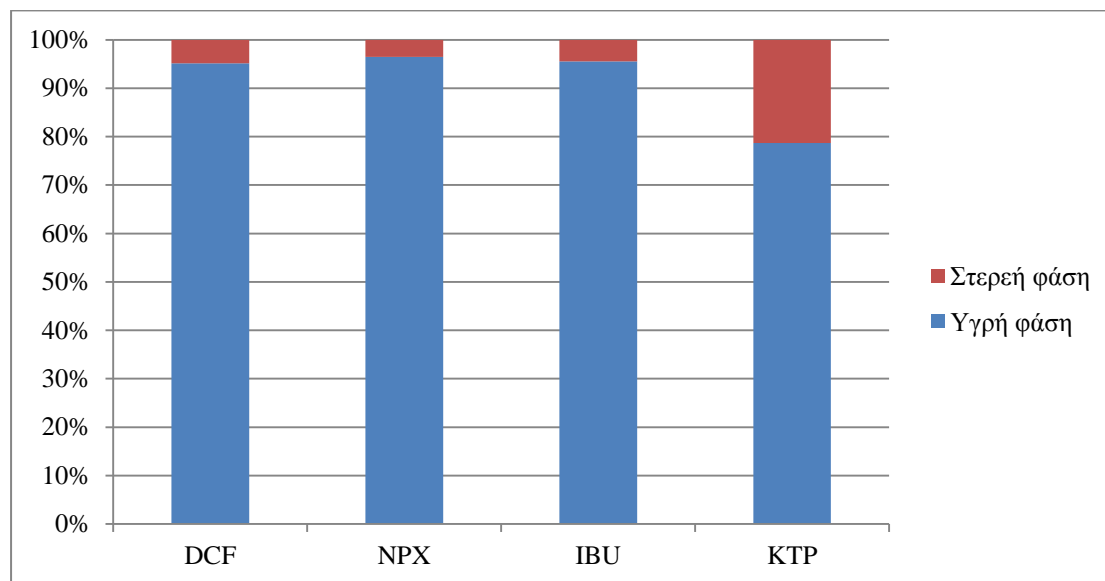
Το  $K_a$  (σταθερά οξύτητας) είναι ένα ποσοτικό μέτρο της 'δύναμης' ενός οξέος σε διάλυμα. Για τον συντελεστή  $pK_a$  ισχύει ότι όταν  $pH > pK_a$  κυριαρχούν στην ιονισμένη μορφή τους και έχουν την τάση να διαλύονται περισσότερο.

Επισημαίνεται ότι τα δείγματα εξετάστηκαν σε  $pH 7$  και με συγκέντρωση ολικών στερεών στα  $10\text{mg/l}$ .

#### 4.1.1. Φαρμακευτικές ουσίες

Οι φαρμακευτικές ουσίες εμφανίζουν υψηλότερες τιμές διαλυτότητας, στην ίδια θερμοκρασία, σε σύγκριση με τις τιμές διαλυτότητας που παρουσιάζουν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες. Επομένως, αναμένεται να παρουσιάζουν και υψηλότερα ποσοστά στην διαλυτή φάση. Αυτό οφείλετε στο γεγονός ότι τα δείγματα εξετάστηκαν  $pH 7$ . Οι συντελεστές των φαρμακευτικών ουσιών είναι αρκετά χαμηλότερες τόσο του  $pH$ , όσο και των συντελεστών  $pK_a$  των ενδοκρινικών διαταρακτών. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.1) δίνονται οι κατανομές

στη στερεή και στην διαλυτή φάση των φαρμακευτικών ουσιών όπως προέκυψαν πειραματικά.



**Διάγραμμα 4.1** Κατανομή των φαρμακευτικών ουσιών στην διαλυτή και στη στερεή φάση

Οι τιμές που προέκυψαν, συμβαδίζουν ως προς την κίνηση τους με τις τιμές που προέκυψαν για τις ίδιες ουσίες από το Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο (ΕΚΠΑ), το 2011 (Εικόνα 4.1).

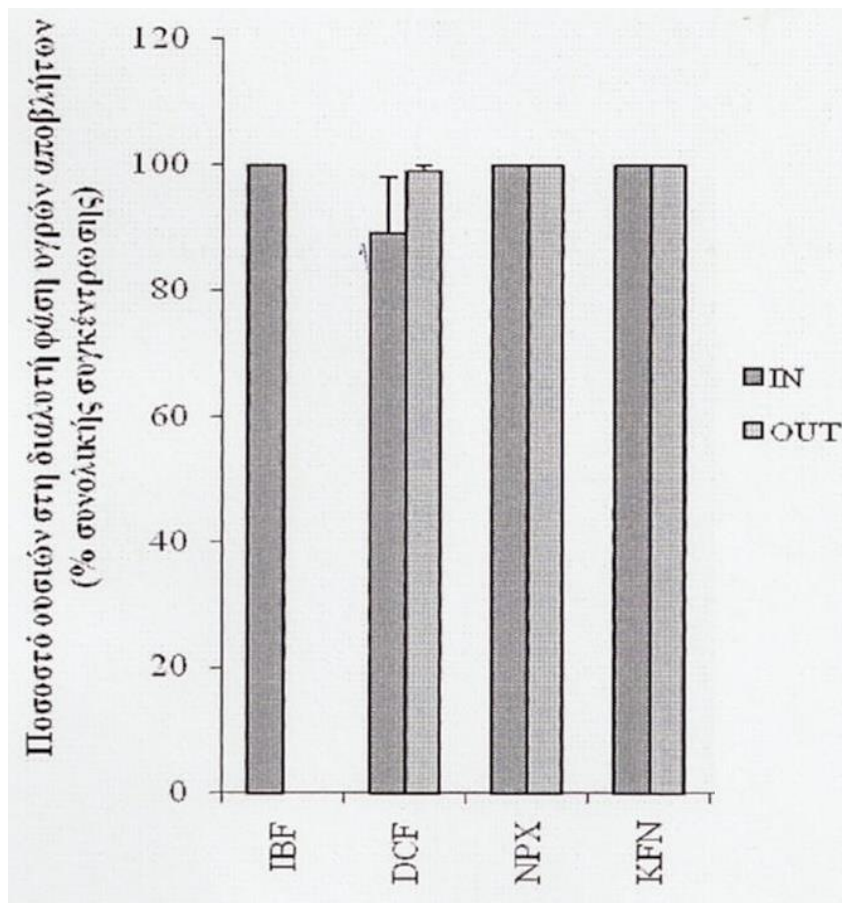
Σύμφωνα με το συντελεστή  $pK_a$  των ουσιών και το  $pH7$  που επικρατεί στο διάλυμα παρατηρείται ότι  $pH > pK_a$ , επομένως όλες οι υπό εξέταση φαρμακευτικές ουσίες αναμένεται να έχουν την τάση να διαλύονται στο νερό. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Πίνακας 4.1), η φαρμακευτική ουσία που έχει το μεγαλύτερο συντελεστή οκτανόλης – νερού είναι το diclofenac ( $\text{LogKow} = 4.51$ ), επομένως αναμένεται πως το DCF θα έχει τη μεγαλύτερη προσρόφηση στα στερεά. Πειραματικά προέκυψε πως το ποσοστό που έχει προσροφηθεί στα στερεά είναι μόνο το 5%. Εντούτοις τη μεγαλύτερη προσρόφηση στα στερεά παρουσιάζει η ουσία ketoprofen με συντελεστή οκτανόλης – νερού ( $\text{LogKow} = 4.45$ ) και ποσοστό προσρόφησης στη στερεή φάση 21%.

Η ουσία ibuprofen παρουσιάζει συντελεστή οκτανόλης – νερού  $\text{LogKow} = 3.97$ , και το ποσοστό της που προσροφήθηκε στη στερεή φάση προσδιορίστηκε πειραματικά 4.4%.

Τέλος, η φαρμακευτική ουσία paroxen παρουσιάζει συντελεστή οκτανόλης – νερού  $\text{LogKow} = 3.18$ , σε σύγκριση με τις υπόλοιπες φαρμακευτικές ουσίες αναμένεται η εν λόγω ουσία να παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό της στην διαλυτή φάση. Πειραματικά επαληθεύεται, καθώς η ουσία NPX παρουσιάζει ποσοστό στην διαλυτή φάση 96.5%.

**Πίνακας 4.1** Συντελεστές οκτανόλης – νερού (LogKow) και pKa των φαρμακευτικών ουσιών

Φαρμακευτική ουσία	Συντελεστής (LogKow)	Συντελεστής pKa
Diclofenac	4.51	4.15
Naproxen	3.18	4.15
Ibuprofen	3.97	4.91
Ketoprofen	4.45	4.45

**Εικόνα 4.1** Κατανομή των φαρμακευτικών ουσιών στη στερεά και στην υγρή φάση στην είσοδο και στην έξοδο του ΚΕΛΨ [Καναράς, 2011]

Η εικόνα 4.1 παρουσιάζει την κατανομή στην υγρή και στερεή φάση των φαρμακευτικών ουσιών στην είσοδο και στην έξοδο της ΚΕΛΨ, μελέτη του ΕΚΠΙΑ το 2011. Το NPX και το KTP παρουσιάζουν όλο σχεδόν το ποσοστό τους στην διαλυτή φάση. Αυτό στην περίπτωση μας συμβαίνει μόνο για την ουσία NPX, με ποσοστό στη διαλυτή φάση 96.5%, ενώ το KTP έχει ποσοστό μόνο στο 78.8%. Επιπλέον το DCF και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζει μείωση του ποσοστού του σε σύγκριση με το NPX. Για την ουσία IBU δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα.

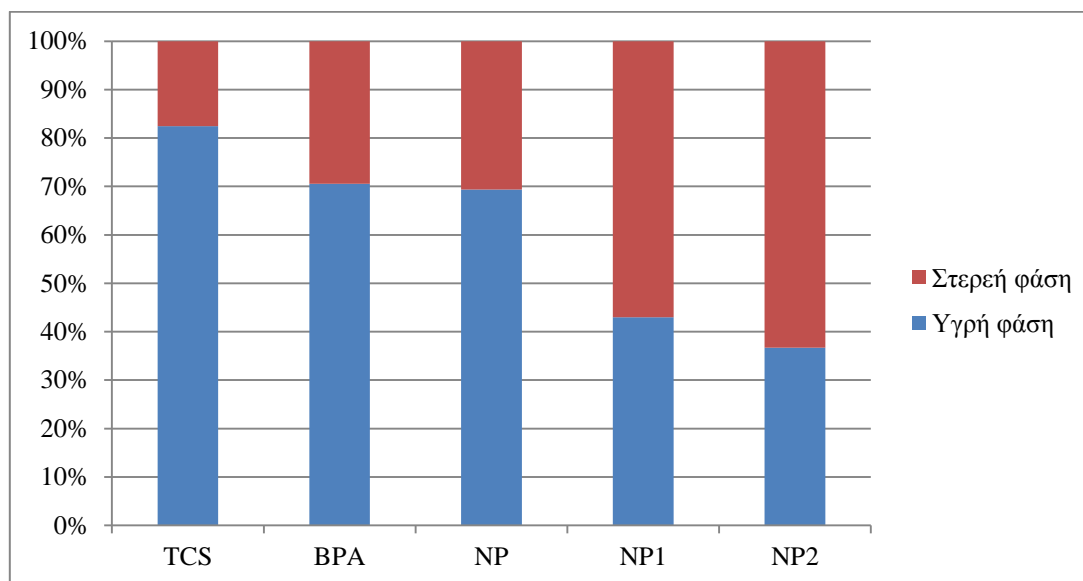
#### 4.1.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.2) δίνονται οι κατανομές στη στερεή και στην διαλυτή φάση των ενδοκρινικών διαταρακτών όπως προέκυψαν πειραματικά.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Πίνακας 4.2), ο ενδοκρινικός διαταράκτης που έχει το μεγαλύτερο συντελεστή οκτανόλης – νερού είναι το triclosan ( $\text{LogKow} = 4.76$ ), επομένως αναμένεται πως το TCS θα έχει τη μεγαλύτερη προσρόφηση στα στερεά. Πειραματικά προέκυψε πως το ποσοστό που έχει προσροφηθεί στα στερεά είναι μόνο το 17%. Η ουσία που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση στα στερεά είναι το  $\text{NP}_2\text{EO}$ , με συντελεστή οκτανόλης – νερού ( $\text{LogKow} = 4.21$ ) και ποσοστό προσρόφησης στη στερεή φάση 63%. Με την αμέσως επόμενη μεγαλύτερη προσρόφηση στα στερεά να παρουσιάζει η ουσία  $\text{NP}_1\text{EO}$ , με συντελεστή οκτανόλης – νερού ( $\text{LogKow} = 4.17$ ) και ποσοστό προσρόφησης στη στερεή φάση 57%.

Η ουσία nonylphenol παρουσιάζει συντελεστή οκτανόλης – νερού  $\text{LogKow} = 4.48$ , όμως το ποσοστό της που προσροφήθηκε στη στερεή φάση προσδιορίστηκε πειραματικά στο 30%.

Τέλος, ο ενδοκρινικός διαταράκτης bisphenol A παρουσιάζει συντελεστή οκτανόλης – νερού  $\text{LogKow} = 3.32$ , τον μικρότερο συντελεστή ανάμεσα στους υπό εξέταση ενδοκρινικούς διαταράκτες. Επομένως σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ενδοκρινικούς διαταράκτες αναμένεται να παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό της στην διαλυτή φάση. Κάτι τέτοιο όμως δεν επαληθεύεται πειραματικά, καθώς η ουσία BPA παρουσιάζει ποσοστό στην διαλυτή φάση 70%.



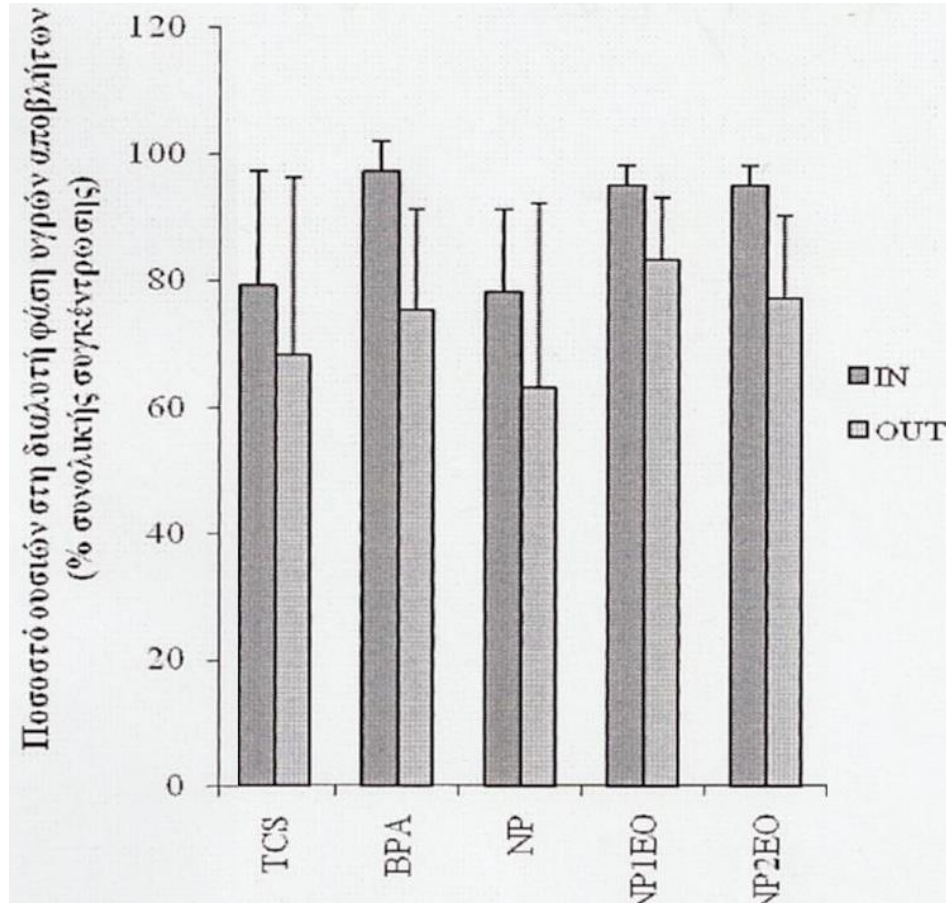
**Διάγραμμα 4.2** Κατανομή των ενδοκρινικών διαταρακτών στην διαλυτή και στη στερεή φάση

**Πίνακας 4.2** Συντελεστές οκτανόλης – νερού ( $\text{LogKow}$ ) και  $\text{pKa}$  των ενδοκρινικών διαταρακτών

Ενδοκρινικός διαταράκτης	Συντελεστής ( $\text{LogKow}$ )	Συντελεστής $\text{pKa}$
Triclosan	4.76	7.9
Bisphenol A	3.32	9.59–11.3
Nonylphenol	4.48	10.2
Nonylphenol monoethoxylate	4.17	-
Nonylphenol diethoxylate	4.21	-



Η εικόνα 4.2 παρουσιάζει την κατανομή στην υγρή και στερεή φάση των ενδοκρινικών διαταρακτών στην είσοδο και στην έξοδο της ΚΕΛΨ. Στις δύο περιπτώσεις η ουσία NP παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό στη διαλυτή φάση. Επιπλέον και στις δύο περιπτώσεις το NP<sub>1</sub>EO και το NP<sub>2</sub>EO εμφανίζουν κοντινά ποσοστά στη διαλυτή φάση και επίσης το ποσοστό του NP<sub>2</sub>EO είναι χαμηλότερο που ποσοστού του NP<sub>1</sub>EO.



**Εικόνα 4.2** Κατανομή των ενδοκρινικών διαταρακτών στη στερεά και στην υγρή φάση στην είσοδο και στην έξοδο του ΚΕΛΨ (ΕΚΠΑ2011)

#### **4.2. Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή υπερϊώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα**

Στο πλαίσιο του πειράματος μελετήθηκε η τύχη πέντε ενδοκρινικών διαταρακτών (triclosan, bisphenol A, nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate) και τεσσάρων φαρμακευτικών ουσιών (diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen) καθώς επίσης και δύο ενώσεων (1-OH-BTRi, BTH) κατά την εφαρμογή υπερϊώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το κέντρο επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας (ΚΕΛΨ). Τα πειράματα και η ανάλυση των δεδομένων για τις φαρμακευτικές ουσίες και τους ενδοκρινικούς διαταράκτες διενεργήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Για τις δύο ουσίες (1-OH-BTRi, BTH) η ανάλυση

πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε πείραμα με την εφαρμογή τριών δόσεων UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Επιπλέον, για δόση υπεριώδους ακτινοβολίας 150mJ/cm<sup>2</sup> πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκέντρωση στερεών (10 και 60mgTSS/l) και συγκέντρωσης χουμικών οξέων (20mgDOM/l).

Συνολικά σε 3 λίτρα δευτεροβάθμιων επεξεργασμένων λυμάτων πραγματοποιήθηκε ο εμβολιασμός με τις ενδοκρινικούς διαταράκτες και τις φαρμακευτικές ουσίες με αρχική συγκέντρωση κάθε ουσίας τα 1000ng/l, η διαδικασία περιγράφεται λεπτομερειακώς στο κεφάλαιο 3.4.

Σε κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε το προφίλ των λυμάτων, σύμφωνα με το κεφάλαιο 3.1, δηλαδή προσδιορίστηκαν τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και η διαπερατότητα. Το προφίλ των λυμάτων δίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.3).

**Πίνακας 4.3** Προφίλ λυμάτων πριν την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας UV

<b>Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)</b>	8mg/l
<b>Ολικό COD</b>	34mg/l
<b>Διαπερατότητα (T%)</b>	46%

#### **4.2.1. Επίδραση διαφορετικής δόσης υπεριώδους ακτινοβολίας στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών**

Η υπεριώδης ακτινοβολία UV είναι μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας, που χρησιμοποιείται τόσο στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων όσο και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού με στόχο την καταστροφή των μικροοργανισμών (απολύμανση) που βρίσκονται στα λύματα ή στο πόσιμο νερό αντίστοιχα. Η συνήθης δόση υπεριώδης ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται για απολύμανση κυμαίνεται μεταξύ 70nm – 150mJ/cm<sup>2</sup>.

Οι υπό εξέταση ουσίες, καθώς και επιπλέον δύο (1-OH-BTRi, BTH) με αρχικό spike τα 1000ng/l δέχτηκαν συνολικά τρεις δόσεις ακτινοβολίας UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Σύμφωνα με το κεφάλαιο 3.5.1 και με τις αντίστοιχες εξισώσεις πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί για τη χρονική διάρκεια έκθεσης των δειγμάτων στην ακτινοβολία ανάλογα με την απαιτούμενη δόση UV καθώς επίσης και ανάλογα με την ένταση της ακτινοβολίας της λάμπας UV. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα που προέκυψαν, όπως η χρονική διάρκεια έκθεσης και η ακτινοβολία για το κάθε δείγμα ανάλογα με τη δόση (Πίνακας 4.4).

Για κάθε δόση UV προέκυπταν συνολικά 6 δείγματα, τρία blank (triplicate) χωρίς ακτινοβολία για τη σωστή επαναληψιμότητα των πειραμάτων και 3 δείγματα με την εκάστοτε ακτινοβολία (triplicate) ώστε τα αποτελέσματα να είναι τριπλά ελεγμένα. Στη συνέχεια, τα δείγματα διηθήθηκαν σε φίλτρα, με αυτό τον τρόπο προέκυψαν για κάθε δόση ακτινοβολίας δώδεκα (12) δείγματα.

Συνολικά για τις τρεις δόσεις UV προέκυψαν 18 δείγματα τα οποία βρισκόταν σε ογκομετρικές φιάλες και αρχικά αναλύθηκαν σύμφωνα με το κεφάλαιο 3.2.6.1 και 18 μεμβράνες οι οποίες αναλύθηκαν σύμφωνα με το κεφάλαιο 3.2.6.2.

Τέλος όλα τα δείγματα οδηγήθηκαν για ανάλυση στον αέριο φασματοφωτόμετρο (GC-MC) σύμφωνα με το κεφάλαιο 3.2.8.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε μορφή διαγραμμάτων για κάθε ουσία κατά την εφαρμογή της υπεριώδης ακτινοβολίας.

**Πίνακας 4.4** Δόση και ένταση ακτινοβολίας καθώς και χρόνος έκθεσης στο UV

Δόση ακτινοβολίας mJ/cm <sup>2</sup>	Ένταση ακτινοβολίας συστήματος UV (W/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος έκθεσης στην ακτινοβολία UV (min)
0	-	0
70	2.2*10 <sup>-4</sup>	15
150	2.2*10 <sup>-4</sup>	31
1000	2.1*10 <sup>-4</sup>	220

#### 4.2.1.1. Φαρμακευτικές ουσίες

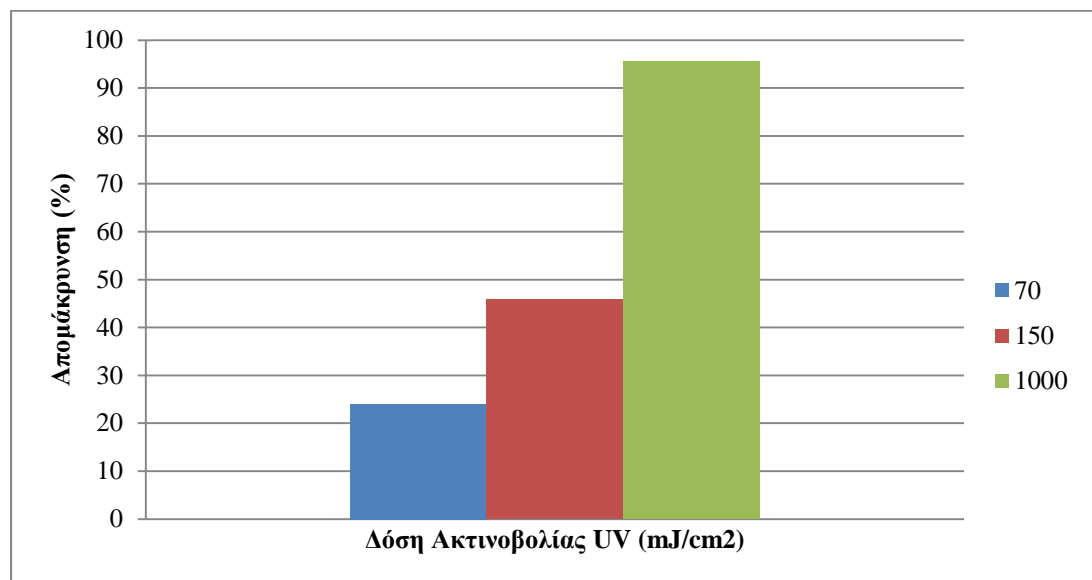
##### 4.2.1.1.1. Diclofenac (DCF)

Για την απομάκρυνση του DCF από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν οι δόσεις 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup> παρουσίασαν απομακρύνσεις 24%, 45% και 95% αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.3). Συμπερασματικά για δόσεις ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιούνται για απολύμανση (<150mJ/cm<sup>2</sup>) οι απομακρύνσεις κυμάνθηκαν έως το 45%. Παρόμοια αποτελέσματα απομακρύνσεων προέκυψαν και από τη μελέτη Beaza et al., 2011, όπου για δόσεις UV μεταξύ 40 και 140mJ/cm<sup>2</sup> οι απομακρύνσεις του DCF κυμαινόταν από 21% έως 44%. Επιπλέον, για εφαρμογή δόσεων 70 – 150mJ/cm<sup>2</sup>, σε μεταπτυχιακή εργασία που διενεργήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ προέκυψε παρόμοιες απομακρύνσεις [Κοκκινίδου, 2012]. Αντίστοιχα, σε πιλοτική κλίμακα ΕΕΛ εφαρμόστηκε UV ακτινοβολία με ένταση 250kJ/cm<sup>2</sup>, με αποτέλεσμα το 29% του DCF να απομακρυνθεί [Gagnon et al., 2008].

Για την πολύ υψηλή δόση (1000mJ/cm<sup>2</sup>) ακτινοβολίας η απομάκρυνση (95%) ήταν πολύ ικανοποιητική. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από την εργασία της Κοκκινίδου, 2012. Αντίστοιχες απομακρύνσεις αναφέρουν και οι Kim et al., 2009 όπου χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) στα 254nm και με δόση τα 923mJ/cm<sup>2</sup>. Η απομάκρυνση του DCF μετά από αυτή τη δόση ακτινοβολίας ήταν >90%.

Σε άλλη μια μελέτη [Giri et al., 2011] χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) με ακτινοβολία στα 254nm. Η απομάκρυνση του DCF μετά από 30min ακτινοβολίας κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα, >95%.

Σε αντίθεση με τις δύο παραπάνω μελέτες, υπάρχουν και προηγούμενες μελέτες των [Canonica et al., 2008] και [Vonga et al., 2004] που έδειξαν φωτόλυση του DCF κατά 27% και 39% αντίστοιχα, σε παρόμοιες πειραματικές συνθήκες.

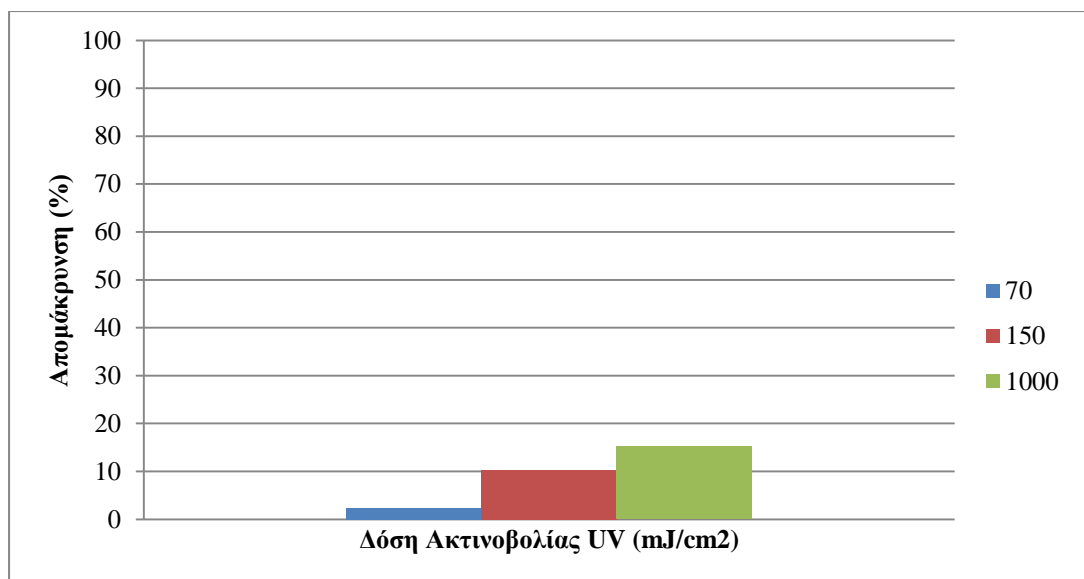


**Διάγραμμα 4.3** Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF σε διαφορετικές δόσεις UV

#### 4.2.1.1.2. Naproxen (NPX)

Για την απομάκρυνση του NPX από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν οι δόσεις 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup> παρουσίασαν απομακρύνσεις 2.5%, 10% και 15% αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.4). Συμπερασματικά για δόσεις ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιούνται για απολύμανση (<150mJ/cm<sup>2</sup>) οι απομακρύνσεις κυμάνθηκαν έως το 10%, επιπλέον σε πολύ υψηλή δόση (1000mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση ήταν πολύ χαμηλή.

Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και σε άλλες μελέτες. Αρχικά, για δόση UV 923mJ/cm<sup>2</sup> η απομάκρυνση του NPX ήταν 20%, η ίδια μελέτη αναφέρει ότι για να επέλθει απομάκρυνση 90% του NPX θα πρέπει η δόση να είναι 1690mJ/cm<sup>2</sup> [Kim H., et al., 2009]. Ακόμα, η μελέτη Crosina, 2006 αναφέρει ότι εφαρμόζονται δόσεις UV 40mJ/cm<sup>2</sup> και 1000mJ/cm<sup>2</sup> και πετυχαίνουν απομακρύνσεις 5% και 20% αντίστοιχα. Τέλος για παρόμοιες δόσεις υπερϊώδους ακτινοβολίας (80 – 150mJ/cm<sup>2</sup> και 1000mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση του NPX ήταν αμελητέα [Κοκκινίδου, 2012]

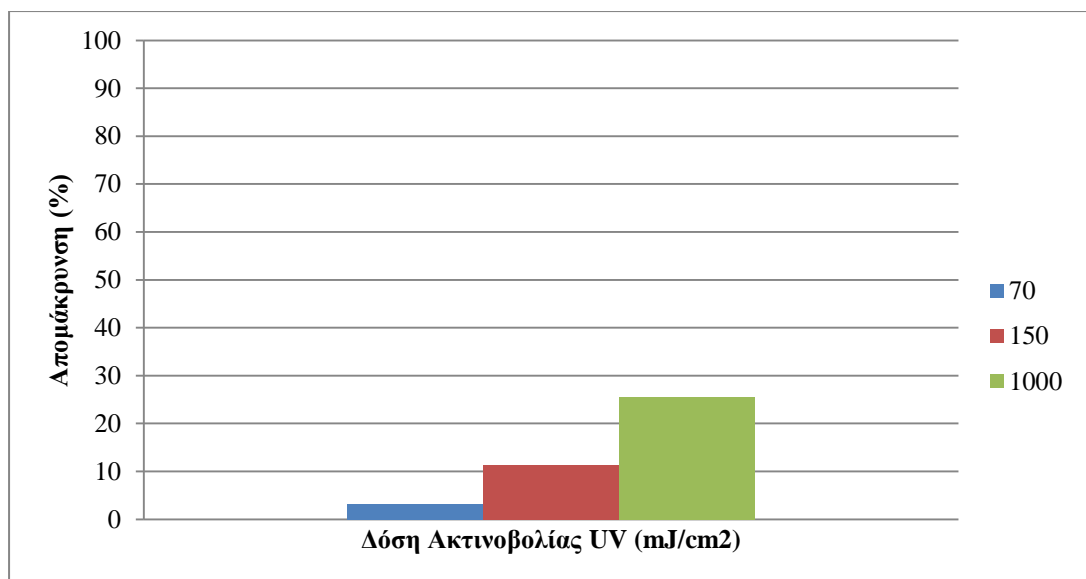


**Διάγραμμα 4.4** Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX σε διαφορετικές δόσεις UV

#### 4.2.1.1.3. Ibuprofen (IBU)

Για την απομάκρυνση του IBU από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν οι δόσεις 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup> παρουσίασαν απομακρύνσεις 3.2%, 11% και 25% αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.5). Συμπερασματικά για δόσεις ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιούνται για απολύμανση (<150mJ/cm<sup>2</sup>) οι απομακρύνσεις κυμάνθηκαν έως το 11%, επιπλέον σε πολύ υψηλή δόση (1000mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση ήταν χαμηλή (25%).

Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και σε άλλες μελέτες. Για δόση UV 200mJ/cm<sup>2</sup> η απομάκρυνση του IBU ήταν 15% [Gagnon et al., 2008]. Αντιθέτως, για δόση ακτινοβολίας 40mJ/cm<sup>2</sup> ο βαθμός απομάκρυνσης του IBU ήταν <30% [Pal et al., 2010]. Για υψηλές δόσεις 1272mJ/cm<sup>2</sup> η απομάκρυνση του IBU έφτασε το 28% [Fang et al.,2009]. Τέλος για παρόμοιες δόσεις υπερϊώδους ακτινοβολίας (80 – 150mJ/cm<sup>2</sup> και 1000mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση του IBU ήταν αμελητέα [Κοκκινίδου, 2012]



**Διάγραμμα 4.5** Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU σε διαφορετικές δόσεις UV

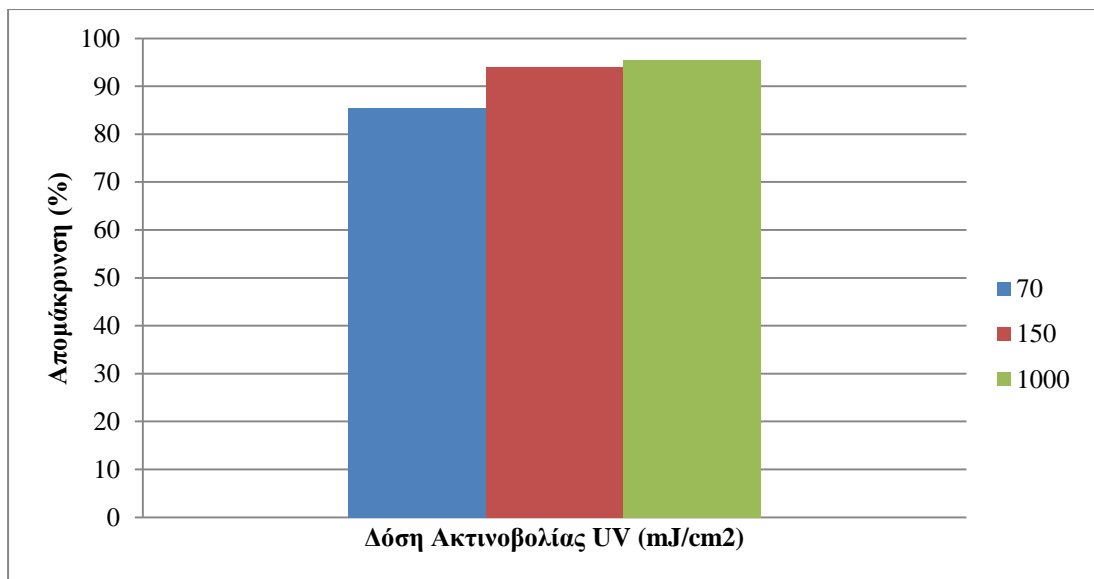
#### 4.2.1.1.4. Ketoprofen (KTP)

Για την απομάκρυνση του KTP από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν οι δόσεις 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup> παρουσίασαν απομακρύνσεις 85%, 94% και 95.5% αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.6). Συμπερασματικά για δόσεις ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιούνται για απολύμανση (<150mJ/cm<sup>2</sup>) οι απομακρύνσεις κυμάνθηκαν σε πολύ υψηλά επίπεδα έως 94%, δηλαδή απομακρύνσεις απολύτως ικανοποιητικές. Επιπλέον, σε πολύ υψηλή δόση (1000mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση δεν παρουσίασε μεγάλη μεταβολή (95.5%).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι παρόμοια με άλλες μελέτες. Για ακτινοβολία στα 254nm η απομάκρυνση του KTP μετά από 30min ακτινοβολίας κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα, >95% [Giri et al., 2011].

Επιπλέον, για χαμηλές δόσεις 38mJ/cm<sup>2</sup> η απομάκρυνση του KTP ήταν 90% [Kim et al., 2009]. Ακόμα για τις τυπικές δόσεις απολύμανσης η απομάκρυνση κυμάνθηκε μεταξύ 50–90% [Pereira et al., 2007]. Τέλος για παρόμοιες δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας (80 – 150mJ/cm<sup>2</sup> και 1000mJ/cm<sup>2</sup>) το KTP παρουσίασε παρόμοιες απομακρύνσεις [Κοκκινίδου, 2012]

Τα παραπάνω στοιχεία συνηγορούν με το γεγονός ότι το KTP μετασχηματίζεται άμεσα υπό την υπεριώδη ακτινοβολία μέσω άμεσης φωτόλυσης [Matamoros et al., 2009].



**Διάγραμμα 4.6** Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP σε διαφορετικές δόσεις UV

#### 4.2.1.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

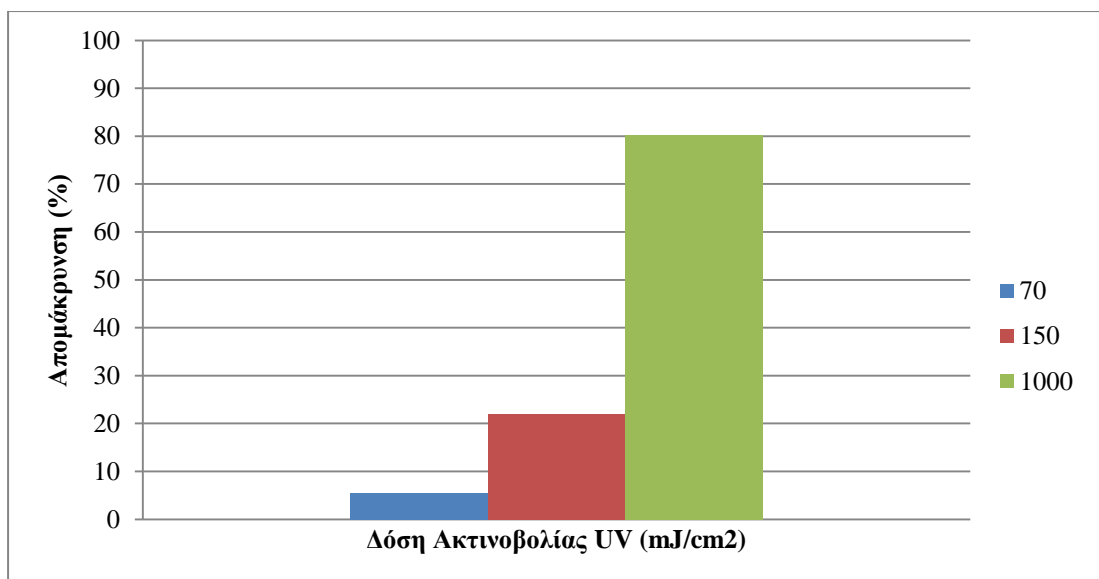
##### 4.2.1.2.1. Triclosan (TCS)

Για την απομάκρυνση του TCS από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν οι δόσεις 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup> παρουσίασαν απομακρύνσεις 5.5%, 22% και 80% αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.7). Συμπερασματικά για δόσεις ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιούνται για απολύμανση (<150mJ/cm<sup>2</sup>) οι απομακρύνσεις κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα έως 22%. Επιπλέον, σε πολύ υψηλή δόση (1000mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση παρουσίασε μεγάλη μεταβολή και έφτασε στο 80%.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι παρόμοια με άλλες μελέτες. Για χαμηλές δόσεις ακτινοβολίας 25mJ/cm<sup>2</sup> η απομάκρυνση έφτασε το 36% [Gagnon et al., 2008] και για δόσεις ακτινοβολίας 80 - 150mJ/cm<sup>2</sup> η απομάκρυνση έφτασε το 50% [Κοκκινίδου, 2012].

Για δόση 1000mJ/cm<sup>2</sup> σε υπερκάθαρο νερό αναφέρεται πολύ ικανοποιητική συνολική απομάκρυνση του TCS που φτάνει το 98% [Crosina et al., 2006].

Αντίθετα, οι μελέτες [Snyder et al., 2003] και [Κοκκινίδου, 2012] σε παρόμοιες δόσεις ακτινοβολίας αναφέρουν ποσοστά απομακρύνσεων της τάξης του 80%.

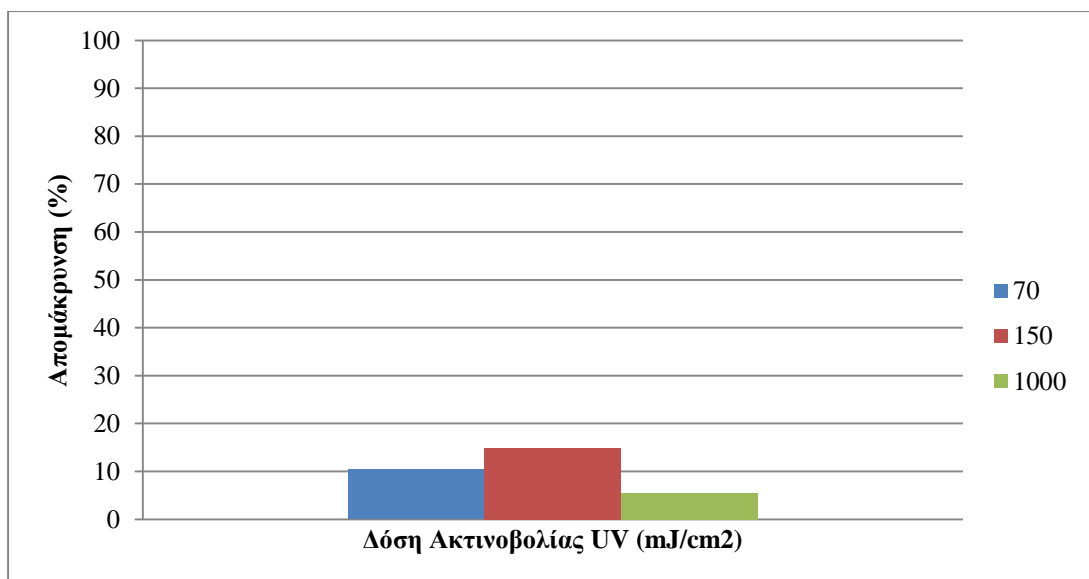


**Διάγραμμα 4.7** Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS σε διαφορετικές δόσεις UV

#### 4.2.1.2.2. Bisphenol A (BPA)

Για την απομάκρυνση του BPA από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν οι δόσεις 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup> παρουσίασαν απομακρύνσεις 10%, 15% και 5.5% αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.8). Συμπερασματικά για δόσεις ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιούνται για απολύμανση (<150mJ/cm<sup>2</sup>) οι απομακρύνσεις δεν παρουσιάζουν καθόλου ικανοποιητικές απομακρύνσεις καθώς φτάνουν έως το 15%. Παρόμοια αποτελέσματα απομακρύνσεων παρουσιάζονται και στη μελέτη Baeza et al., 2011, καθώς αναφέρουν απομάκρυνση του BPA κοντά στο 3% για δόση 40mJ/cm<sup>2</sup>. Επιπλέον, σε πολύ υψηλή δόση (1000mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση παρουσίασε μείωση και έφτασε στο 5.5%, αντίστοιχα στη μελέτη οι Chen et al., 2006 αναφέρουν ότι μια λάμπα LP είναι αναποτελεσματική ακόμα και αν λειτουργεί σε ένταση 5000mJ/cm<sup>2</sup>. Αντίστοιχα αποτελέσματα με αμελητέες απομακρύνσεις προέκυψαν από τη μεταπτυχιακή εργασία της Κοκκινίδου, 2012.

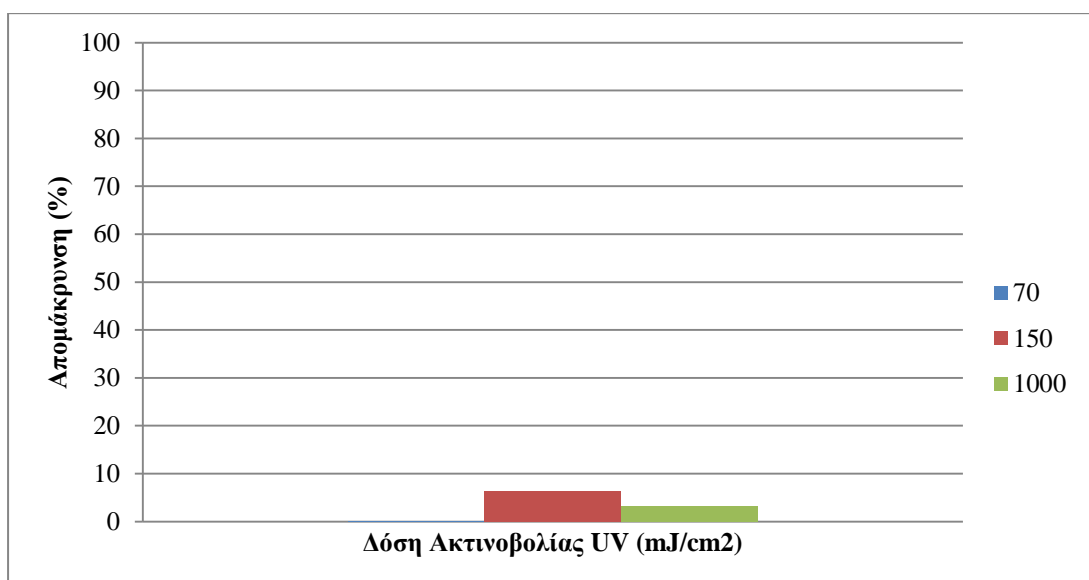




**Διάγραμμα 4.8** Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA σε διαφορετικές δόσεις UV

#### 4.2.1.2.3. Nonylphenol (NP)

Για την απομάκρυνση του NP από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν ακόμα και στην υψηλή δόση (1000mJ/cm<sup>2</sup>) παρουσίασαν αμελητέες απομακρύνσεις που έφτασαν έως το 6% (Διάγραμμα 4.9). Αντίστοιχα αποτελέσματα με αμελητέες απομακρύνσεις προέκυψαν από τη μεταπτυχιακή εργασία της Κοκκινίδου, 2012.



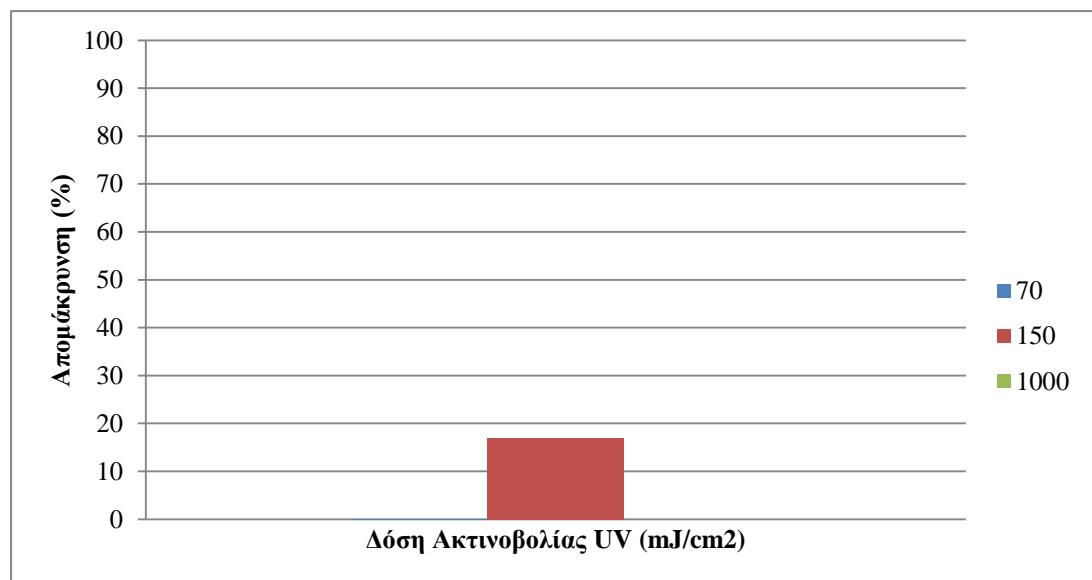
**Διάγραμμα 4.9** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP σε διαφορετικές δόσεις UV

#### 4.2.1.2.4. Ethoxylates Nonylphenol (NP1EO) και (NP2EO)

Για την απομάκρυνση του NP1EO από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόστηκαν τρεις δόσεις UV, 70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>. Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν είναι παρόμοια με την NP, καθώς και στις τρεις δόσεις

οι απομακρύνσεις ήταν αμελητέες. Μόνο στη δόση των  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$  παρατηρήθηκε απομάκρυνση που έφτασε έως το 17% (Διάγραμμα 4.10).

Στην περίπτωση του NP<sub>2</sub>EO και στις τρεις δόσεις UV που εφαρμόστηκαν οι απομακρύνσεις ήταν μηδενικές.



**Διάγραμμα 4.10** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP1EO σε διαφορετικές δόσεις UV

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.5) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την επεξεργασία δευτεροβάθμιων λυμάτων τα οποία είχαν εμβολιαστεί με φαρμακευτικές ουσίες (diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen) και ενδοκρινικούς διαταράκτες (triclosan, bisphenol A, nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate). Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν να μελετηθεί η τύχη αυτών των ουσιών κατά την απολύμανση των λυμάτων με υπεριώδη ακτινοβολία UV, καθώς οι τυπικές εντάσεις UV που εφαρμόζονται για την απολύμανση κυμαίνονται μεταξύ του  $40\text{--}150\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας δεν είναι ικανοποιητική μέθοδος απομάκρυνσης αυτών των ουσιών, με αποτέλεσμα ένα κλάσμα των συγκεντρώσεών τους να καταλήγει στον αποδέκτη. Ειδικά για την περίπτωση τυπικής δόσης UV (70 και  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) τα αποτελέσματα δεν είναι ενθαρρυντικά, καθώς μόνο μια ουσία (ketoprofen) παρουσίασε ικανοποιητική απομάκρυνση. Στην περίπτωση της υψηλής δόσης ( $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) μόνο τρεις ουσίες (diclofenac, ketoprofen και triclosan) παρουσίασαν ικανοποιητικές απομακρύνσεις.

Αντίθετα, πέντε ουσίες (naproxen, ibuprofen, bisphenol A, nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate και nonylphenol diethoxylate) και για τις τρεις δόσεις ακτινοβολίας παρουσίασαν αμελητέες απομακρύνσεις.

**Πίνακας 4.5** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απομακρύνσεων κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας UV

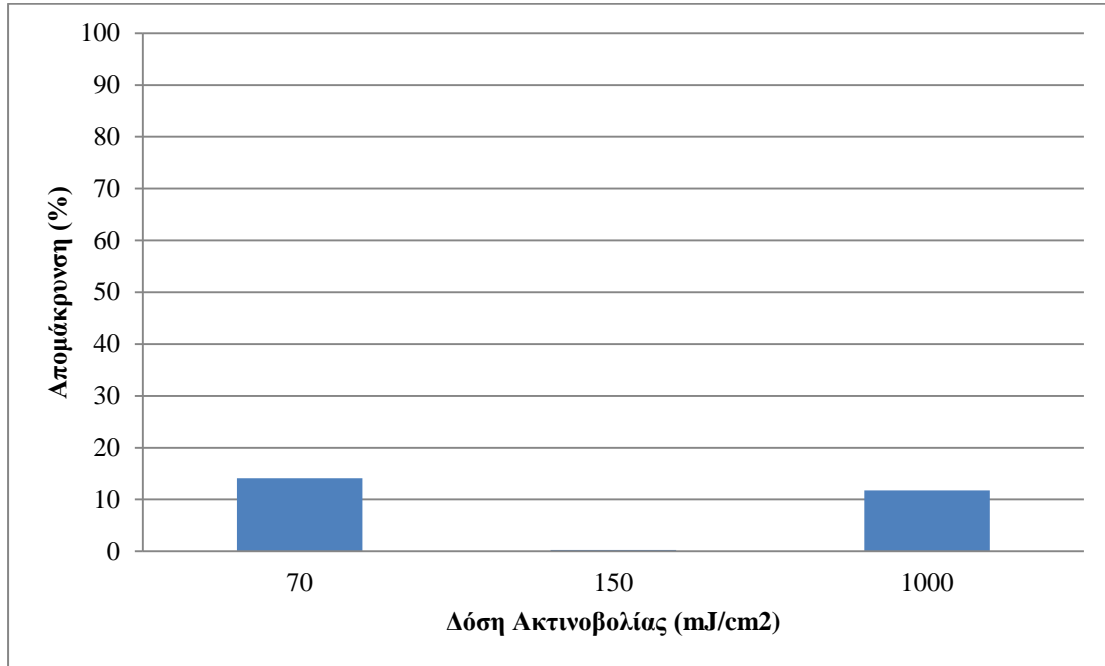
Ουσία	Τυπικές Δόσεις UV		Υψηλή δόση UV
	70mJ/cm2	150mJ/cm2	1000mJ/cm2
Diclofenac	24%	45%	95%
	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)	(Ικανοποιητική)
Naproxen	2.5%	10%	15%
	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)
Ibuprofen	3%	11%	25%
	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)
Ketoprofen	85%	94%	95%
	(Ικανοποιητική)	(Ικανοποιητική)	(Ικανοποιητική)
Triclosan	5%	22%	80%
	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)	(Ικανοποιητική)
Bisphenol A	10%	15%	5.5%
	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)
Nonylphenol	0%	6%	3%
	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)
Nonylphenol monoethoxylate	0%	17%	0%
	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)
Nonylphenol diethoxylate	0%	0%	0%
	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)	(Αμελητέα)

**4.2.1.3. Βενζοτριαζόλη (1-OH-BTRi) και Βενζοθειαζόλη(BTH).**

Σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός με 1000ng/lit των ουσιών και εφαρμόστηκαν οι τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας που έχουν περιγραφεί σε προηγούμενα κεφάλαια.

**4.2.1.3.1. Βενζοτριαζόλη (1-OH-BTR)**

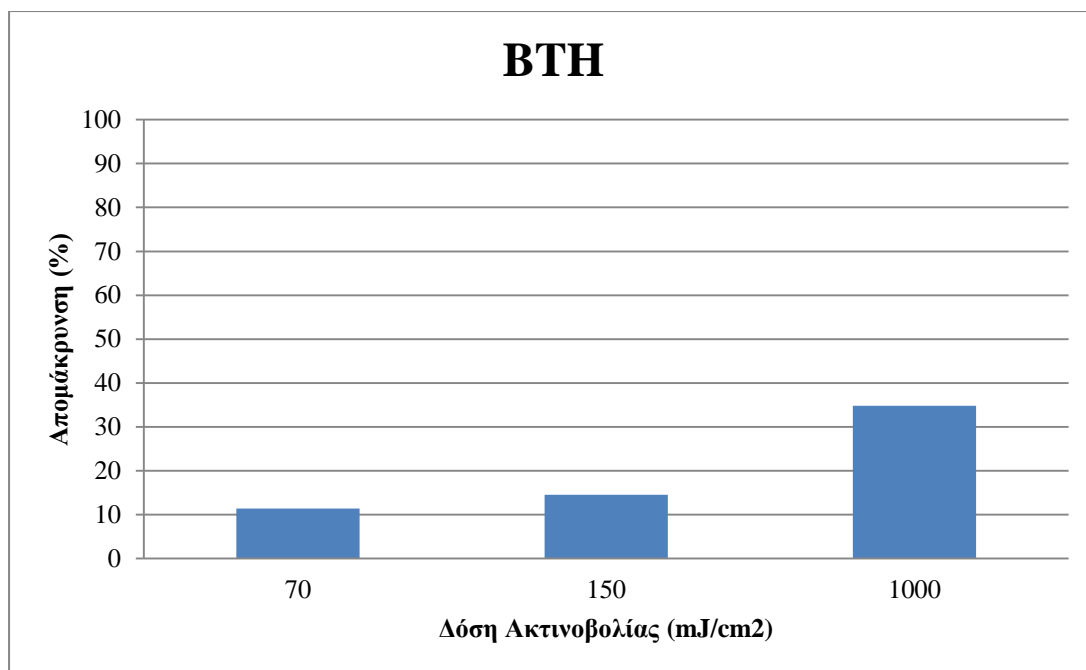
Αρχικά, για την ουσία BTR (Διάγραμμα 4.11) παρατηρούνται αμελητέες απομακρύνσεις (<14%) κατά την εφαρμογή και των τριών δόσεων υπεριώδους ακτινοβολίας. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από τη διεθνή βιβλιογραφία, καθώς με χρήση λάμπας LP (80W) η εν λόγω ένωση παρουσίασε απομάκρυνση κατά 10% για παρόμοια δόση ακτινοβολίας [Sichel et al., 2011].



**Διάγραμμα 4.11** Ποσοστό απομάκρυνσης του 1-OH-BTRi σε διαφορετικές δόσεις UV

**4.2.1.3.2. Βενζοθειαζόλη (BTH)**

Για την ουσία BTH (Διάγραμμα 4.12) παρατηρούνται αμελητέες απομακρύνσεις (<14%) κατά την εφαρμογή των δόσεων υπεριώδους ακτινοβολίας (70 και 150mJ/cm<sup>2</sup>). Επίσης κατά την εφαρμογή της υψηλής δόσης UV (1000mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση αυξάνει αλλά δε φτάνει σε ικανοποιητικά επίπεδα απομάκρυνσης (34%).



**Διάγραμμα 4.12** Ποσοστό απομάκρυνσης του BTH σε διαφορετικές δόσεις UV

#### 4.2.2. Επίδραση συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία

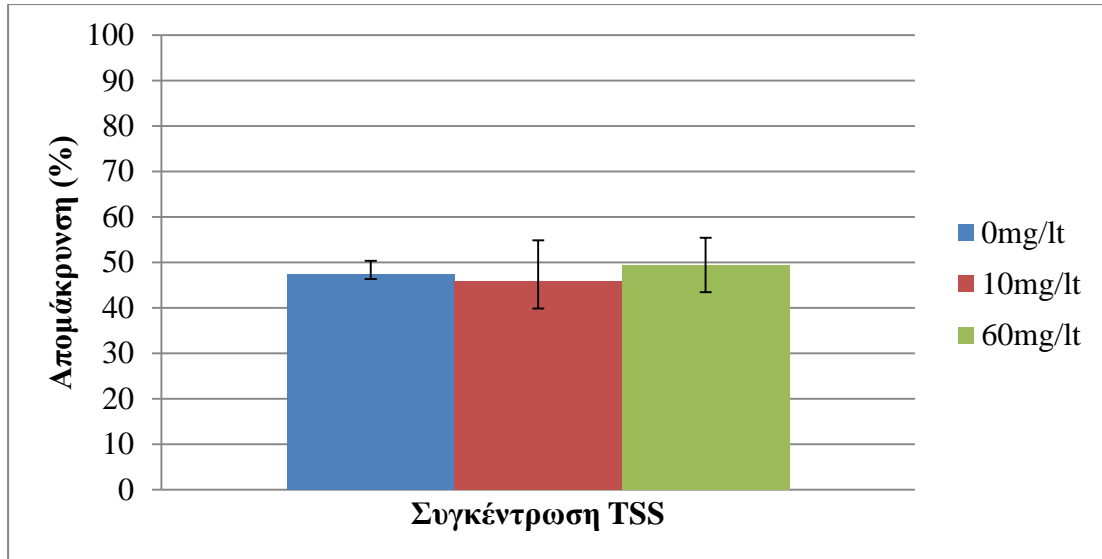
Στο πείραμα εξετάστηκε η τύχη των ουσιών για διαφορετική συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) για μια συγκεκριμένη δόση UV. Συνολικά εξετάστηκαν τρεις συγκεντρώσεις ολικών αιωρούμενων στερεών, 0mg/l, 10mg/l και 60mg/l, για δόση υπεριώδους ακτινοβολίας 150mJ/cm<sup>2</sup>.

##### 4.2.2.1. Φαρμακευτικές ουσίες

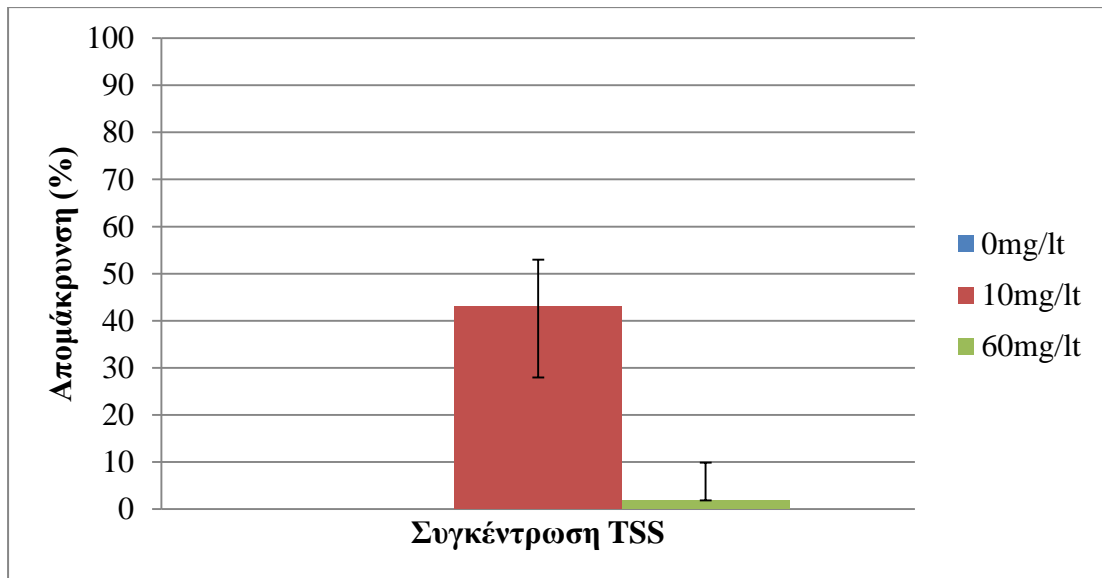
###### 4.2.2.1.1. Diclofenac (DCF)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.13, 4.14 και 4.15) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας diclofenac στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/l) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του DCF το 95% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 5% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή φάση δε διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας.

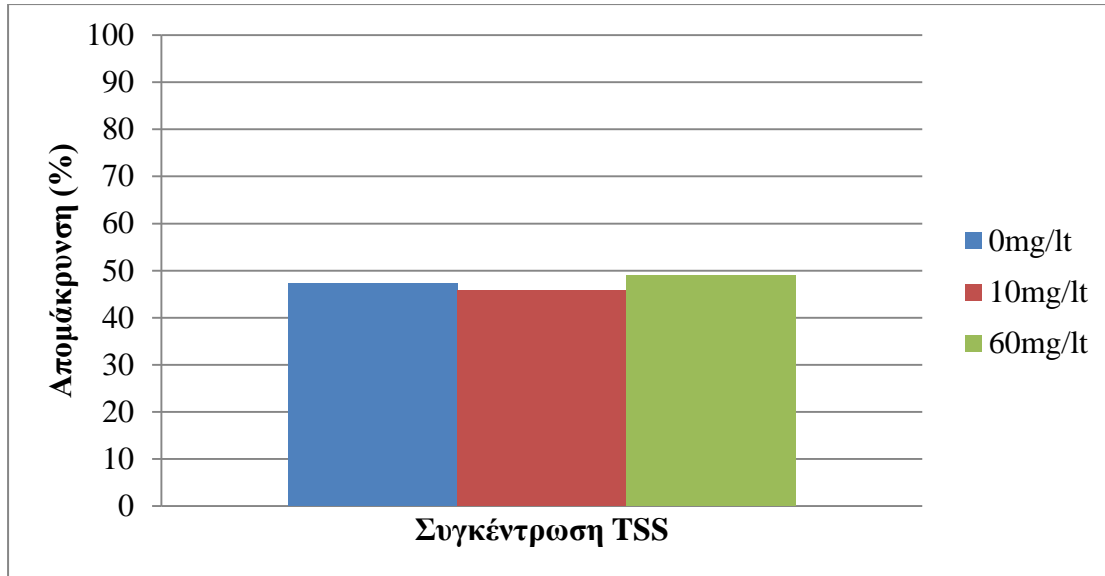
Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις τρεις συγκεντρώσεις οι συνολικές απομακρύνσεις παραμένουν σταθερές (~47%).



**Διάγραμμα 4.13** Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.14** Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

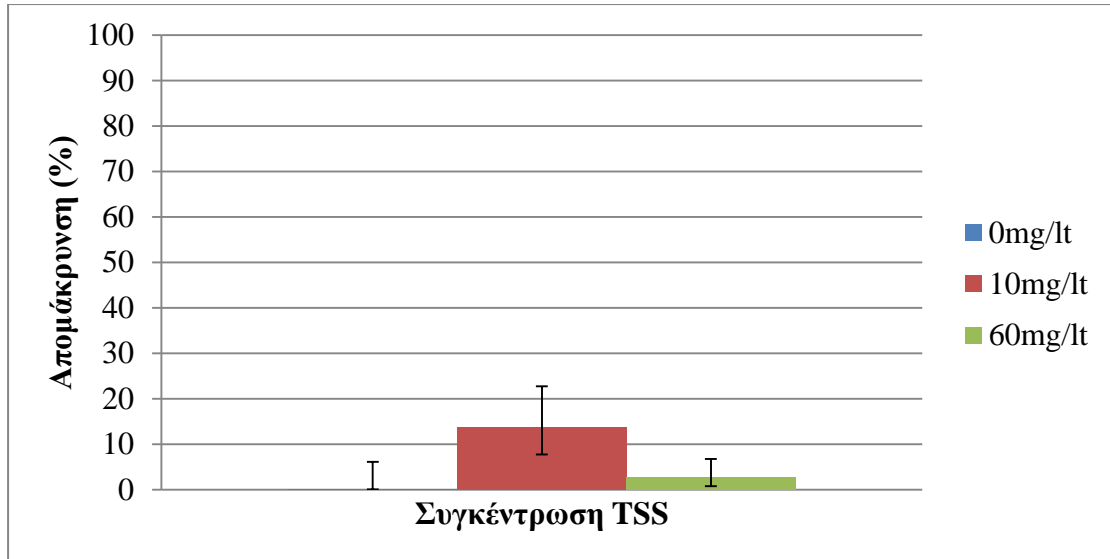


**Διάγραμμα 4.15** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του DCF σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

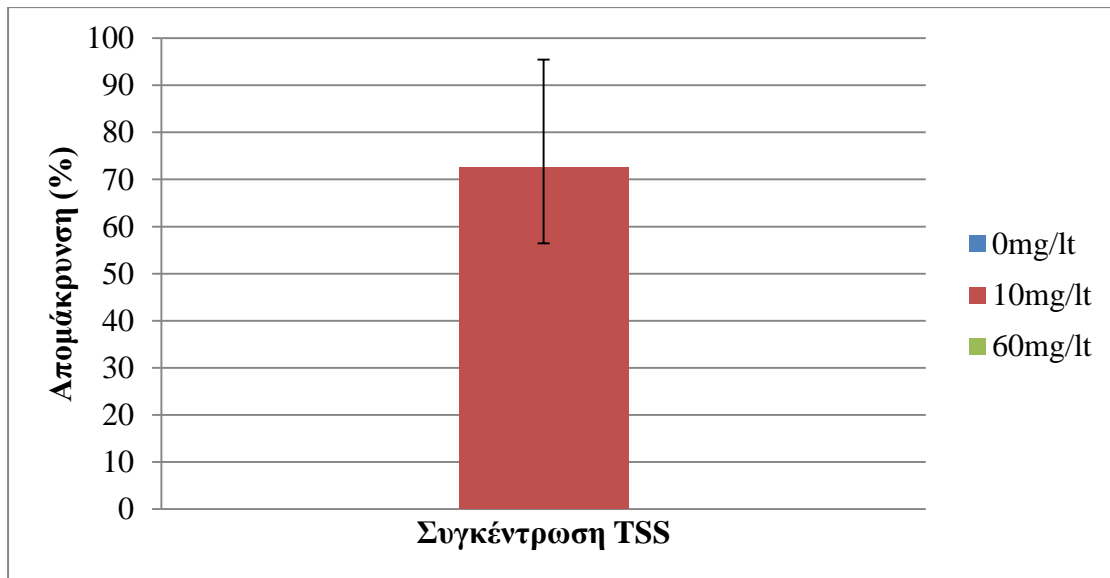
#### 4.2.2.1.2. Naproxen (NPX)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.16, 4.17 και 4.18) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας naproxen στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/Lt) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του NPX το 96.5% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 3.5% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή φάση δε διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν επηρεάζει την συνολική απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις τρεις συγκεντρώσεις οι συνολικές απομακρύνσεις παραμένουν αμελητέες (<16%).

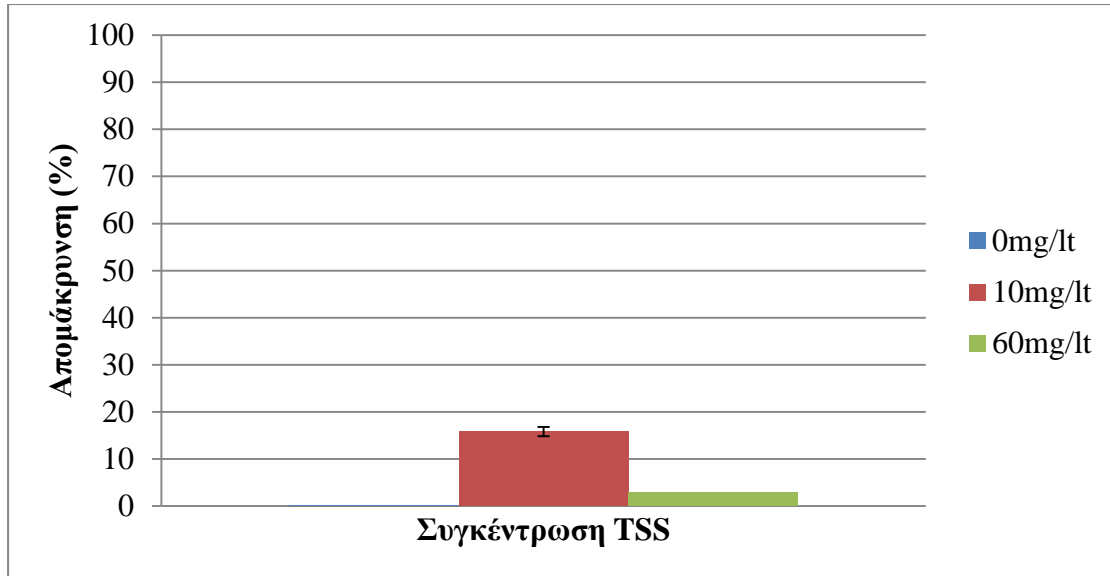


**Διάγραμμα 4.16** Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.17** Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



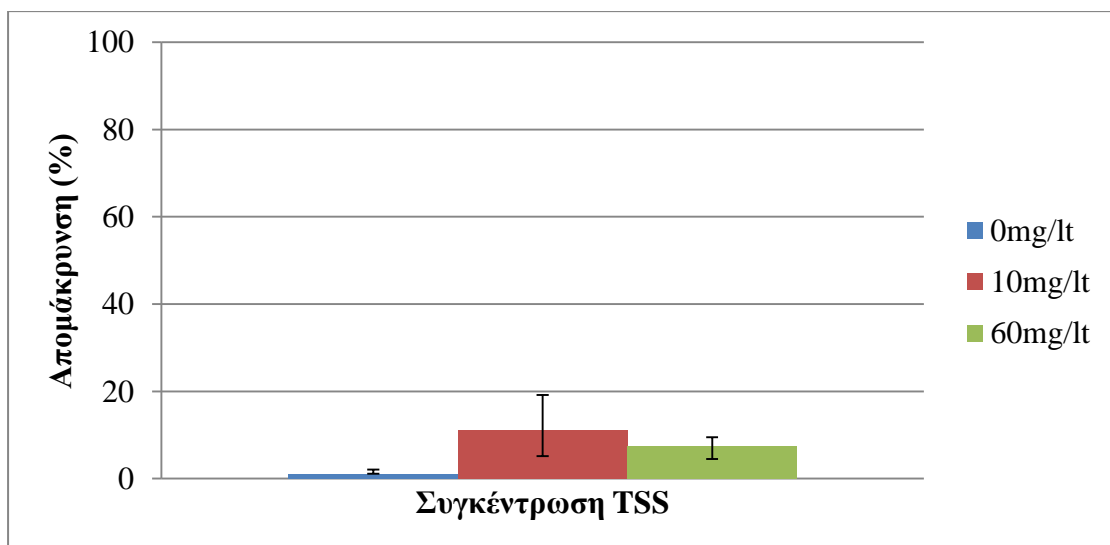


**Διάγραμμα 4.18** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του NPX σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

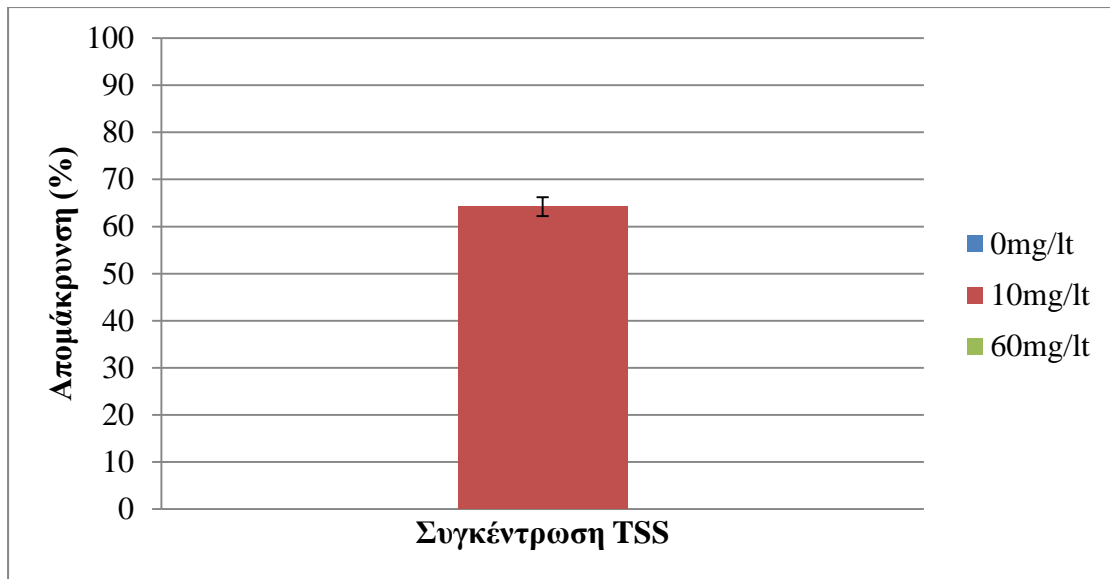
#### 4.2.2.1.3. Ibuprofen (IBU)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.19, 4.20 και 4.21) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας ibuprofen στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/Lt) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του IBU το 95.5% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 4.5% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή φάση δε διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας.

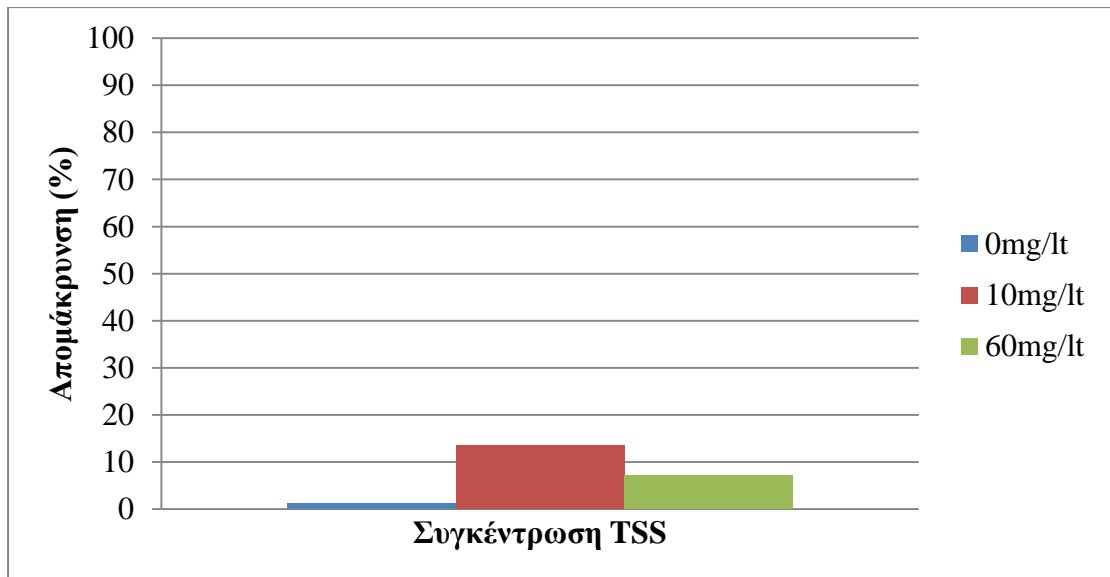
Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις τρεις συγκεντρώσεις οι συνολικές απομακρύνσεις παραμένουν αμελητέες (<14%).



**Διάγραμμα 4.19** Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.20** Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

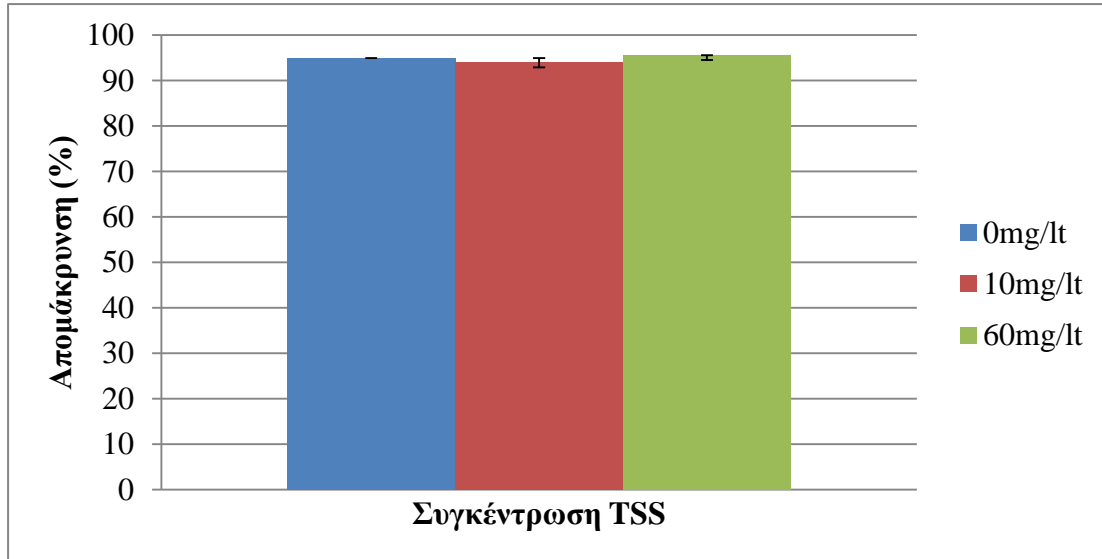


**Διάγραμμα 4.21** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του IBU σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

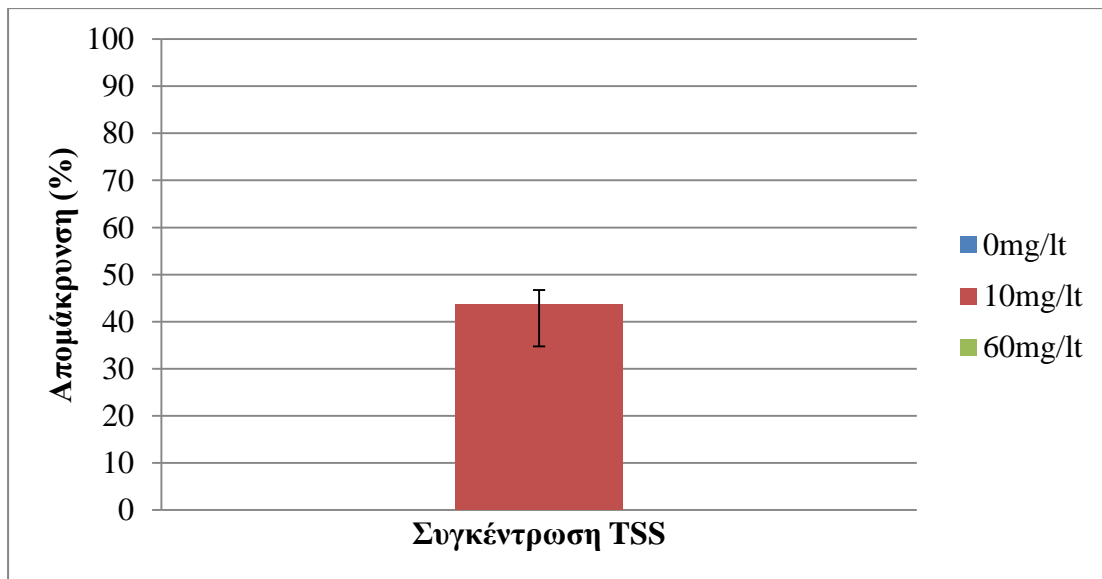
#### 4.2.2.1.4. Ketoprofen (KTP)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.22, 4.23 και 4.24) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας ketoprofen στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/l) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του KTP το 78.7% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 21.3% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή φάση δε διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας, όμως η έλλειψη πειραματικών δεδομένων από τη σωματιδιακή φάση δεν επιτρέπει να βγουν οριστικά συμπεράσματα.

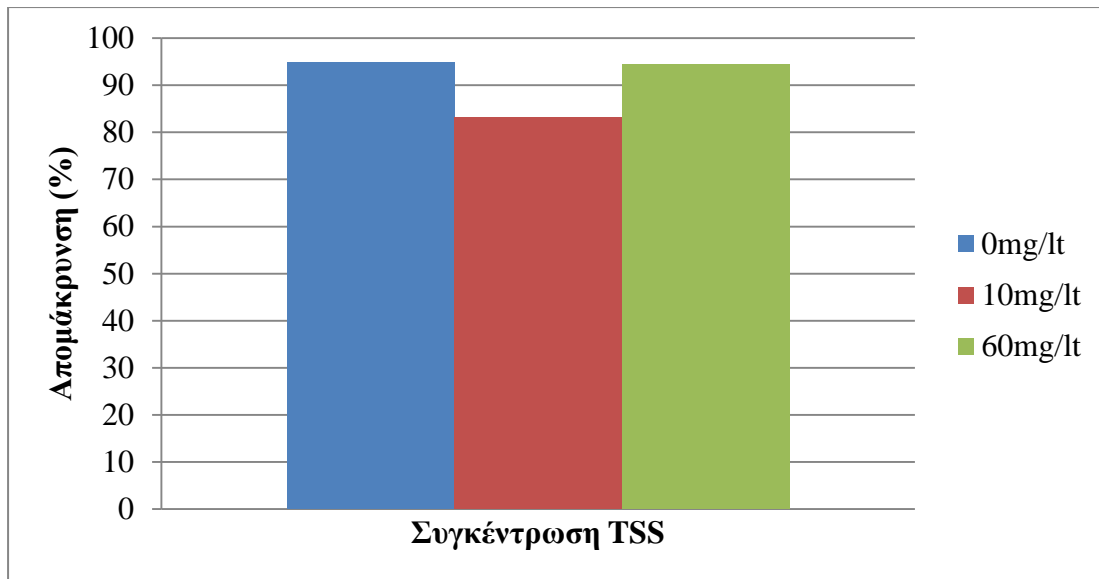
Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις τρεις συγκεντρώσεις οι συνολικές απομακρύνσεις παραμένουν σε πολύ υψηλά επίπεδα (>83%).



**Διάγραμμα 4.22** Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.23** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του KTP στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



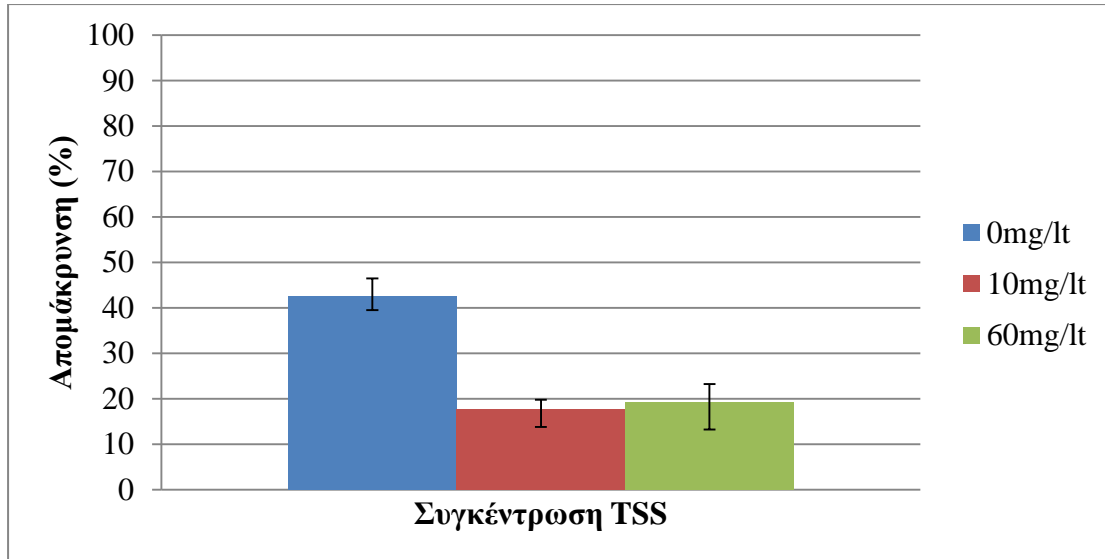
**Διάγραμμα 4.24** Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

#### 4.2.2.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

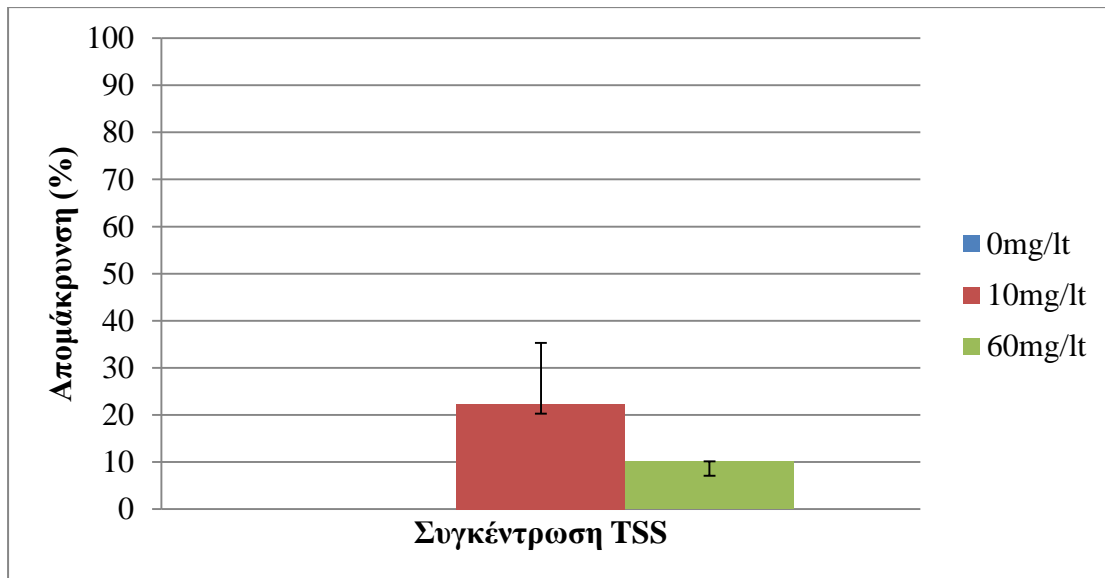
##### 4.2.2.2.1. Triclosan (TCS)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.25, 4.26 και 4.27) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας triclosan στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/l) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του TCS το 82% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 18% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή φάση δε διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας. Επιπλέον, η έλλειψη πειραματικών δεδομένων από τη σωματιδιακή φάση δεν επιτρέπει να βγουν οριστικά συμπεράσματα.

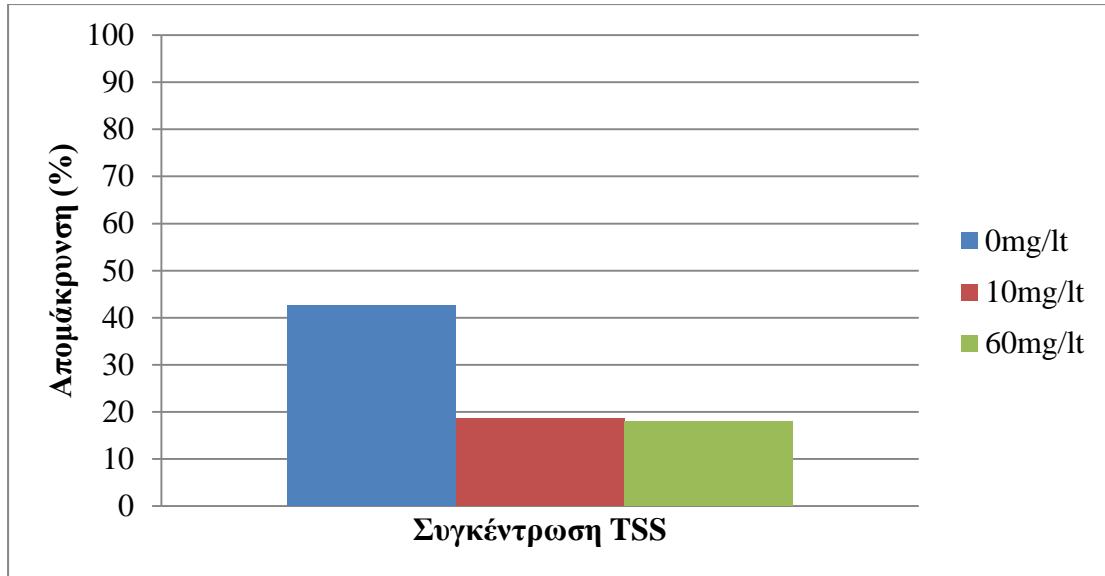
Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας. Οι συγκεντρώσεις στερεών φαίνεται πως παρεμποδίζουν την συνολική απομάκρυνση την εν λόγω ουσίας. Η αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θολότητας του υδάτινου μέσου. Τα στερεά έχουν την τάση να σκεδάζουν μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ακτινοβολία που καταλήγει στην ουσία. Βέβαια πρέπει να αναφερθεί ότι χαμηλές συγκεντρώσεις στερεών, όπως στο εν λόγω πείραμα, δε διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης.



**Διάγραμμα 4.25** Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.26** Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

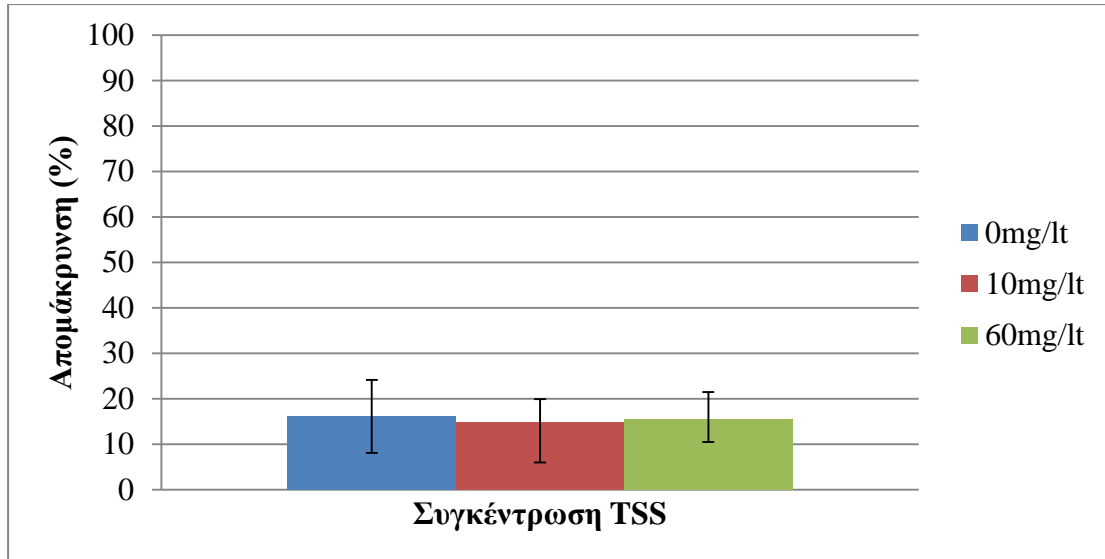


**Διάγραμμα 4.27** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του TSS σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

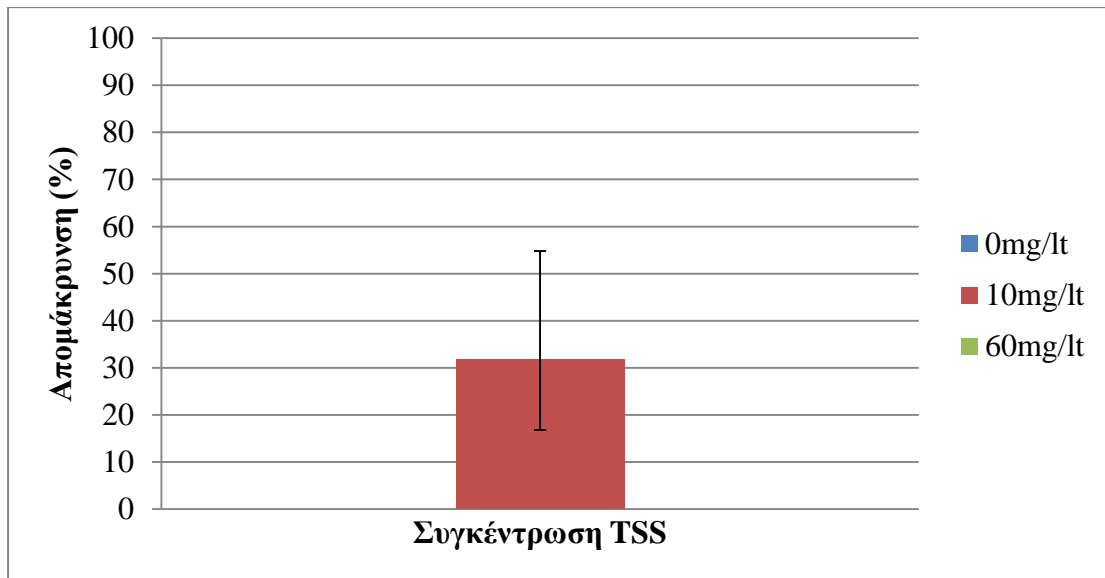
#### 4.2.2.2.2. Bisphenol A (BPA)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.28, 4.29 και 4.30) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας bisphenol A στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/l) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του BPA το 70% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 30% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή φάση διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας, όμως η έλλειψη πειραματικών δεδομένων από τη σωματιδιακή φάση δεν επιτρέπει να βγουν οριστικά συμπεράσματα.

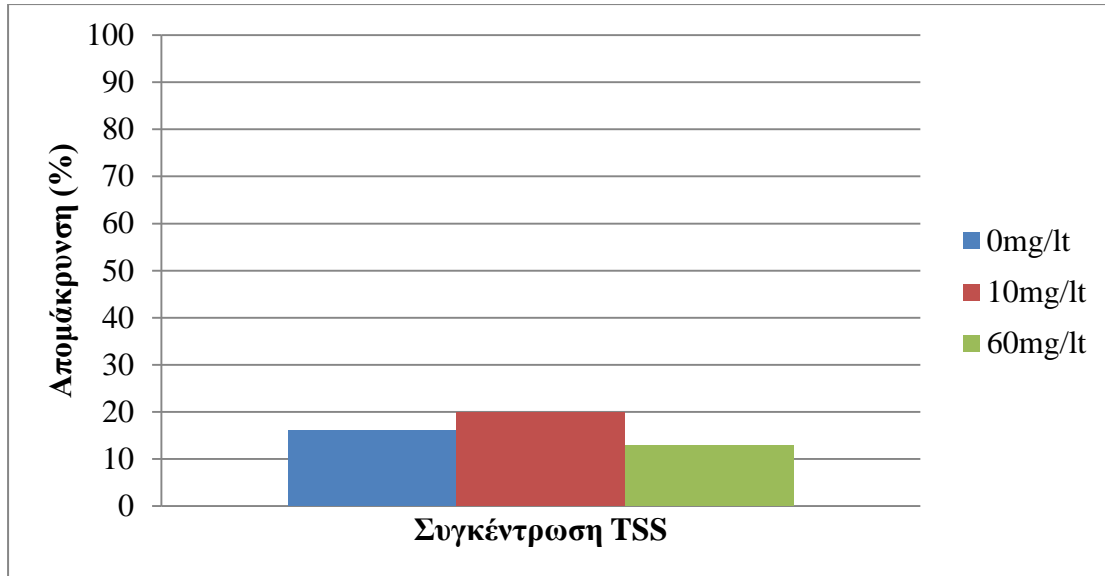
Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις τρεις συγκεντρώσεις οι συνολικές απομακρύνσεις παραμένουν αμελητέες (<20%).



**Διάγραμμα 4.28** Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.29** Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



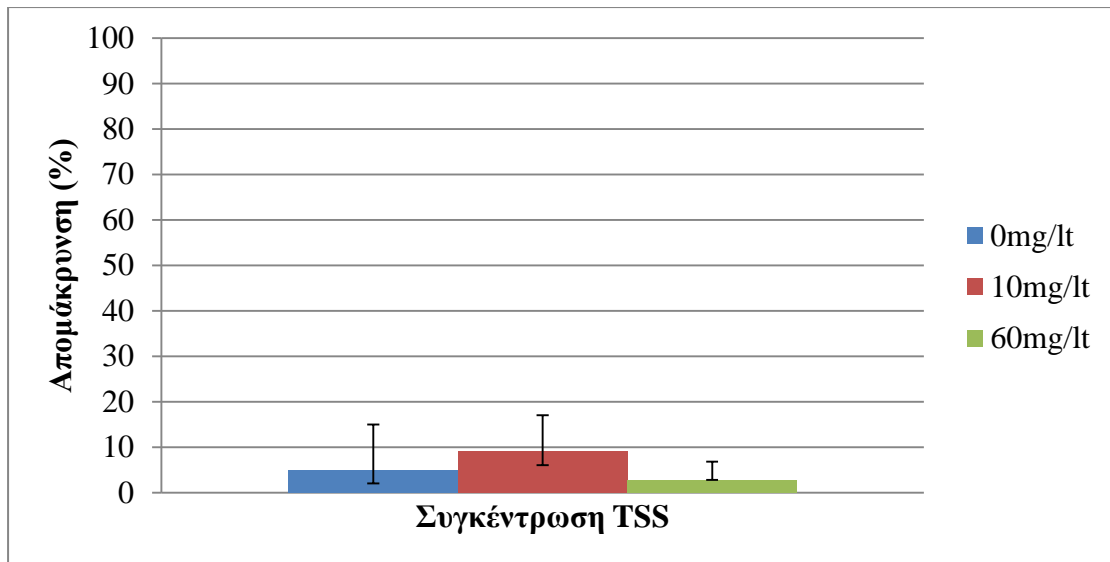
**Διάγραμμα 4.30** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του BPA σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

#### 4.2.2.2.3. Nonylphenol (NP)

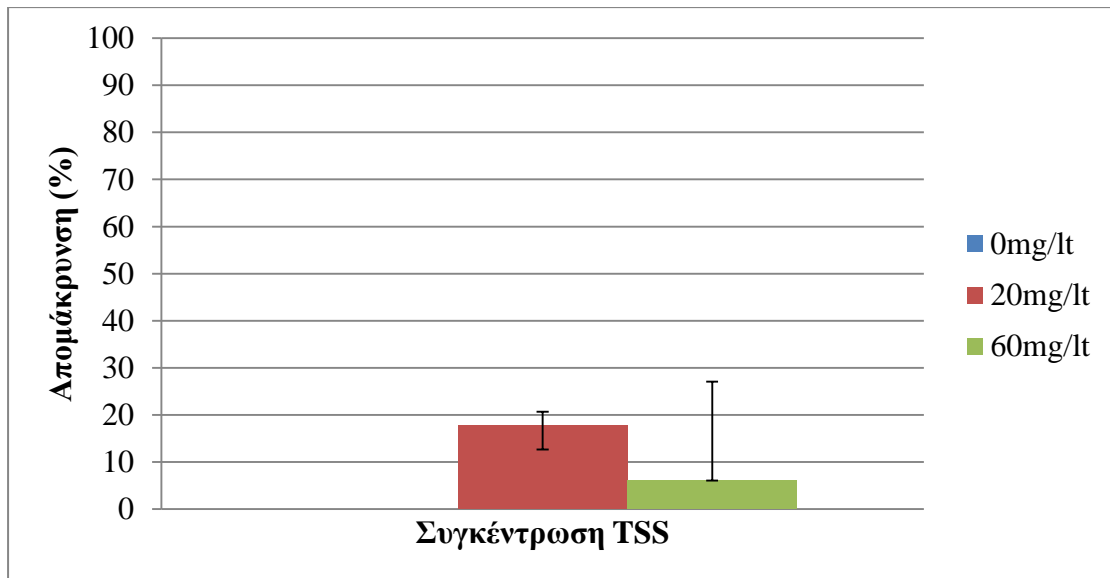
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.31, 4.32 και 4.33) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας nonylphenol στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/Lt) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του NP το 70% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 30% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή φάση διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας, όμως η έλλειψη πειραματικών δεδομένων από τη σωματιδιακή φάση δεν επιτρέπει να βγουν οριστικά συμπεράσματα.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις τρεις συγκεντρώσεις οι συνολικές απομακρύνσεις παραμένουν αμελητέες (<12%).

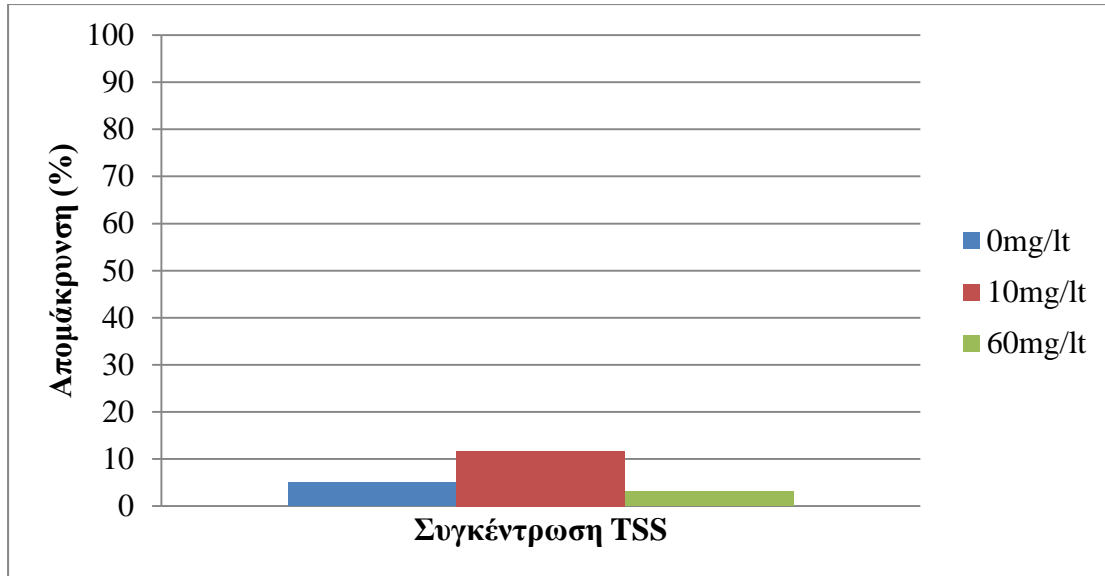




**Διάγραμμα 4.31** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.32** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

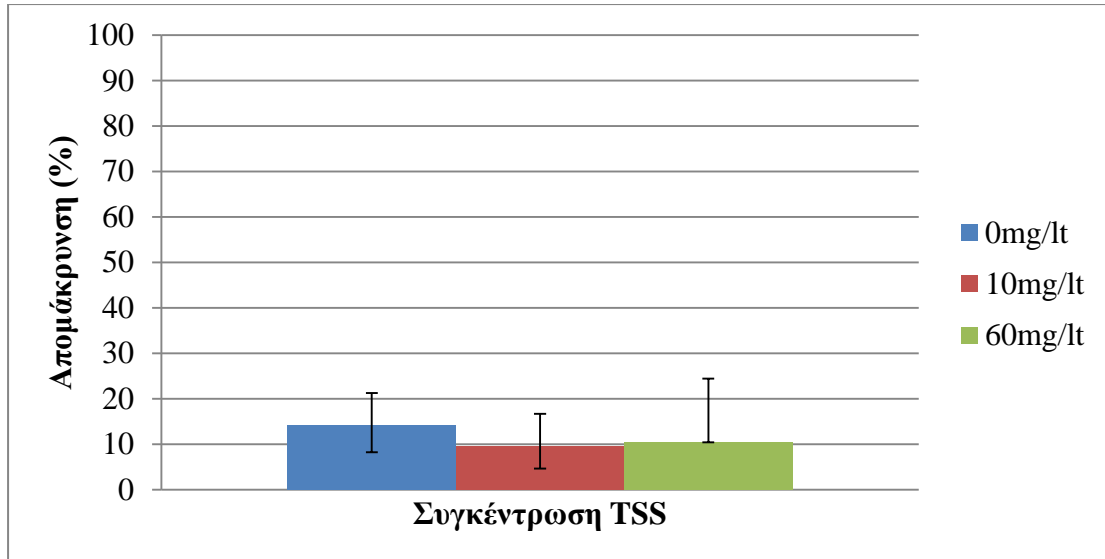


**Διάγραμμα 4.33** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του NP σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

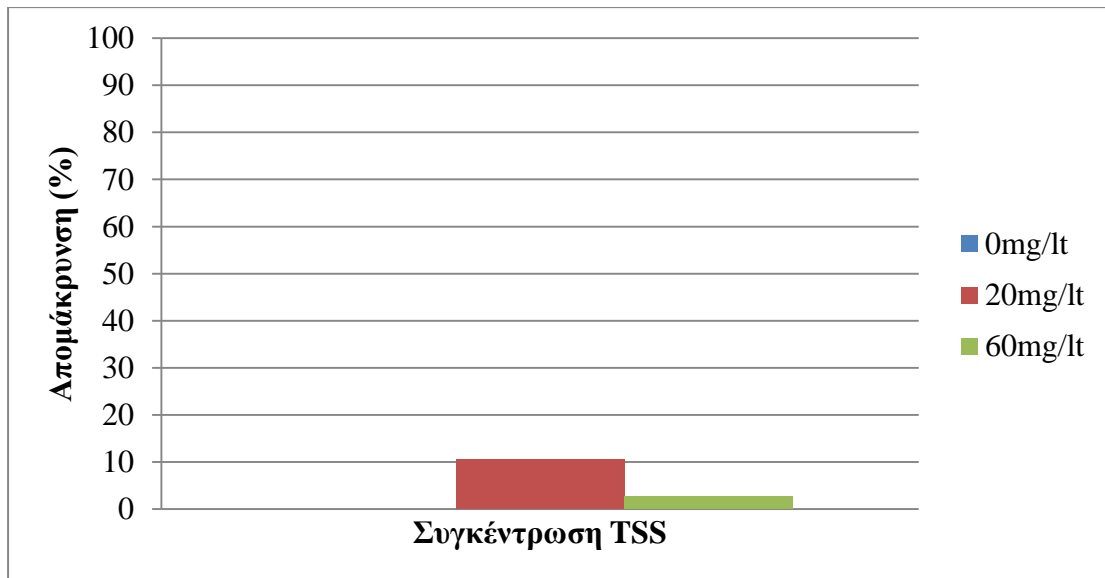
#### 4.2.2.2.4. Nonylphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.34, 4.35 και 4.36) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας nonylphenol monoethoxylate στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/Lt) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του NP<sub>1</sub>EO το 43% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 57% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή και τη διαλυτή φάση διαδραματίζουν τον ίδιο σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας.

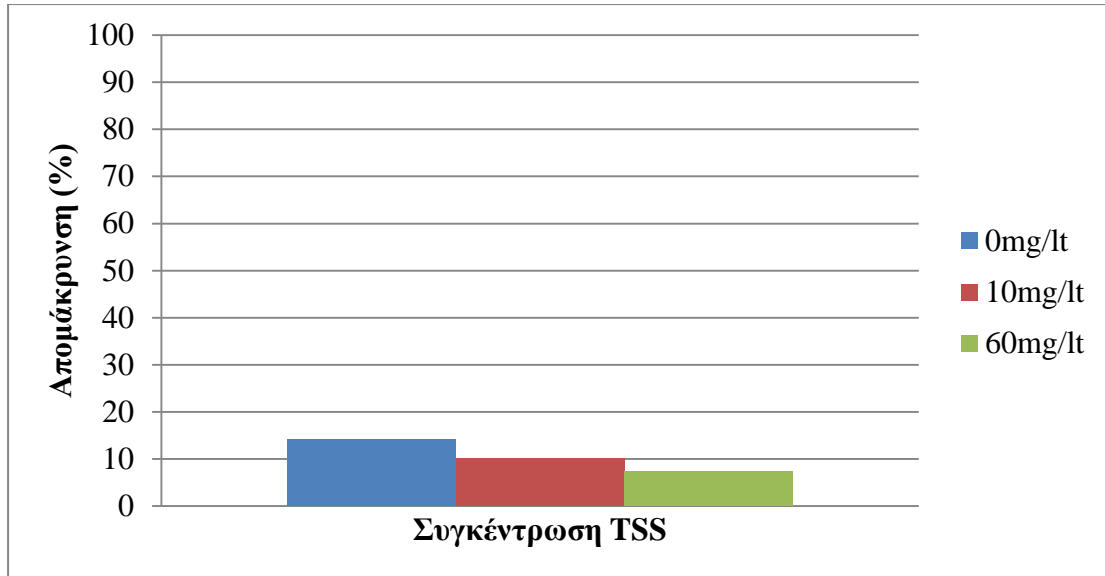
Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις τρεις συγκεντρώσεις οι συνολικές απομακρύνσεις παραμένουν αμελητέες (<14%).



**Διάγραμμα 4.34** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP<sub>1</sub>EO στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.35** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP<sub>1</sub>EO στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

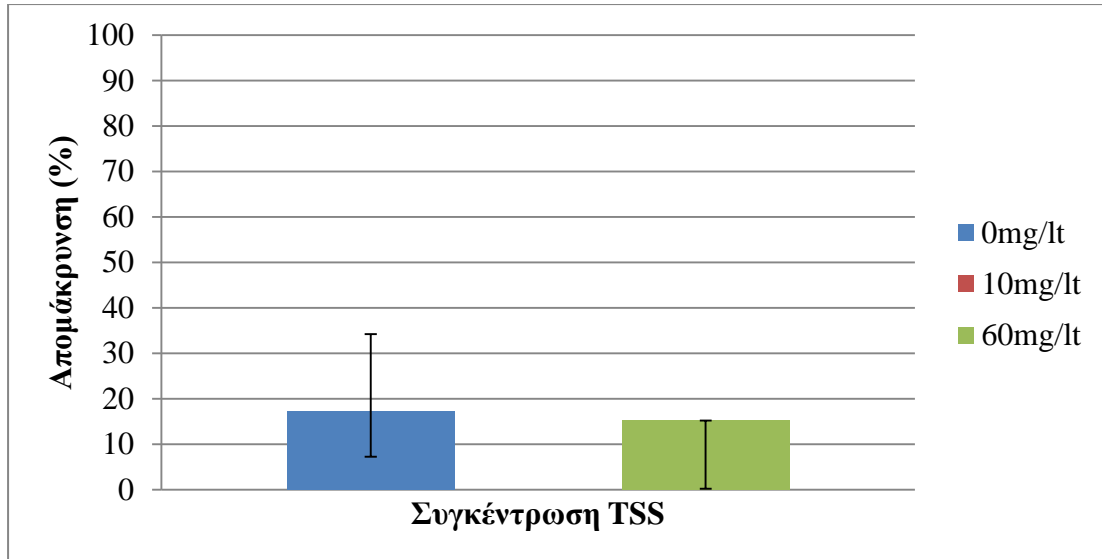


**Διάγραμμα 4.36** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του NP<sub>1</sub>EO σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

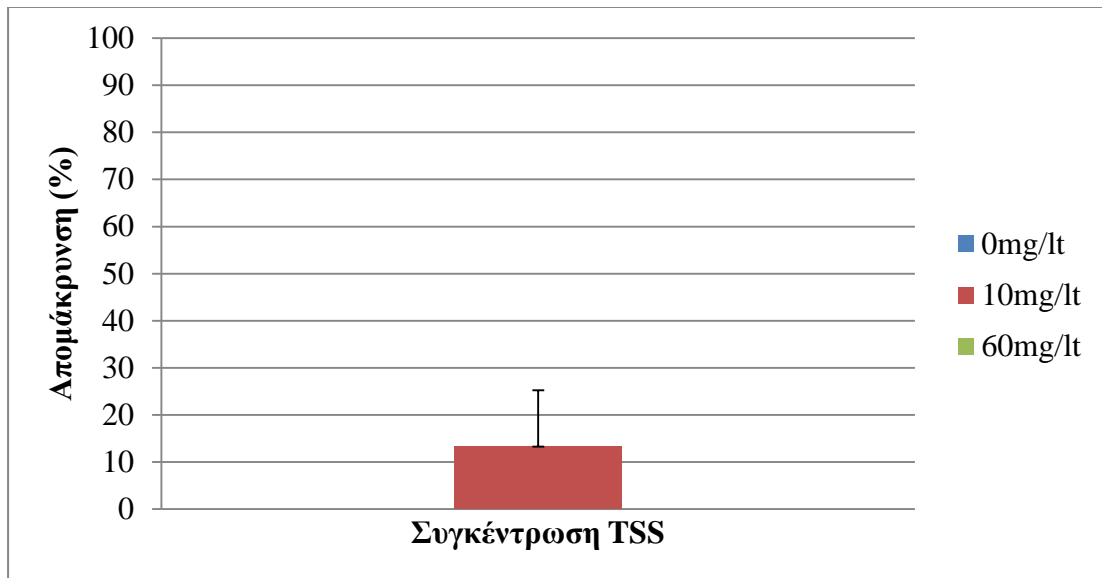
#### 4.2.2.2.5. Nonylphenol dioethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.37, 4.38 και 4.39) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας nonylphenol diethoxylate στη διαλυτή φάση, στη σωματιδιακή φάση και συνολικά. Εξετάστηκε η απομάκρυνση για τρεις συγκεντρώσεις ολικών στερεών (0, 10 και 60mg/l) υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κατανομή του NP<sub>2</sub>EO το 36% προσροφάται στη διαλυτή φάση και το 63% στη στερεή. Επομένως οι απομακρύνσεις που προκύπτουν στη σωματιδιακή και τη διαλυτή φάση διαδραματίζουν τον ίδιο σημαντικό ρόλο ως προς την συνολική απομάκρυνση της ουσίας.

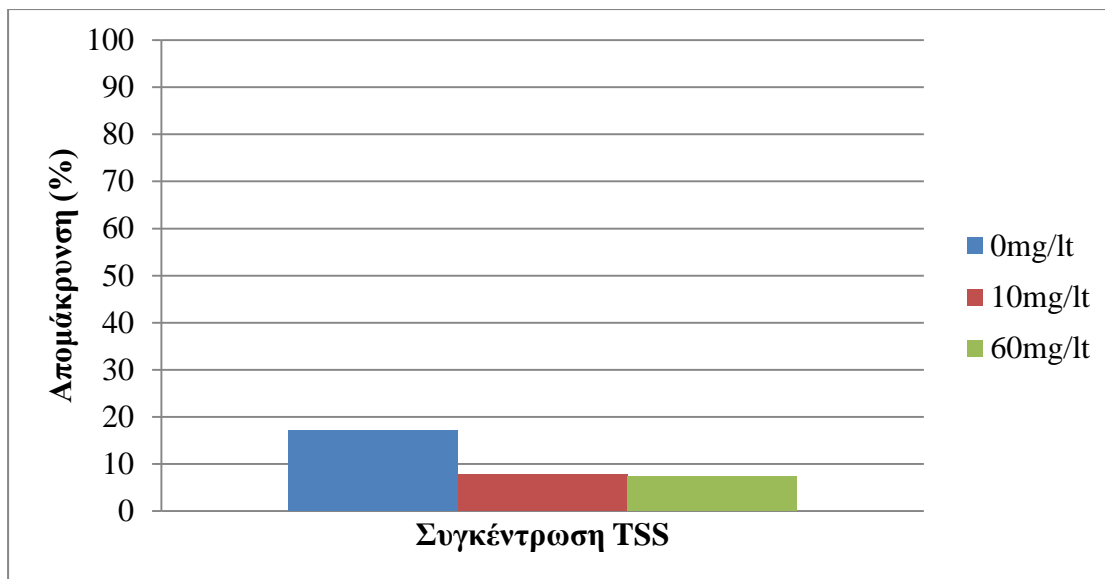
Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις τρεις συγκεντρώσεις οι συνολικές απομακρύνσεις παραμένουν αμελητέες (<17%).



**Διάγραμμα 4.37** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP<sub>2</sub>EO στη διαλυτή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.38** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP<sub>2</sub>EO στη σωματιδιακή φάση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών



**Διάγραμμα 4.39** Ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης του NP<sub>2</sub>EO σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών

#### 4.2.3. Επίδραση συγκέντρωσης χουμικών οξέων στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία

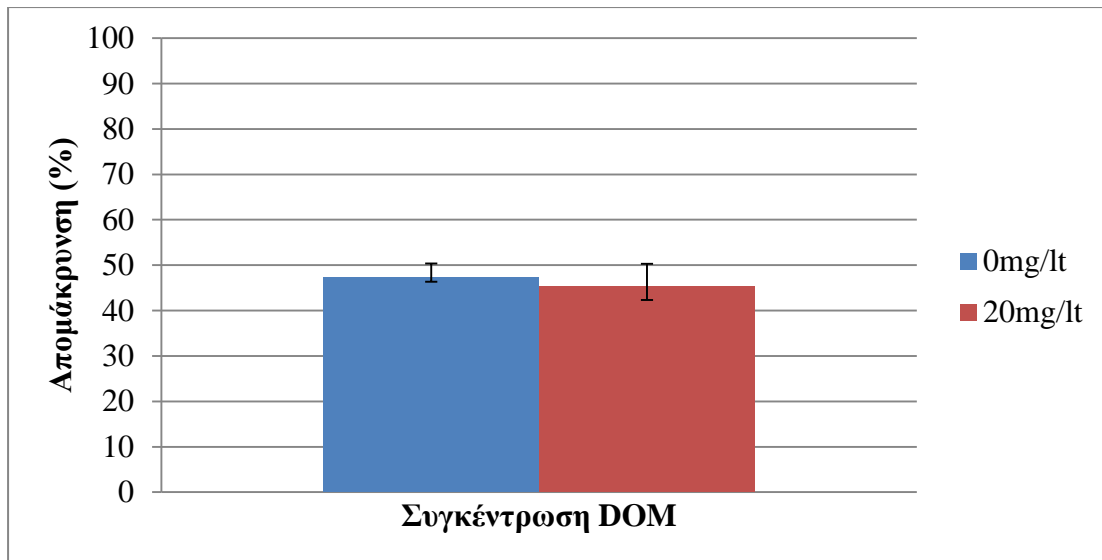
Στο πείραμα εξετάστηκε η τύχη των ουσιών με συγκέντρωση χουμικών οξέων (DOM) για μια συγκεκριμένη δόση UV. Συνολικά εξετάστηκαν τρεις συγκεντρώσεις ολικών αιωρούμενων στερεών, 0mg/lt και 20mg/lt, για δόση υπεριώδους ακτινοβολίας 150mJ/cm<sup>2</sup>.

##### 4.2.3.1. Φαρμακευτικές ουσίες

###### 4.2.3.1.1. Diclofenac (DCF)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.40) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας diclofenac με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lt χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις δύο συγκεντρώσεις οι απομακρύνσεις παραμένουν σταθερές (≈47%).

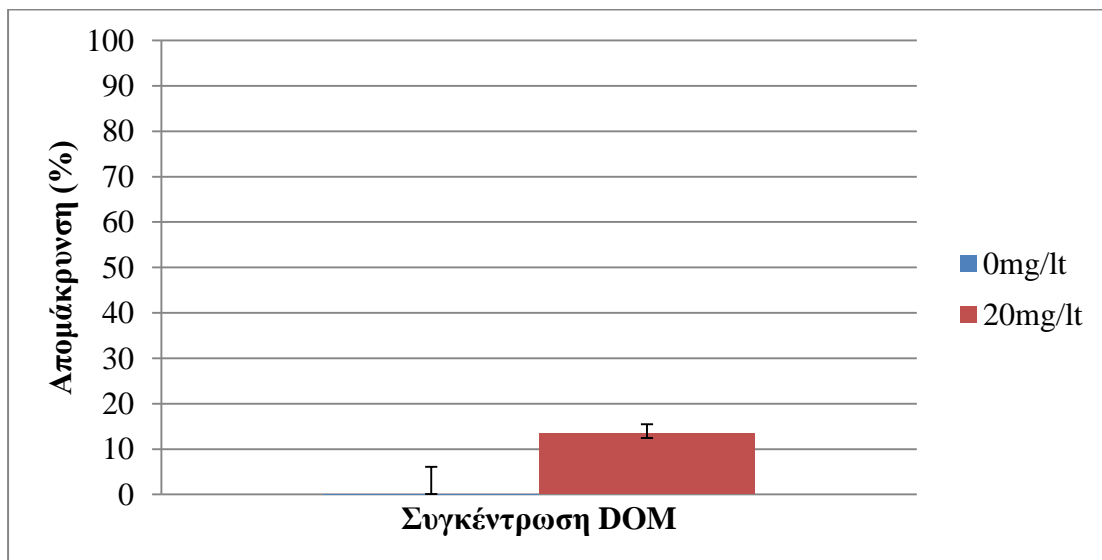


**Διάγραμμα 4.40** Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.3.1.2. Naproxen (NPX)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.41) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας naproxen με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lit χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας. Η παρουσία χουμικών οξέων αυξάνει το βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, όμως φτάνει μόνο στο 13%, όπου κάτι τέτοιο θεωρείται αμελητέο.

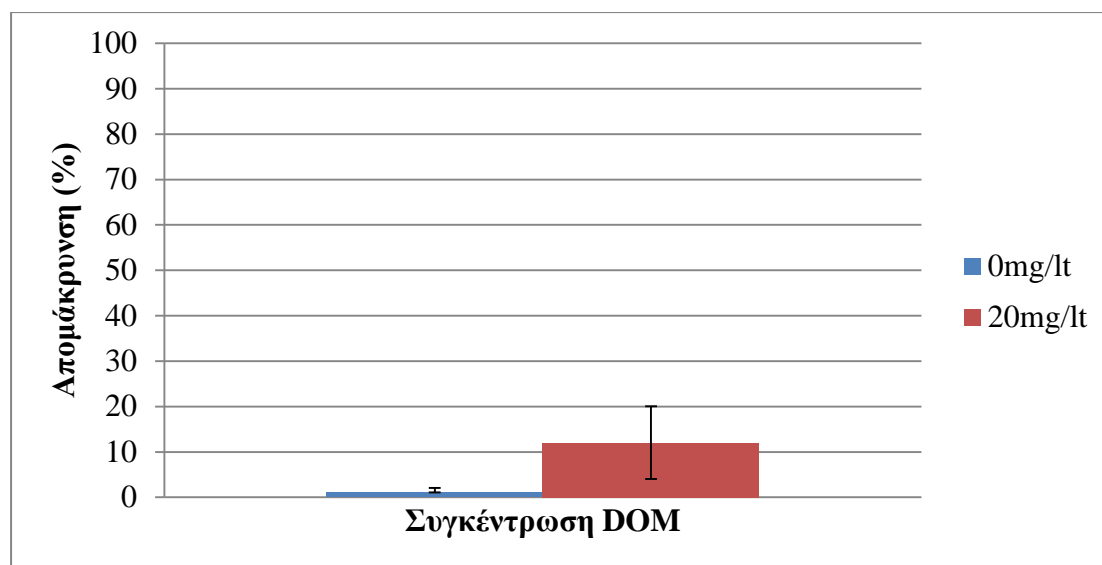


**Διάγραμμα 4.41** Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.3.1.3. Ibuprofen (IBU)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.42) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας ibuprofen με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lτ χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας. Η παρουσία χουμικών οξέων αυξάνει το βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, όμως φτάνει μόνο στο 12%, όπου κάτι τέτοιο θεωρείται αμελητέο.



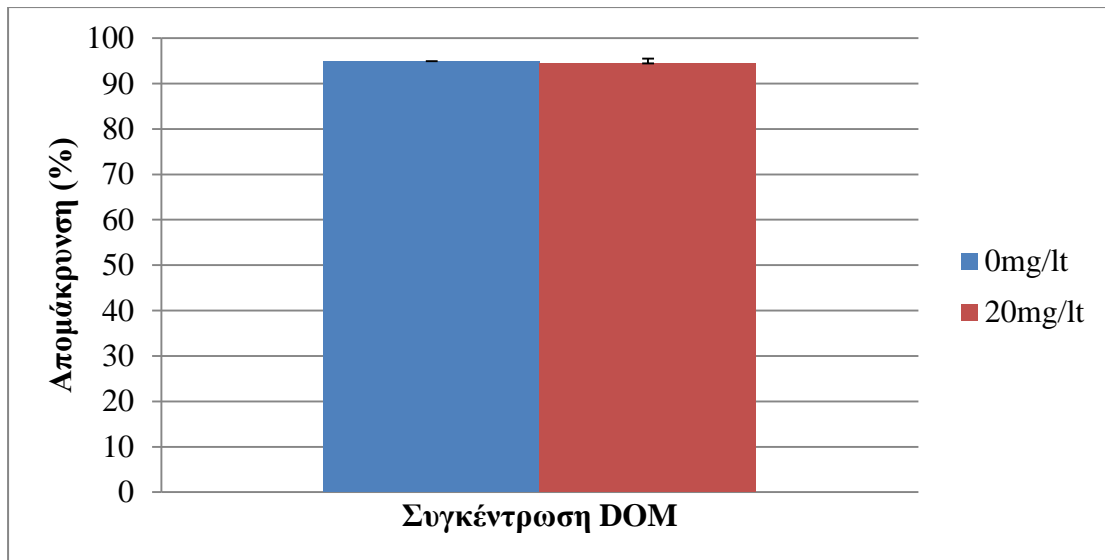
**Διάγραμμα 4.42** Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.3.1.4. Ketoprofen (KTP)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.43) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας ketoprofen με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lτ χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις δύο συγκεντρώσεις οι απομακρύνσεις είναι πολύ ικανοποιητικές (>94%).





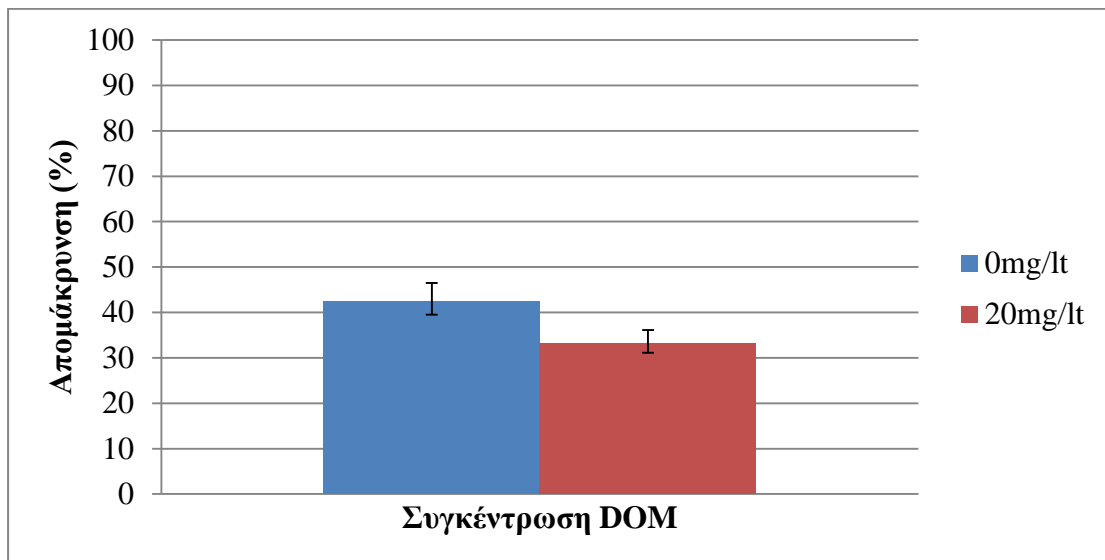
**Διάγραμμα 4.43** Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.3.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

##### 4.2.3.2.1. Triclosan (TCS)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.44) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας triclosan με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lt χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων δεν επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς η παρουσία συγκέντρωσης χουμικών οξέων είχε ως αποτέλεσμα την οριακή μείωση της απομάκρυνση κατά 10%, πιθανόν δρώντας σαν φίλτρο.

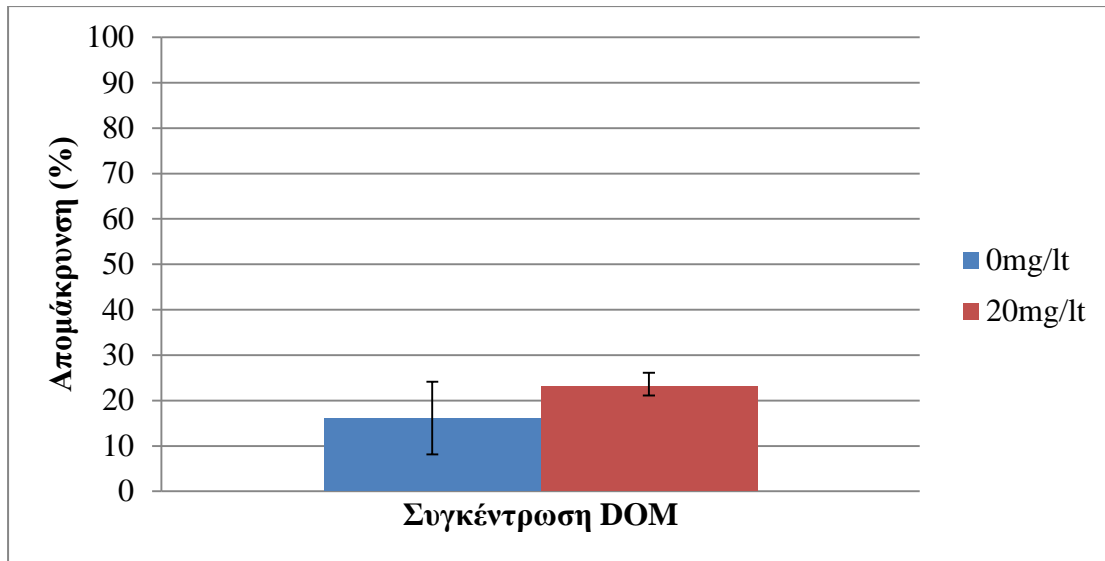


**Διάγραμμα 4.44** Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.3.2.2. Bisphenol A (BPA)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.45) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας bisphenol A με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lit χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας. Η παρουσία χουμικών οξέων αυξάνει το βαθμό απομάκρυνσης κατά 7% φτάνοντας το στο 23%. Απομάκρυνση που θεωρείτε αμελητέα.

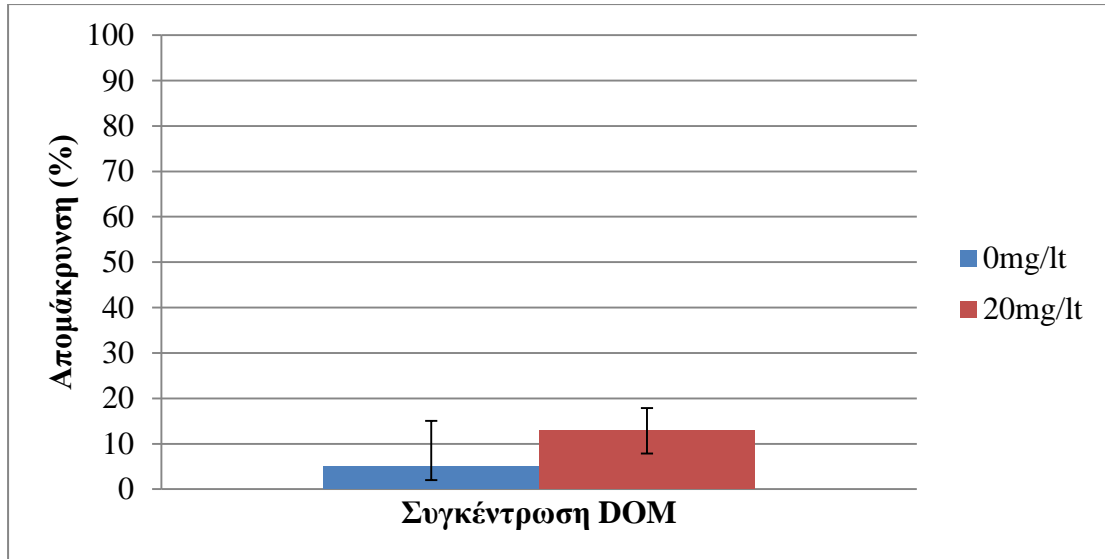


**Διάγραμμα 4.45** Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.3.2.3. Nonylphenol (NP)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.46) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας nonylphenol με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lit χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις δύο συγκεντρώσεις οι απομακρύνσεις κυμαίνονται σε παρόμοια ποσοστά (<13%).

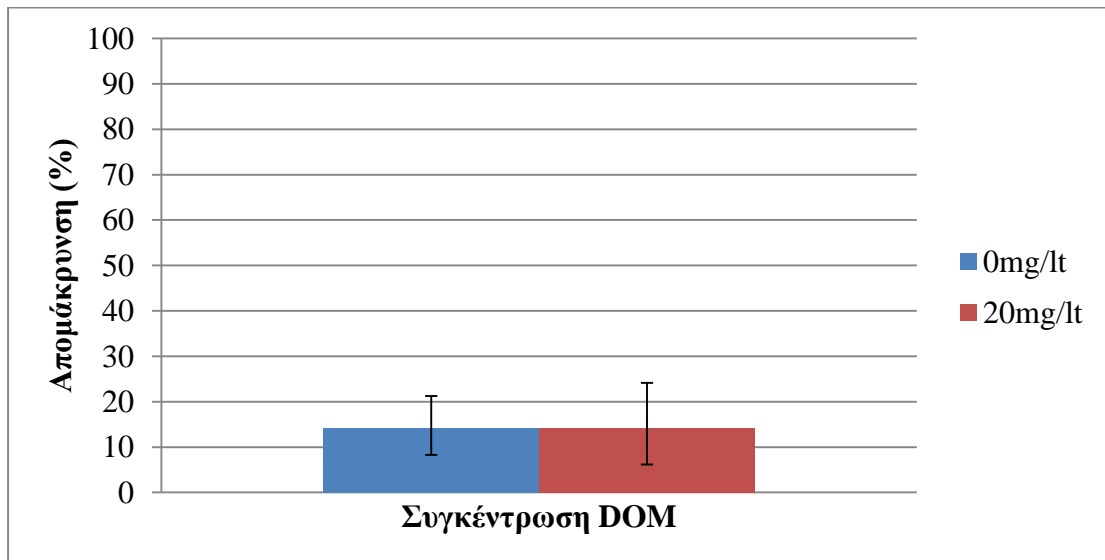


**Διάγραμμα 4.46** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.3.2.4. Nonylphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.47) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας nonylphenol monoethoxylate με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lt χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, καθώς και στις δύο συγκεντρώσεις οι απομακρύνσεις κυμαίνονται σε παρόμοια ποσοστά (<14%).

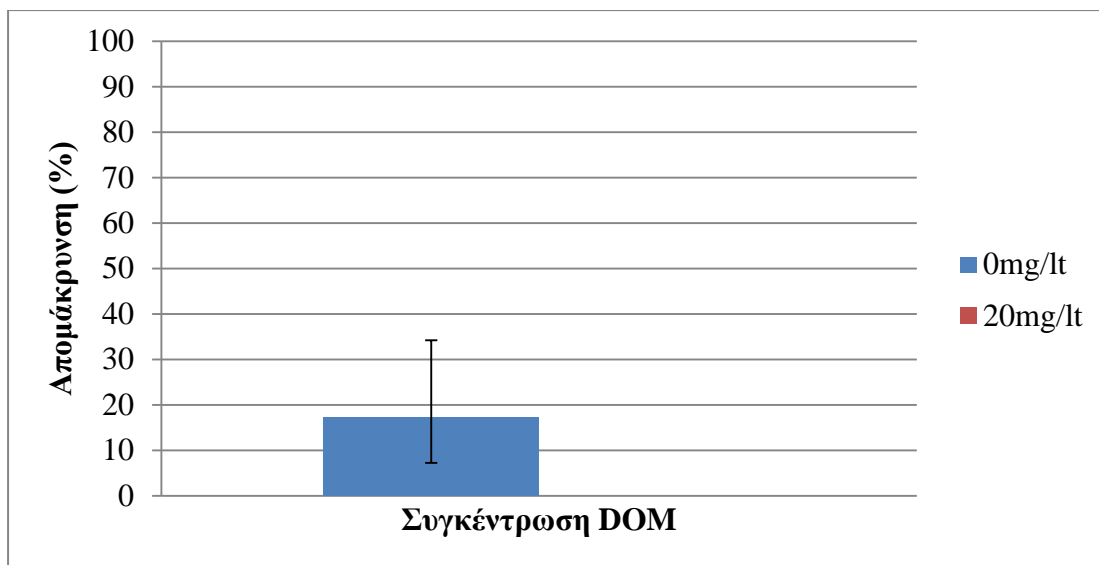


**Διάγραμμα 4.47** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP<sub>1</sub>EO σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.3.2.5. Nonylphenol diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.48) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της ουσίας nonylphenol diethoxylate με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης 20mg/lt χουμικών οξέων υπό την έκθεση της σε δόση 150mJ/cm<sup>2</sup> υπεριώδους ακτινοβολίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χουμικών οξέων επηρεάζει την απομάκρυνση της ουσίας, όμως το σφάλμα που παρατηρείται στην περίπτωση μηδενικής συγκέντρωσης χουμικών δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.



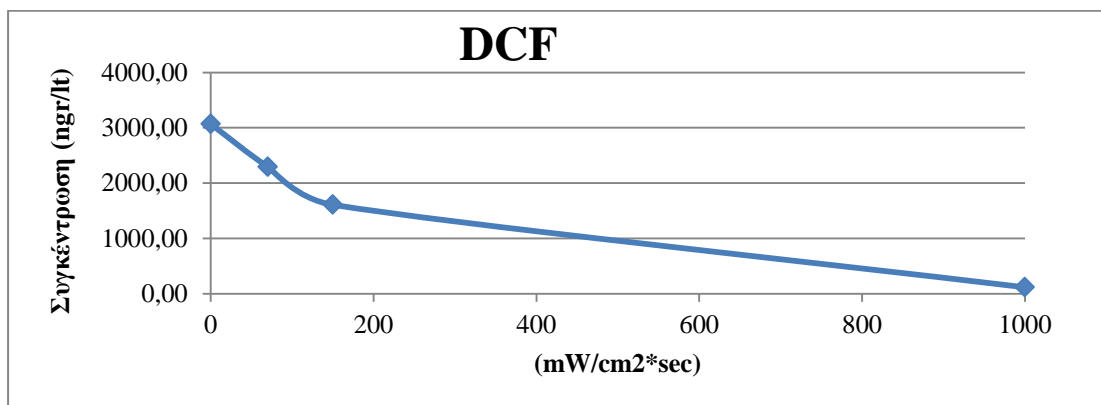
**Διάγραμμα 4.48** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP<sub>2</sub>EO σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων

#### 4.2.4. Ανίχνευση και ταυτοποίηση των παραπροϊόντων του DCF κατά την επίδραση διαφορετικών δόσεων υπεριώδους ακτινοβολίας.

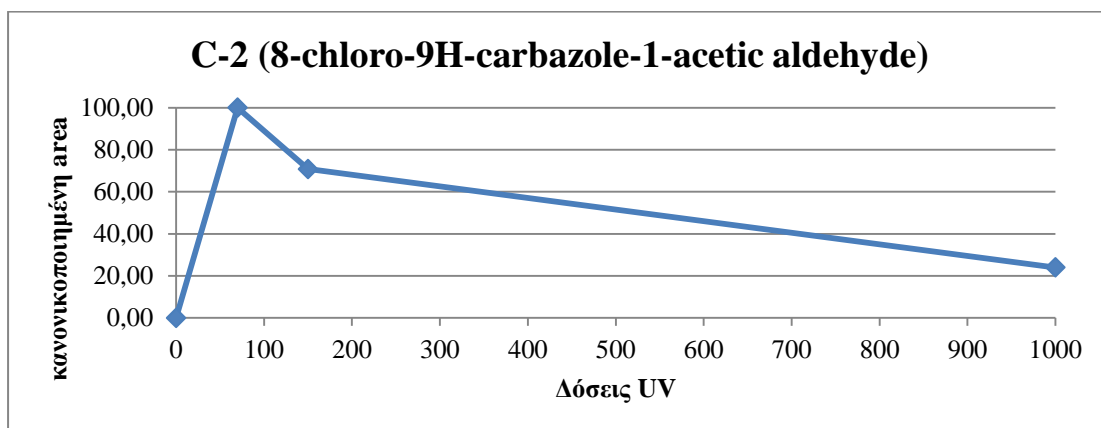
Για την ανίχνευση και την ταυτοποίηση των παραπροϊόντων χρησιμοποιήθηκε αναλυτής μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας LTQ-Orbitrap της εταιρείας Thermo, του τομέα Φαρμακευτικής Χημείας του τμήματος Φαρμακευτικής. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το λογισμικό Xcalibur Data System της εταιρείας Thermo στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας. Η ανίχνευση και ταυτοποίηση παραπροϊόντων καθώς και η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε από την Μαρία-Χριστίνα Νίκα, μεταπτυχιακή φοιτήτρια του κ. Ν.Θωμαΐδη του τμήματος Χημείας. Στα διάγραμμα που ακολουθούν (Διάγραμμα 4.50–4.57) παρουσιάζονται τα παραπροϊόντα του DCF κατά την εφαρμογή τριών δόσεων υπεριώδους ακτινοβολίας. Στο διάγραμμα 4.49 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του DCF με τις τρεις δόσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Παρατηρείται ότι στην δόση των 70mJ/cm<sup>2</sup> η συγκέντρωση του DCF μειώνεται. Από τα παραπροϊόντα παρατηρείται ότι σχηματίζεται κύρια το παραπροϊόν C-2 (8-chloro-9H-carbazole-1-acetic aldehyde) (Διάγραμμα 4.50). Επιπλέον, σχηματίζονται τα παραπροϊόντα (Διάγραμμα 4.51, 4.52, 4.53) αλλά σε πολύ χαμηλότερες τιμές. Στην δόση των 150mJ/cm<sup>2</sup> και 1000mJ/cm<sup>2</sup> η συγκέντρωση του DCF και του κύριου

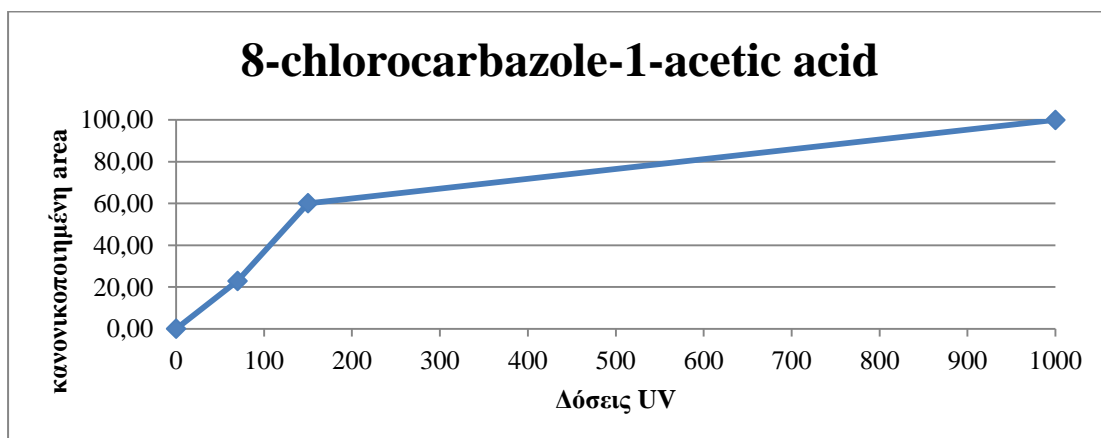
παραπροϊόντος του συνεχώς μειώνεται. Σχηματίζοντας επιπλέον τέσσερα παραπροϊόντα (Διάγραμμα 4.54, 4.55, 4.56, 4.57) και αυξάνοντας τις τιμές των υπόλοιπων τριών που είχαν δημιουργηθεί στην αρχή (Διάγραμμα 4.51, 4.52, 4.53). Για τον σχηματισμό και των επτά παραπροϊόντων για τις δόσεις 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup> δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα, για το αν οφείλονται στο DCF ή στο κύριο παραπροϊόν του DCF.



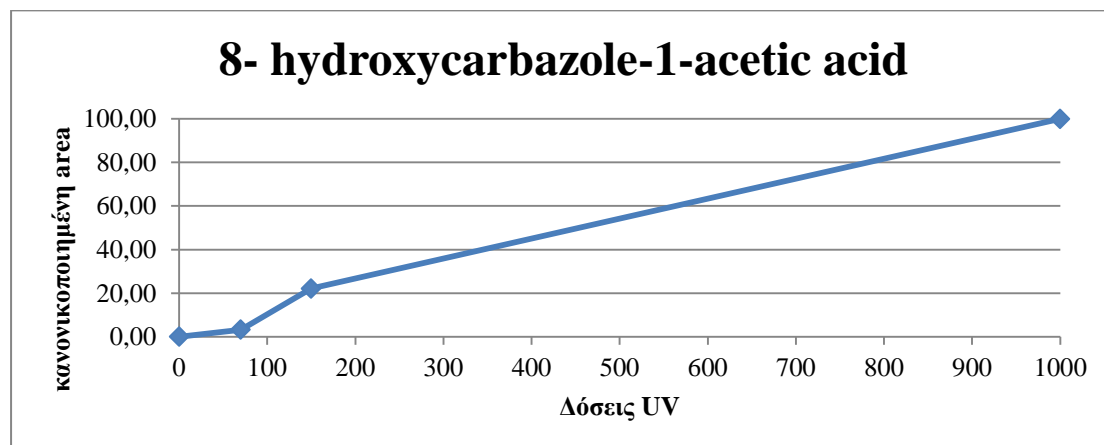
**Διάγραμμα 4.49** Συγκέντρωση DCF σε συνάρτηση με τις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας



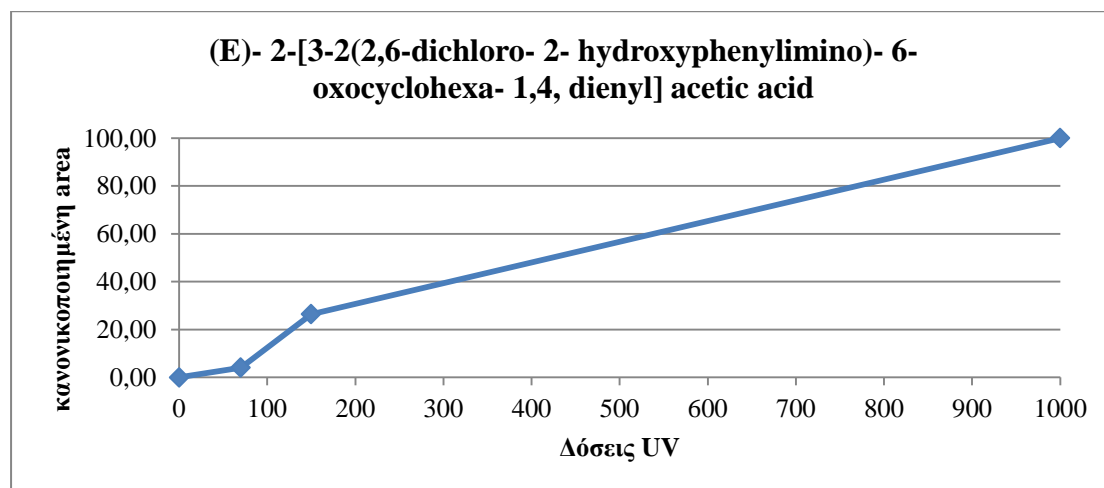
**Διάγραμμα 4.50** Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας C-2 (8-chloro-9H-carbazole-1-acetic aldehyde)



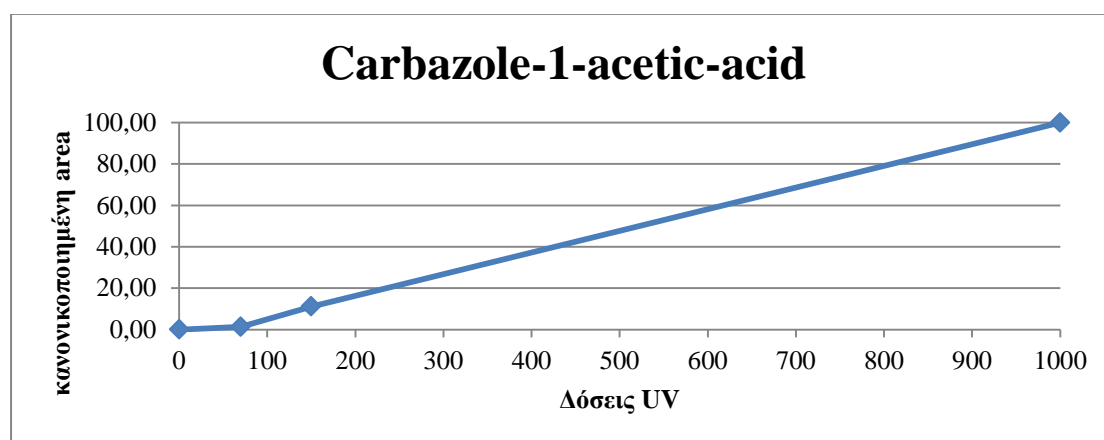
**Διάγραμμα 4.51** Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας 8-chlorocarbazole-1-acetic acid



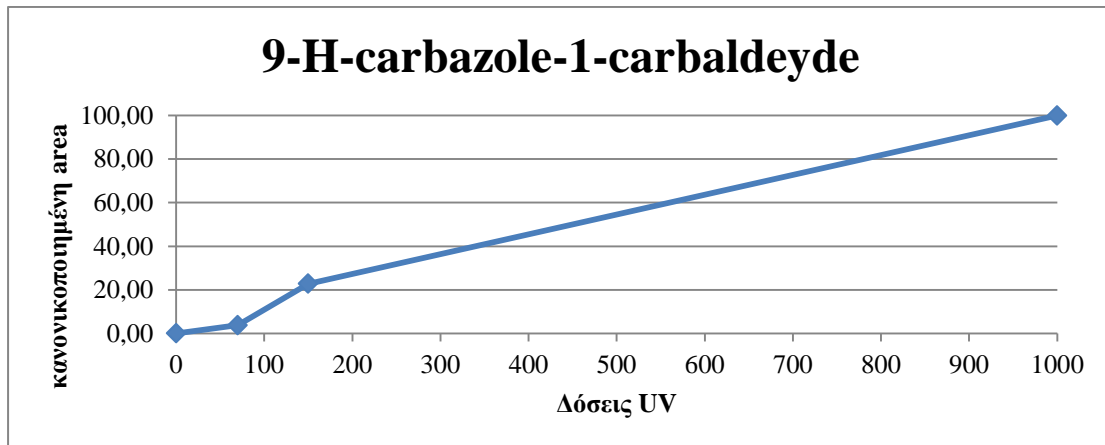
**Διάγραμμα 4.52** Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας 8- hydroxycarbazole-1-acetic acid



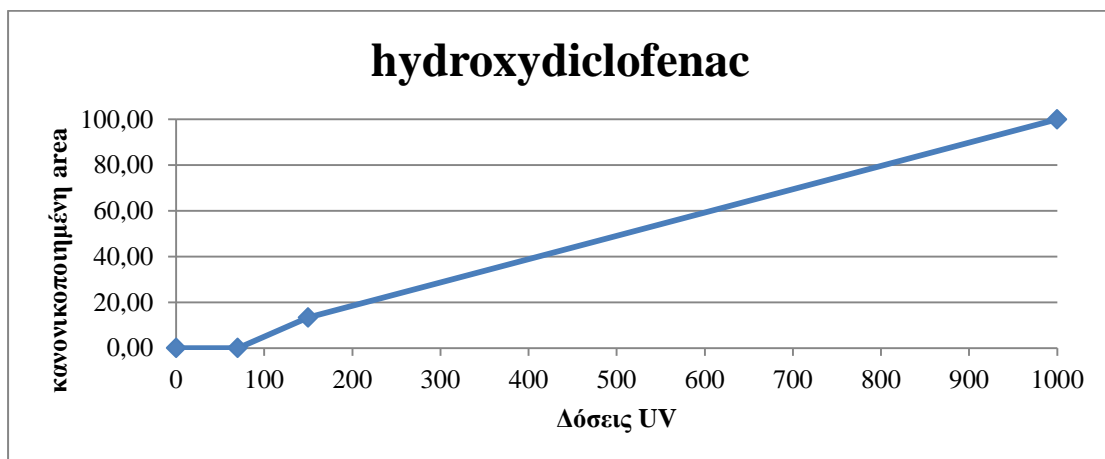
**Διάγραμμα 4.53** Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας (E)- 2-[3-2(2,6-dichloro- 2- hydroxyphenylimino)- 6- oxocyclohexa- 1,4, dieny] acetic acid



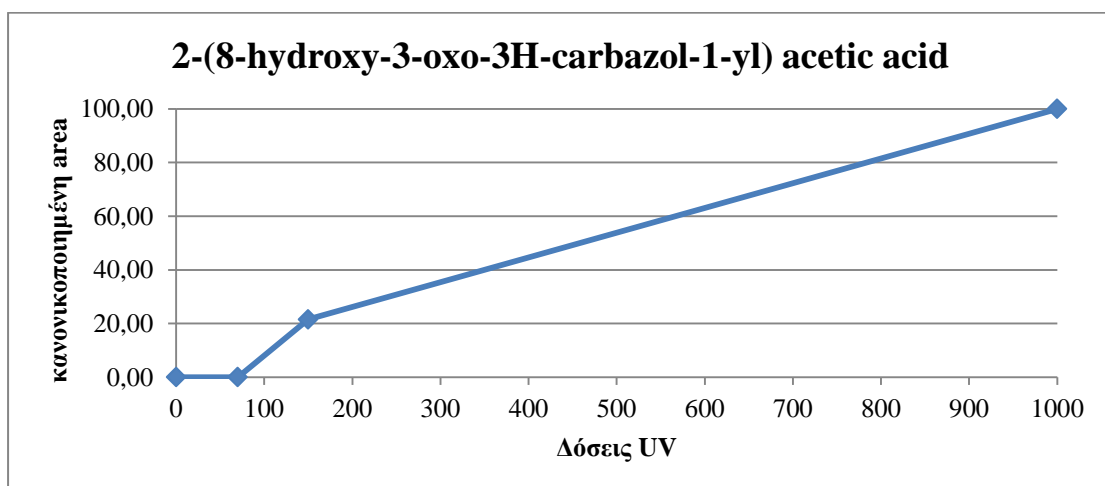
**Διάγραμμα 4.54** Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας Carbazole-1-acetic-acid



**Διάγραμμα 4.55** Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας 9-H-carbazole-1-carbaldeyde



**Διάγραμμα 4.56** Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας hydroxydiclofenac



**Διάγραμμα 4.57** Παραπροϊόν DCF υπό την έκθεση σε τρεις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας 2-(8-hydroxy-3-oxo-3H-carbazol-1-yl) acetic acid

### 4.3. Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό

Για να διερευνηθεί η τύχη των ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοδιάσπασης με τη χρήση ηλιακής ακτινοβολίας. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρία (3) πειράματα. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και στα τρία πειράματα περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.6.

#### 4.3.1. Πειράματα φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών κάτω από ηλιακή ακτινοβολία

Τοποθετήθηκαν τρία ποτήρια ζέσεως υπό σκίαση και τρία σε περιοχή όπου δέχονταν ανεμπόδιστα την ηλιακή ακτινοβολία κατά την διάρκεια της ημέρας, όλα τα ποτήρια ζέσεως ρυθμίστηκαν σε pH 7.3 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών. Στις συνολικά 18 ημέρες (22 Απριλίου – 9 Μαΐου) που διήρκεσε το πείραμα πραγματοποιήθηκαν δέκα (10) δειγματοληψίες, αναλυτικά περιγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακα 4.6).

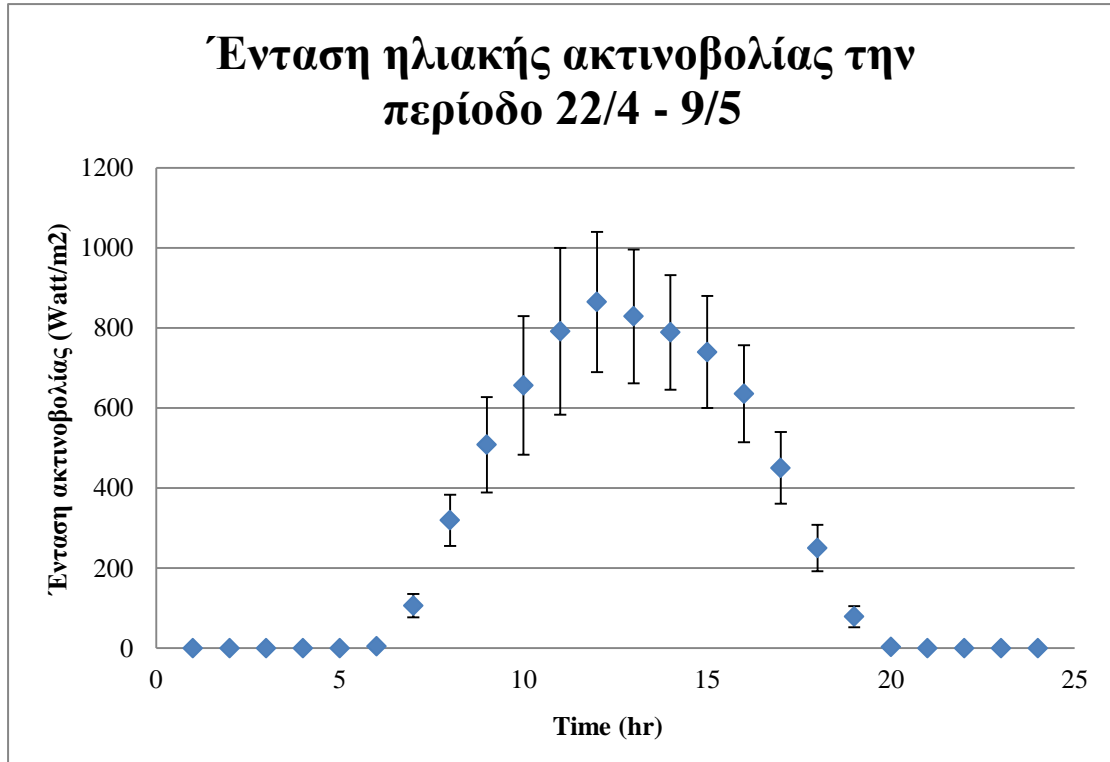
Η μέτρηση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιούνταν από τον μετεωρολογικό σταθμό του Ε.Μ.Π, στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αθροιστικά δεδομένα της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας σε J/m<sup>2</sup>.

**Πίνακας 4.6** Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη (hr)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> )
1η	22/4	12:30	0	0
2η	22/4	13:30	1	4840
3η	22/4	15:00	2,5	11764
4η	22/4	17:00	4,5	18457
5η	23/4	13:30	25	44320
6η	24/4	14:30	50	87276
7η	25/4	13:30	73	126954
8η	26/4	13:30	97	172496
9η	30/4	10:30	190	342330
10η	9/5	12:30	408	717042



Επιπλέον στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.58) παρουσιάζονται οι μετρήσεις της ηλιακής ακτινοβολίας στην διάρκεια του εικοσιτετράωρου κατά το χρονικό διάστημα εκτέλεσης του πειράματος. Οι τιμές της έντασης της ακτινοβολίας δίνονταν ανά δεκάλεπτο.



**Διάγραμμα 4.58** Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κατά την περίοδο εκτέλεσης του πειράματος

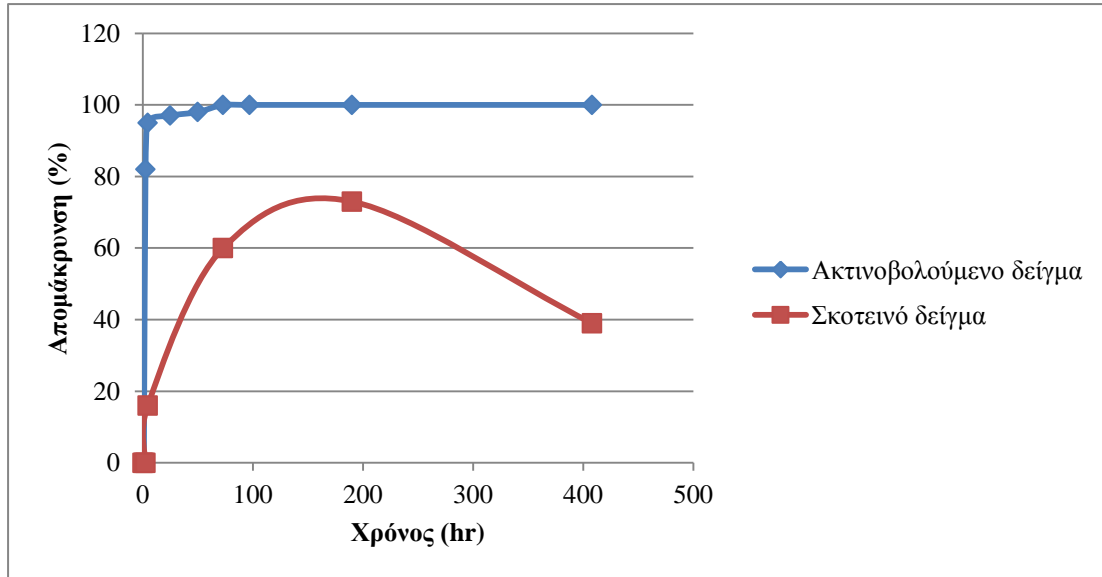
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις των ουσιών στο διάστημα των 408hr, τα χρώματος μπλε δεδομένα, τα οποία αναφέρονται στα διαγράμματα ως «Ακτινοβολούμενο δείγμα» παρουσιάζουν τις απομακρύνσεις που προέρχονται από την απευθείας έκθεση των ουσιών στην ηλιακή ακτινοβολία, είναι η συνολική απομάκρυνση που περιλαμβάνει τα κλάσματα της φωτόλυσης και της υδρόλυσης. Τα χρώματος κόκκινα δεδομένα ήταν τα δείγματα αναφοράς (blank) τα οποία όλη τη διάρκεια του πειράματος ήταν καλυμμένα και δεν δέχονταν την ηλιακή ακτινοβολία, τα οποία αναφέρονται στα διαγράμματα ως «Σκοτεινό δείγμα» επομένως τα δεδομένα αυτά παρουσιάζουν την απομάκρυνση μόνο λόγω της υδρόλυσης.

#### 4.3.1.1. Φαρμακευτικές ουσίες

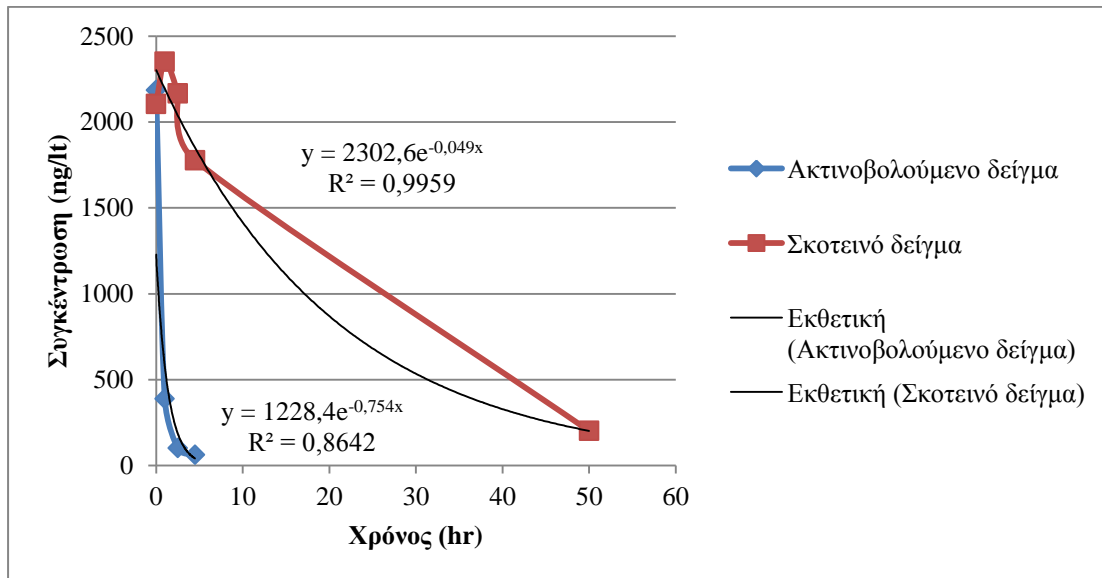
##### 4.3.1.1.1. Diclofenac (DCF)

Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας DCF σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, προέκυψε ότι μετά την πρώτη ώρα έκθεσης η απομάκρυνση έφτασε το 82%. Η δεύτερη μέτρηση πραγματοποιήθηκε μετά από 2.5 ώρες από την έναρξη του πειράματος και έδειξε απομάκρυνση 95%. Μετά το πέρας 50 ωρών η απομάκρυνση έφτασε το 100% και παρέμεινε σταθερή μέχρι το πέρας του

πειράματος. Η απομάκρυνση αυτή οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στην φωτόλυση της ουσίας. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.59).



**Διάγραμμα 4.59** Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF στη διάρκεια του πειράματος



**Διάγραμμα 4.60** Ποσοστό απομάκρυνσης του DCF στη διάρκεια του πειράματος

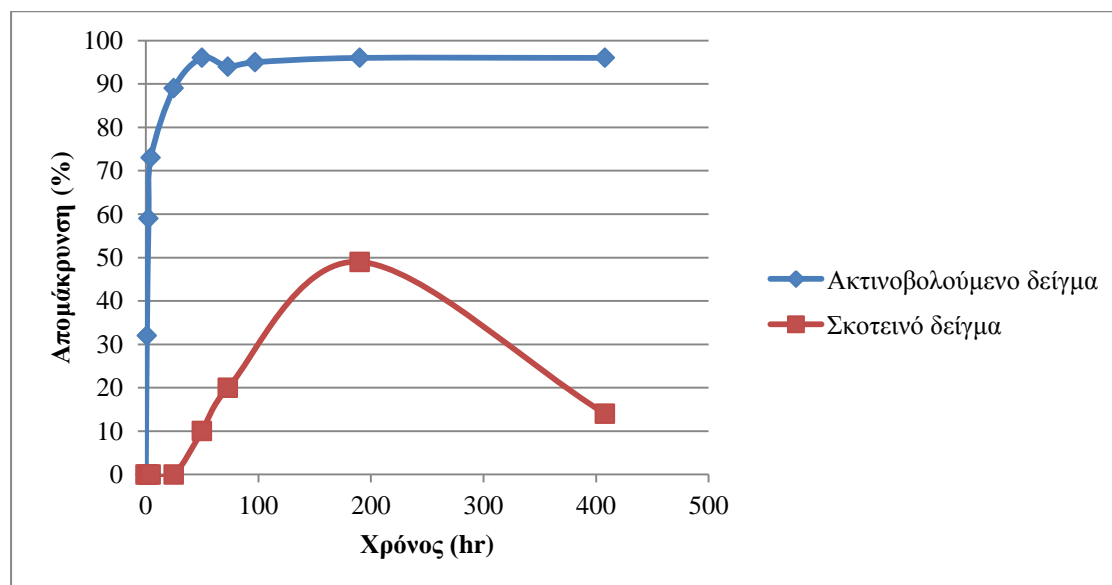
Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.60 η απομάκρυνση της ουσίας DCF ακολουθεί ψευδοπρώτης τάξης κινητική (μέχρι το 90% της απομάκρυνσης του). Από τις εκθετικές συναρτήσεις  $C = C_0 \exp(-kt)$  προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης (0.754), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας (0.049). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση είναι 0.705 (0.754 – 0.049).

Σύμφωνα με τον τύπο  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) της ουσίας είναι 0.98hr.

Παρόμοιο ρυθμό απομάκρυνσης ( $0.80h^{-1}$ ) και χρόνο ημιζωής ( $t_{1/2}=0.9$ ) προέκυψαν και από τη μελέτη [Buser et al., 1998(a)] υπό ηλιακή ακτινοβολία με αρχική συγκέντρωση DCF 1mg/lit. Αντίθετα, σύμφωνα με τη μελέτη [Matamoros et al., 2009] που πραγματοποιήθηκε τον μήνα Ιούνιο στην Βαρκελώνη, Ισπανία, με αρχική DCF με συγκέντρωση μεταξύ του 10 – 40mg/lit και pH 7 έδειξε ότι υπό την ηλιακή ακτινοβολία ο ρυθμός της άμεση φωτόλυσης ήταν  $0.17h^{-1}$  με χρόνο ημιζωής  $t_{1/2}=4hr$  [Matamoros et al., 2009]. Τέλος και η μελέτη Tixier et al., 2003 υποδεικνύει ότι η φωτόλυση είναι η κύρια οδός για την απομάκρυνση του DCF από το υδάτινο περιβάλλον.

#### 4.3.1.1.2. Naproxen (NPX)

Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας NPX σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, προέκυψε ότι μετά την πρώτη ώρα έκθεσης η απομάκρυνση έφτασε το 32%. Η δεύτερη μέτρηση πραγματοποιήθηκε μετά από 2.5 ώρες από την έναρξη του πειράματος και έδειξε απομάκρυνση 59%. Μετά το πέρας 50 ωρών η απομάκρυνση έφτασε το 96% και παρέμεινε σταθερή μέχρι το πέρας του πειράματος. Η απομάκρυνση αυτή οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στην φωτόλυση της ουσίας. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.61).



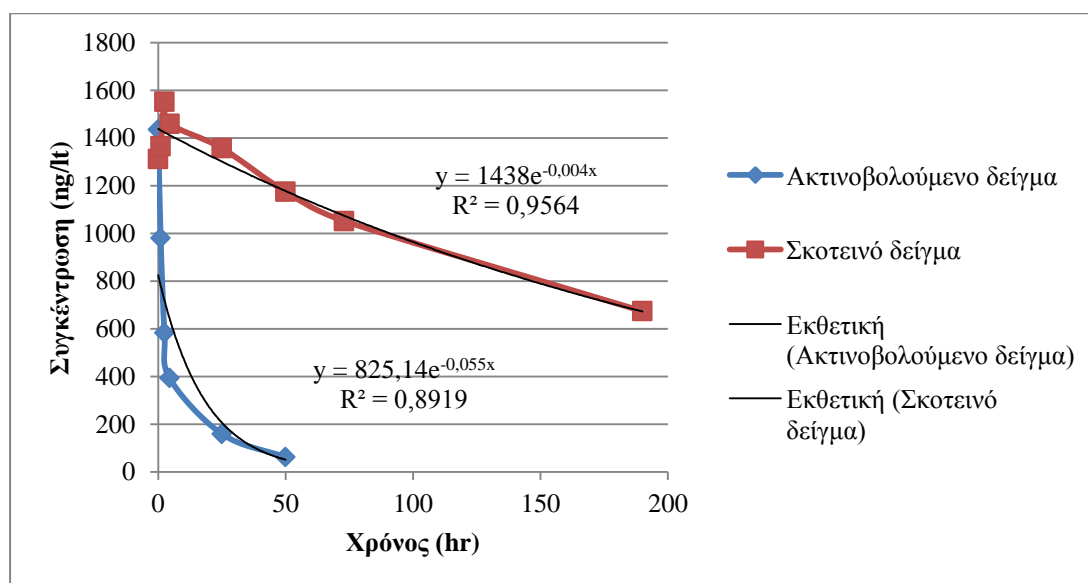
**Διάγραμμα 4.61** Ποσοστό απομάκρυνσης του NPX στη διάρκεια του πειράματος

Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.62 η απομάκρυνση της ουσίας NPX ακολουθεί ψευδοπρώτης τάξης κινητική (μέχρι το 90% της απομάκρυνσης του). Από τις εκθετικές συναρτήσεις  $C = C_0 \exp(-kt)$  προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης (0.004), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας (0.055). Επομένως ο

ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση είναι 0.051 (0.055 – 0.004).

Σύμφωνα με τον τύπο  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) της ουσίας είναι 13.6hr.

Αντίθετα, στη μελέτη του ο Pal αναφέρει χρόνο ημιζωής του NPX τα 42 λεπτά, κατά τη διάρκεια της απευθείας έκθεσης στον ήλιο σε διάλυμα με μεταλλικό νερό [Pal et al., 2010].



**Διάγραμμα 4.62** Μεταβολή συγκέντρωσης του NPX με το χρόνο ακτινοβολίας

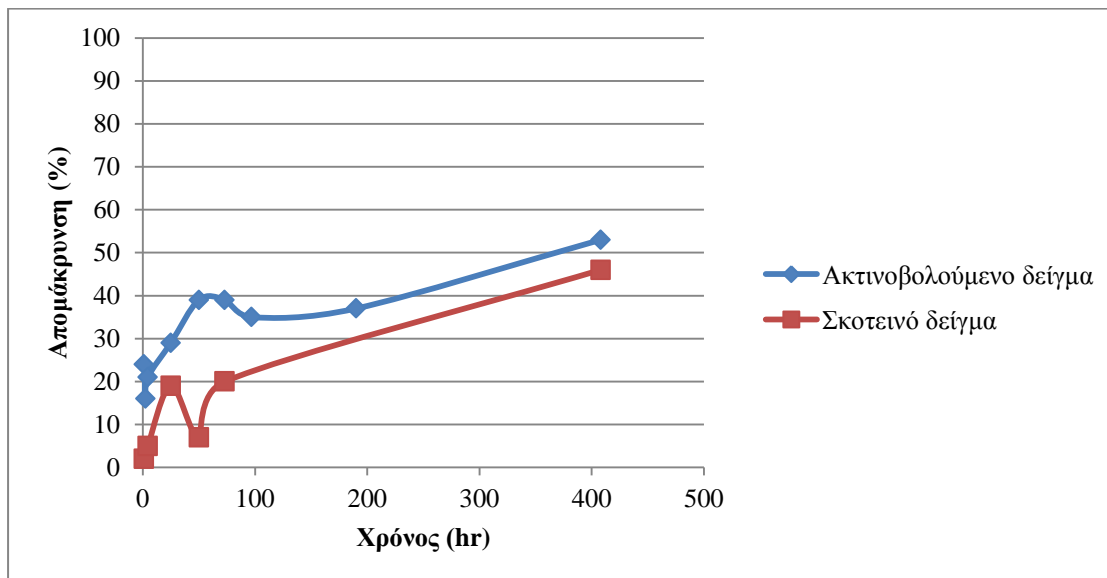
#### 4.3.1.1.3. Ibuprofen (IBU)

Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας IBU σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, προέκυψε ότι μετά την πρώτη ώρα έκθεσης η απομάκρυνση έφτασε το 24%. Η απομάκρυνση του IBU δεν παρουσίασε μεγάλη αύξηση με το πέρας της ώρας, μετά από 50 ώρες η απομάκρυνση άγγιξε το 39% και μετά από 408 ώρες ξεπέρασε το 50%. Η απομάκρυνση αυτή οφείλεται κυρίως στην φωτόλυση της ουσίας, από το διάγραμμα 4.52, το οποίο παρουσιάζει τους ρυθμούς συνολικής απομάκρυνσης και φωτόλυσης συμπεραίνουμε ότι ο ρυθμός φωτόλυσης είναι το 60% του συνολικού βαθμού απομάκρυνσης. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.63).

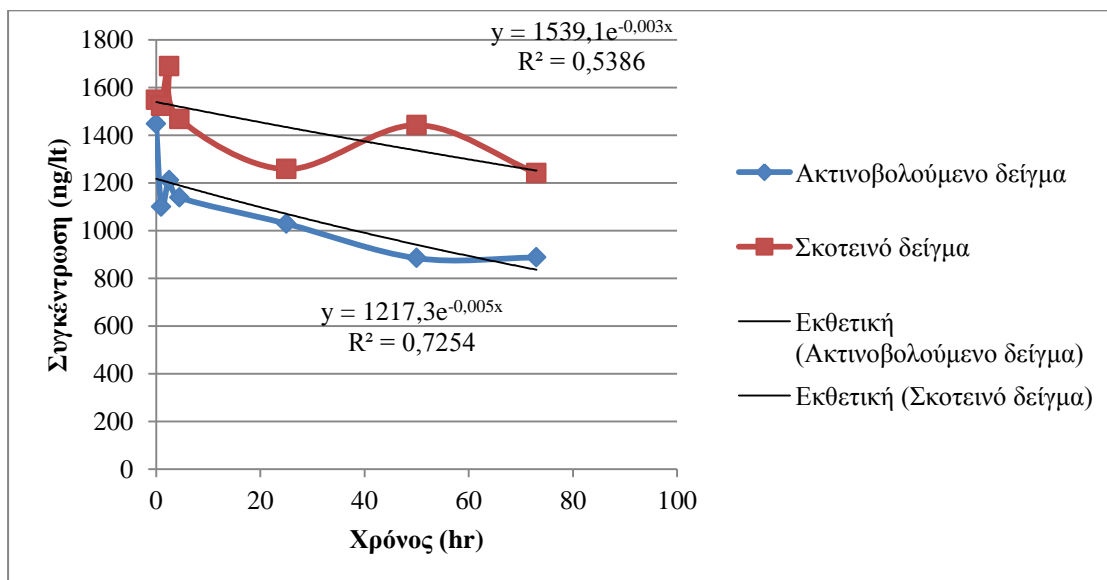
Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.64 η απομάκρυνση της ουσίας IBU ακολουθεί ψευδοπρώτης τάξης κινητική, όμως όχι μέχρι το 90% της απομάκρυνσης της. Από τις εκθετικές συναρτήσεις  $C = C_0 \exp(-kt)$  προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης (0.003), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας (0.005). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση είναι 0.002 (0.005 – 0.003).

Σύμφωνα με τον τύπο  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) της ουσίας είναι 346hr.

Η μελέτη των Pal et al., 2010 για την ουσία IBU υπό την ηλιακή ακτινοβολία υπολόγισε ότι ο χρόνος ημιζωής του IBU στις 600 – 900hr για έκθεση στον ήλιο [Pal et al., 2010]. Σε συμφωνία με τα παραπάνω είναι και η μελέτη Tixier et al., 2003, στην οποία αναφέρει για την εν λόγω ουσία, ότι η άμεση φωτόλυση είναι αμελητέα, καθώς το IBU δεν απορροφά ηλιακή ακτινοβολία [Tixier et al., 2003].



**Διάγραμμα 4.63** Ποσοστό απομάκρυνσης του IBU στη διάρκεια του πειράματος

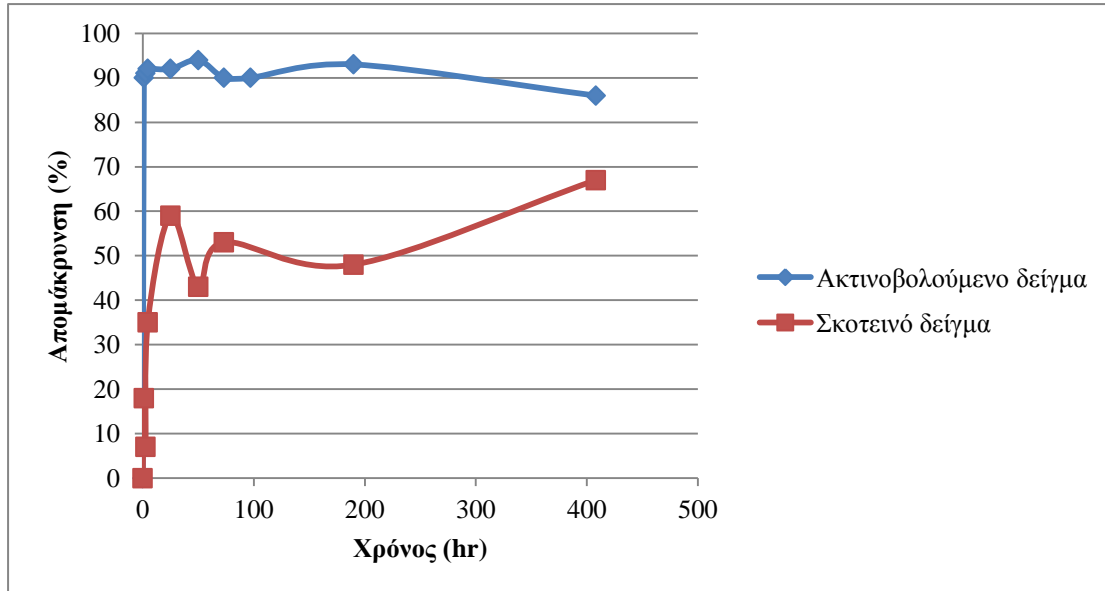


**Διάγραμμα 4.64** Μεταβολή συγκέντρωσης του IBU με το χρόνο ακτινοβολίας

#### 4.3.1.1.4. Ketoprofen (KTP)

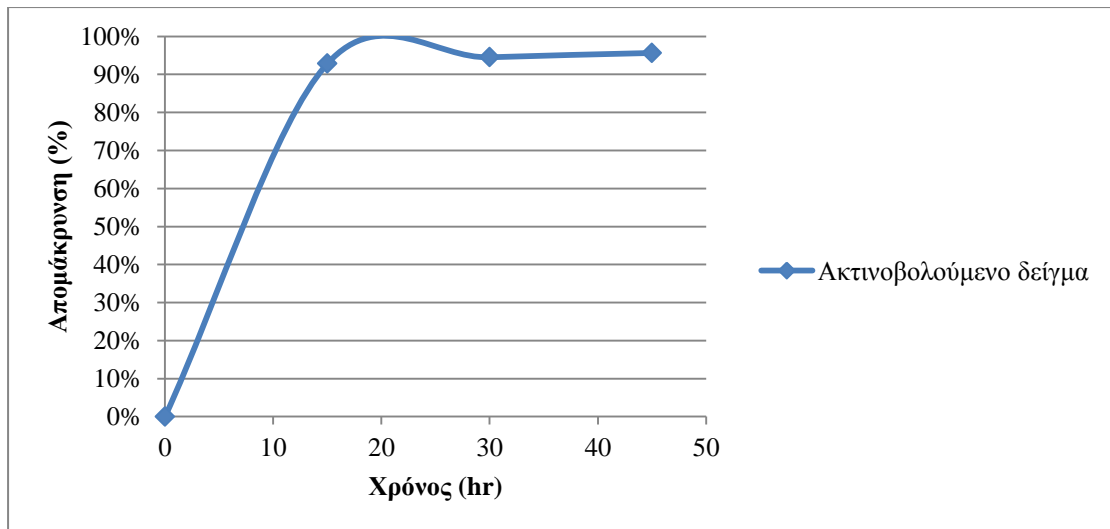
Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας KTP σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, προέκυψε ότι μετά την πρώτη ώρα έκθεσης η απομάκρυνση έφτασε το 90%. Σε γενικές γραμμές η απομάκρυνση της ουσίας KTP,

όπως και του DCF, ήταν πολύ υψηλή καθώς έφτασε στο 94%. Η απομάκρυνση αυτή οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στην φωτόλυση της ουσίας. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.65).



**Διάγραμμα 4.65** Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP στη διάρκεια του πειράματος

Από τα πειραματικά αποτελέσματα δεν μπορούμε να καταλήξουμε στον προσδιορισμό κινητικών εξισώσεων για την εν λόγω ουσία. Για την συγκεκριμένη ουσία πραγματοποιήθηκε πείραμα συνολικής διάρκειας μιας ώρας για τον προσδιορισμό του χρόνου ημιζωής του (Διάγραμμα 4.66), με βάση τις απομακρύνσεις που έχουν προκύψει ο χρόνος ημιζωής της συγκεκριμένης ουσίας είναι <math><15\text{min}</math>. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τη διεθνή βιβλιογραφία που αναφέρει ότι το KTP μετασχηματίζεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία μέσω άμεσης φωτόλυσης, με ρυθμό φωτόλυσης  $80\text{h}^{-1}$  και χρόνο ημιζωή  $t_{1/2}=2.4\text{min}$  [Matamoros et al., 2009]. Η αρχική συγκέντρωση κυμαινόταν μεταξύ του 10 – 40mg/lt με  $\text{pH} = 7$ . Τα πειράματα διενεργήθηκαν τον μήνα Ιούνιο στην Βαρκελώνη, Ισπανία.

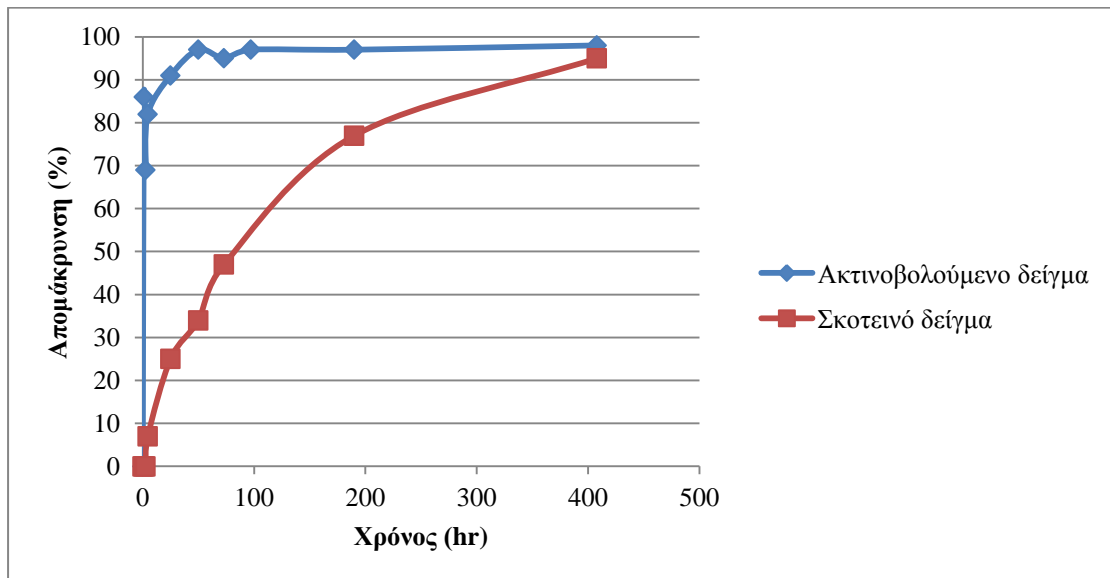


**Διάγραμμα 4.66** Ποσοστό απομάκρυνσης του KTP στη διάρκεια του πειράματος

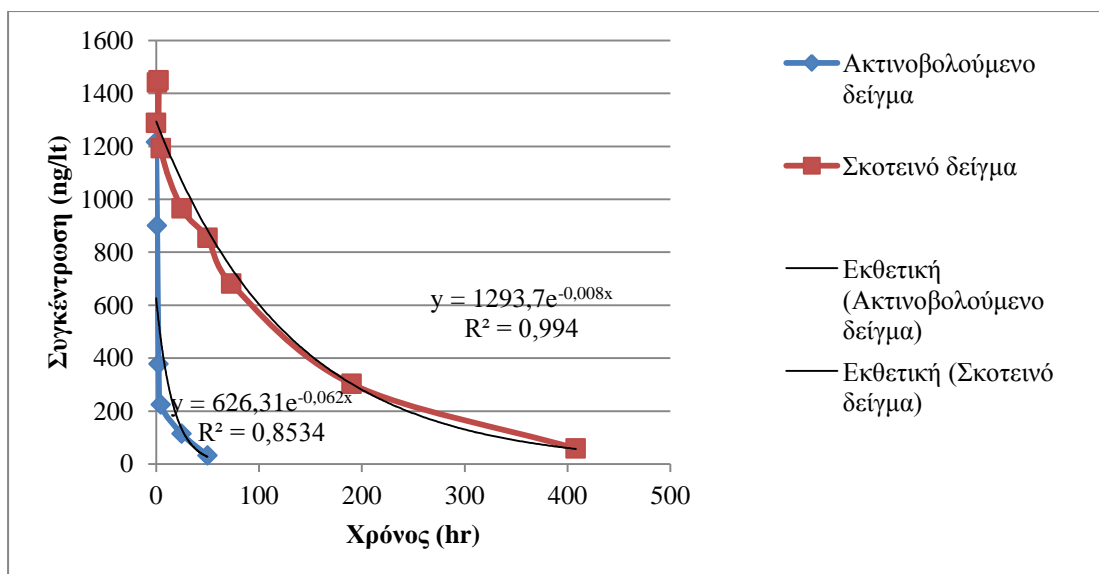
#### 4.3.1.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

##### 4.3.1.2.1. Triclosan (TCS)

Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας TCS σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, προέκυψε ότι μετά την πρώτη ώρα έκθεσης η απομάκρυνση έφτασε το 86%. Σε γενικές γραμμές η απομάκρυνση της ουσίας TCS, όπως του KTP και του DCF, ήταν πολύ υψηλή καθώς μετά από 50 ώρες έφτασε το 97%. Η απομάκρυνση αυτή οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στην φωτόλυση της ουσίας. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.67).



**Διάγραμμα 4.67** Ποσοστό απομάκρυνσης του TCS στη διάρκεια του πειράματος



**Διάγραμμα 4.68** Μεταβολή συγκέντρωσης του TCS με το χρόνο ακτινοβολίας

Σύμφωνα με τον τρόπο υπολογισμού που παρουσιάστηκε στην ουσία NPX, η απομάκρυνση του TCS ακολουθεί κινητική ψευδοπρώτης τάξης (μέχρι το 90% της απομάκρυνσης του) (Διάγραμμα 4.68). Από τις εκθετικές συναρτήσεις  $C = C_0 \exp(-kt)$  προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης (0.008), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας (0.062). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση είναι 0.054 (0.062 – 0.008).

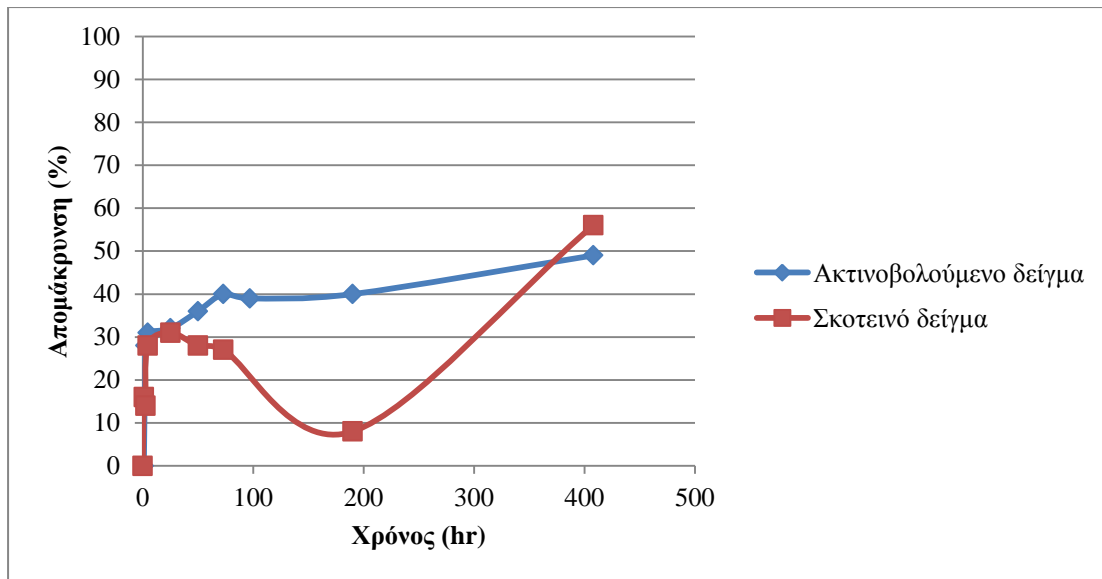
Σύμφωνα με τον τύπο  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) της ουσίας είναι 12.8hr.

Τα πειραματικά αποτελέσματα συμβαδίζουν με τη διεθνή βιβλιογραφία, καθώς αναφέρεται ότι το TCS ως προς την φωτοαποικοδόμηση αποικοδομείται εύκολα από την ηλιακή ακτινοβολία [Sanchez-Prado et al., 2006].

#### 4.3.1.2.2. Bisphenol A (BPA)

Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας BPA σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, προέκυψε ότι μετά την πρώτη ώρα έκθεσης η απομάκρυνση έφτασε το 28%. Σε γενικές γραμμές η απομάκρυνση της ουσίας BPA συνεχώς αυξανόταν, φτάνοντας το 49% στις 190 ώρες και τελικά στο 86% στις 408 ώρες. Η απομάκρυνση αυτή δεν οφείλεται εξολοκλήρου στην φωτόλυση της ουσίας, αλλά και ένα μεγάλο ποσοστό της οφείλεται στην υδρόλυση της στο διάλυμα. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.69).

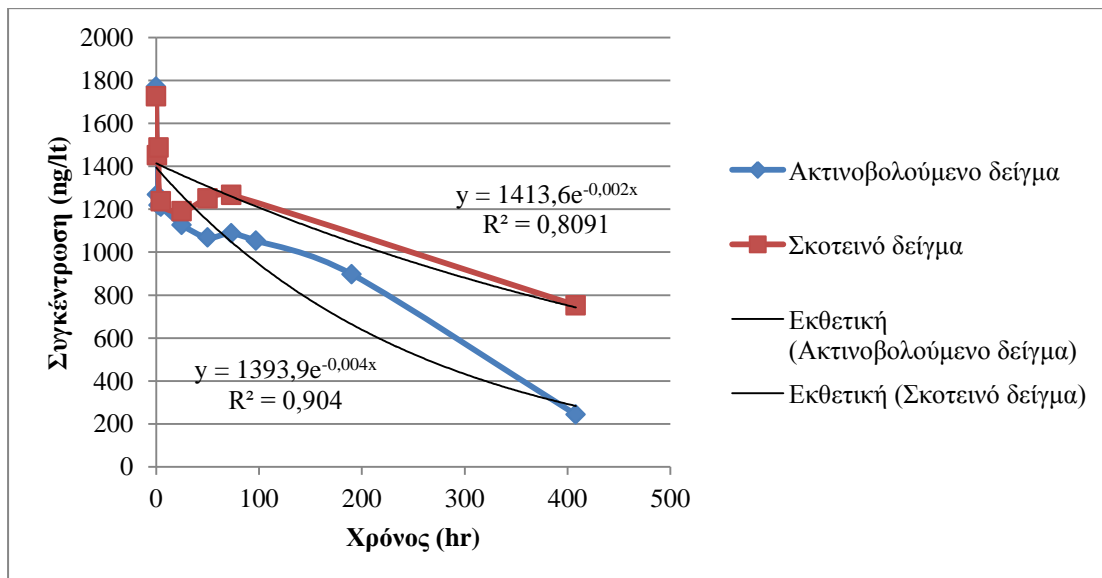




**Διάγραμμα 4.69** Ποσοστό απομάκρυνσης του BPA στη διάρκεια του πειράματος

Σύμφωνα με τον τρόπο υπολογισμού που παρουσιάστηκε στην ουσία NPX, η απομάκρυνση του BPA ακολουθεί κινητική ψευδοπρώτης τάξης (μέχρι το 90% της απομάκρυνσης του) (Διάγραμμα 4.70). Από τις εκθετικές συναρτήσεις  $C = C_0 \exp(-kt)$  προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης (0.002), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας (0.004). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση είναι 0.002 (0.004 – 0.002).

Σύμφωνα με τον τύπο  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) της ουσίας είναι 346hr.

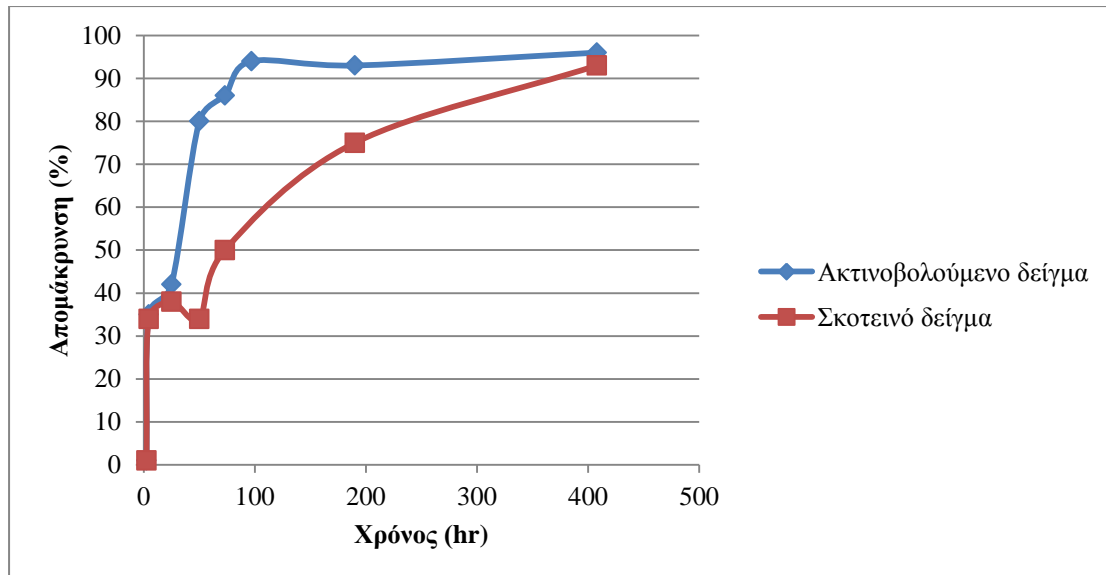


**Διάγραμμα 4.70** Μεταβολή συγκέντρωσης του BPA με το χρόνο ακτινοβολίας

#### 4.3.1.2.3. Nonylphenol (NP)

Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας NP σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, προέκυψε ότι μετά το πέρας 2.5 ωρών από την έναρξη του πειράματος η απομάκρυνση έφτασε μόνο το 1%, και αυτό οφειλόταν στην

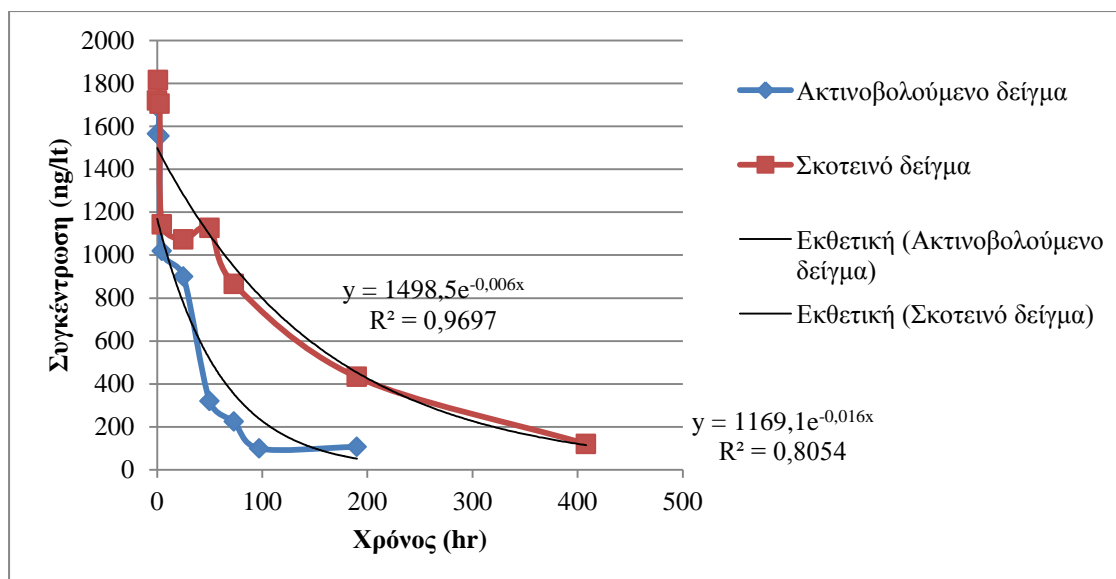
υδρόλυση της. Μετά από 4.5 ώρες από την έναρξη του πειράματος η απομάκρυνση αυξήθηκε φτάνοντας το 35%. Σε γενικές γραμμές η απομάκρυνση της ουσίας NP συνεχώς αυξανόταν, φτάνοντας το 80% στις 50 ώρες και τελικά στο 96% στις 408 ώρες. Η απομάκρυνση αυτή δεν οφείλεται εξολοκλήρου στην φωτόλυση της ουσίας, αλλά και ένα ποσοστό της οφείλεται στην υδρόλυση της στο διάλυμα. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.71).



**Διάγραμμα 4.71** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP στη διάρκεια του πειράματος

Σύμφωνα με τον τρόπο υπολογισμού που παρουσιάστηκε στην ουσία NPX, η απομάκρυνση του NP ακολουθεί κινητική ψευδοπρώτης τάξης (μέχρι το 90% της απομάκρυνσης του) (Διάγραμμα 4.72). Από τις εκθετικές συναρτήσεις  $C = C_0 \exp(-kt)$  προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης (0.006), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας (0.016). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση είναι 0.01 (0.016 – 0.006).

Σύμφωνα με τον τύπο  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) της ουσίας είναι 69.3hr.



**Διάγραμμα 4.72** Μεταβολή συγκέντρωσης του NP με το χρόνο ακτινοβολίας

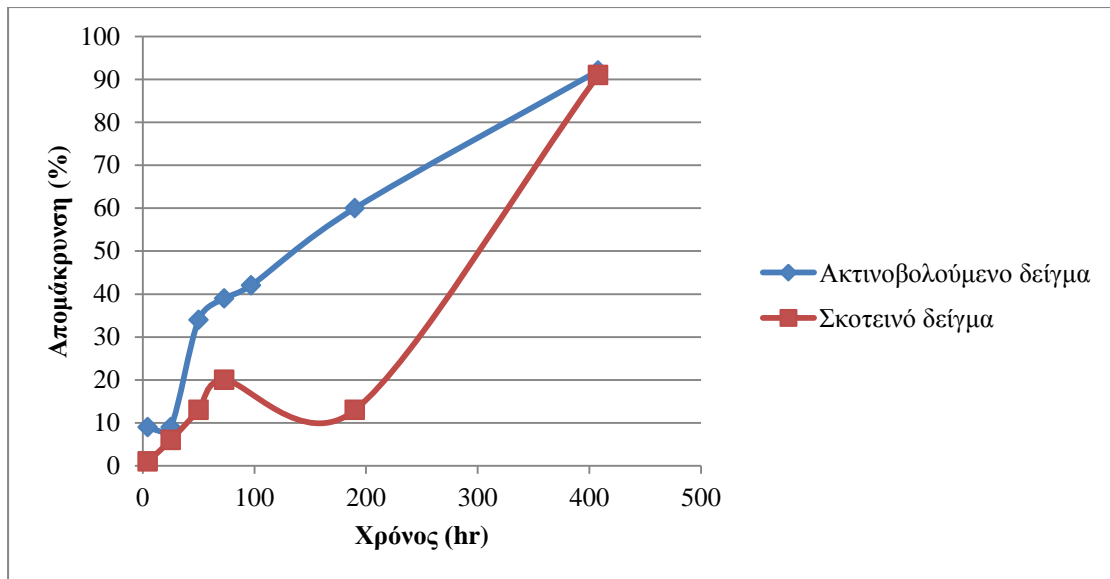
#### 4.3.1.2.4. Nonylphenol Monoethoxylate (NP1EO)

Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας NP1EO σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, προέκυψε ότι μετά το πέρας 4.5 ωρών από την έναρξη του πειράματος η απομάκρυνση έφτασε μόνο το 9%, το ίδιο ποσοστό παρατηρήθηκε και μετά από 25 ώρες. Το ποσοστό της απομάκρυνσης αυξήθηκε μετά τις 25 ώρες, και συγκεκριμένα στη δειγματοληψία των 50 ωρών έφτασε το 34%. Στις 190 ώρες το ποσοστό ήταν 60% και τελικά κατέληξε μετά από 408 ώρες στο 92%. Η απομάκρυνση αυτή δεν οφείλεται εξολοκλήρου στην φωτόλυση της ουσίας, αλλά και ένα μεγάλο ποσοστό της οφείλεται στην υδρόλυση της στο διάλυμα. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.73).

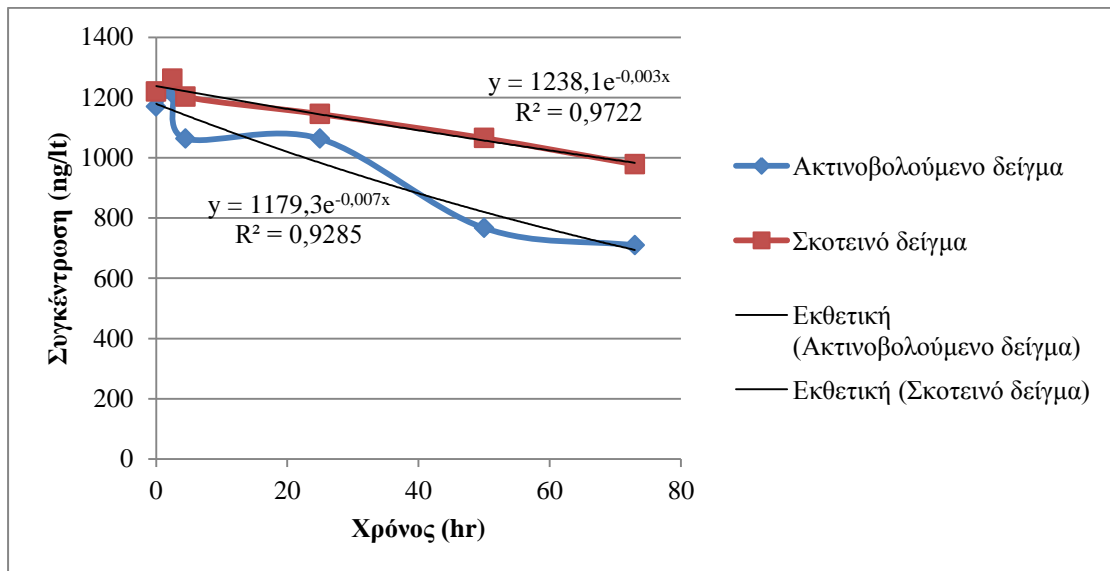
Σύμφωνα με τον τρόπο υπολογισμού που παρουσιάστηκε στην ουσία NPX, η απομάκρυνση του NP1EO ακολουθεί κινητική ψευδοπρώτης τάξης (μέχρι το 90% της απομάκρυνσης του) (Διάγραμμα 4.74). Από τις εκθετικές συναρτήσεις  $C = C_0 \exp(-kt)$  προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης (0.007), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας (0.003). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση είναι 0.004 (0.007 – 0.003).

Σύμφωνα με τον τύπο  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) της ουσίας είναι 173.3hr.

Επιπλέον, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία η ουσία NP μετά από 193h ηλιακής ακτινοβολίας δεν παρουσίασε σημαντική μείωση της οιστρογονικής του δραστηριότητας.



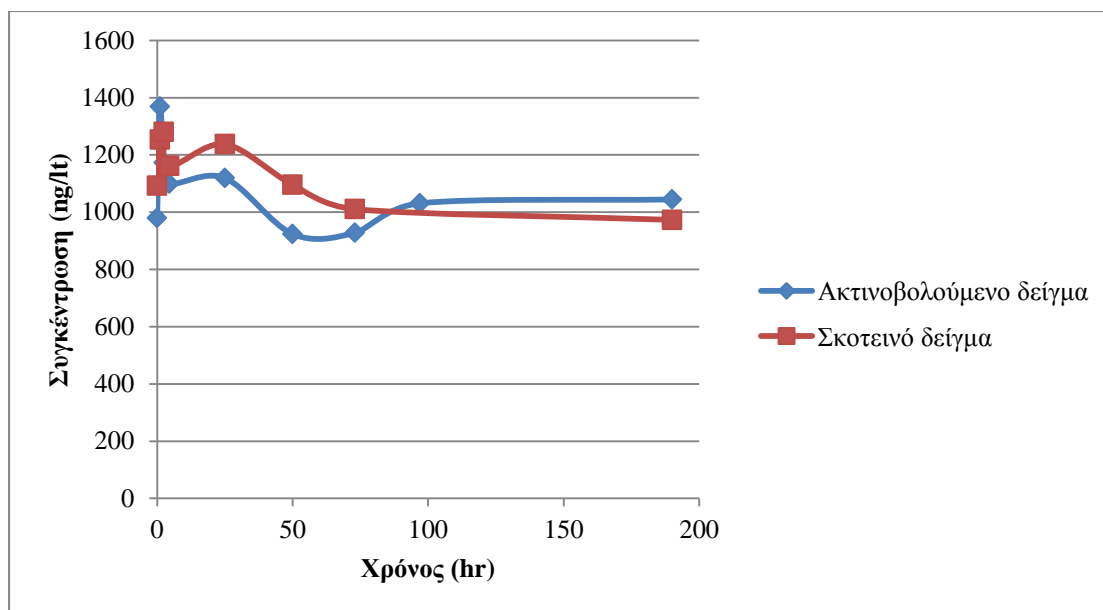
**Διάγραμμα 4.73** Ποσοστό απομάκρυνσης του NP1EO στη διάρκεια του πειράματος



**Διάγραμμα 4.74** Μεταβολή συγκέντρωσης του NP<sub>1</sub>EO με το χρόνο ακτινοβολίας

#### 4.3.1.2.5. Nonylphenol Diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)

Μετά το πέρας της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία της ουσίας NP<sub>2</sub>EO σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού, δεν προέκυψαν ασφαλή αποτελέσματα μέχρι και το δείγμα των 25 ωρών. Οι συγκεντρώσεις τόσο του ακτινοβολούμενου δείγματος, όσο και του σκοτεινού κινούνται παράλληλα, επομένως η απομάκρυνση της ουσίας οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στην υδρόλυση. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του ακτινοβολούμενου και του σκοτεινού δείγματος με το πέρας του χρόνου (Διάγραμμα 4.75).



**Διάγραμμα 4.75** Μεταβολή συγκέντρωσης του NP<sub>2</sub>EO με το χρόνο ακτινοβολίας

Από τα πειραματικά αποτελέσματα δεν μπορούμε να καταλήξουμε στον προσδιορισμό κινητικών εξισώσεων για την εν λόγω ουσία.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.7) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την επεξεργασία υπερκάθαρου νερού τα οποία είχαν εμβολιαστεί με ενδοκρινικούς διαταράκτες (triclosan, bisphenol A, nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate) και φαρμακευτικές ουσίες (diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen) με αρχική συγκέντρωση κάθε ουσίας τα 2000ng/l. Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν να μελετηθεί η τύχη αυτών των ουσιών κατά την έκθεση τους στην ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον στον Πίνακα 4.8 παρατίθενται τα αποτελέσματα των ρυθμών φωτόλυσης και των χρόνων ημιζωής των υπό εξέταση ουσιών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν η έκθεση των ουσιών στην ηλιακή ακτινοβολία αποτελεί μια από τις σημαντικές οδούς απομάκρυνσης των εν λόγω ουσιών από το υδατικό περιβάλλον. Αρχικά για την έκθεση των ουσιών στην ηλιακή ακτινοβολία για μια ώρα, το διάλυμα δέχτηκε συνολικά 4840W/m<sup>2</sup>, μέσα σε αυτό το διάστημα τρεις ουσίες (diclofenac, ketoprofen και triclosan) απομακρύνθηκαν κατά τουλάχιστον 80%. Σε γενικές γραμμές αυτές οι τρεις ουσίες είναι οι πιο φωτοαποικοδομήσιμες και μετά από μια ημέρα παρουσιάζουν σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση. Η ουσία naproxen μετά το πέρας 2.5 ωρών έκθεσης στον ήλιο με συνολική ακτινοβολία 11764W/m<sup>2</sup> παρουσιάζει σχετικά ικανοποιητική απομάκρυνση κατά 59%, η οποία συνεχώς αυξάνει και μετά από μια ημέρα φτάνει το 89%.

Οι ουσίες ibuprofen και bisphenol A μετά από μια ώρα έκθεσης παρουσίασαν απομακρύνσεις της τάξης του 24% και του 28% αντίστοιχα. Αυτές οι ουσίες παρουσίασαν χαμηλό βαθμό απομάκρυνσης με χρόνο ημιζωής της 346hr. Η ουσία nonylphenol παρουσίασε απομάκρυνση (35%) μετά από 4.5 ώρες και συνολική

έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία 18457W/m<sup>2</sup>. Μετά το πέρας μιας ημέρας η απομάκρυνση του έφτασε το 80% και συνεχώς αυξανόταν μέχρι και το 96% μετά από 408 ώρες. Αντιθέτως οι ουσίες nonylphenol ethoxylates παρουσίασαν χαμηλότερες απομακρύνσεις και σε μεγαλύτερο χρόνο. Η ουσία nonylphenol monoethoxylate παρουσίασε απομάκρυνση (34%) μετά από δύο ημέρες ακτινοβολίας με συνολική έκθεση στα 44320W/m<sup>2</sup>. Τέλος η ουσία nonylphenol diethoxylate παρουσίασε τη χαμηλότερη απομάκρυνση, καθώς μετά το πέρας 73 ωρών έφτασε σε ποσοστό απομάκρυνσης 5% δεχόμενη συνολική ακτινοβολία 126954W/m<sup>2</sup>.

Σε γενικές γραμμές οι ουσίες που παρουσιάζουν μεγάλη φωτοευαισθησία είναι το ketoprofen, το diclofenac, το naproxen και το triclosan. Οι ουσίες αυτές παρουσιάζουν υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης και συγχρόνως χαμηλούς χρόνους ημιζωής (Πίνακας 4.8). Επομένως, για τις ουσίες αυτές συμπεραίνεται ότι η φωτοδιάσπαση είναι η κύρια οδός απομάκρυνσης τους από το υδάτινο περιβάλλον.

**Πίνακας 4.7** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απομακρύνσεων κατά την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία

Ώρες ακτινοβολίας	Δόση ηλιακής ακτινοβολίας (W/m <sup>2</sup> )								
	4840	11764	18457	44320	87276	126954	172496	342330	717042
	W/m <sup>2</sup>	W/m <sup>2</sup>	W/m <sup>2</sup>	W/m <sup>2</sup>	W/m <sup>2</sup>	W/m <sup>2</sup>	W/m <sup>2</sup>	W/m <sup>2</sup>	W/m <sup>2</sup>
	1	2.5	4.5	25	50	73	97	190	408
<b>Diclofenac</b>	82	95	97	98	100	100	100	100	100
<b>Naproxen</b>	32	59	73	89	96	94	95	96	96
<b>Ibuprofen</b>	24	16	21	29	39	39	35	37	53
<b>Ketoprofen</b>	90	91	92	92	94	90	90	93	86
<b>Triclosan</b>	86	69	82	91	97	95	97	97	98
<b>Bisphenol A</b>	28	31	32	36	40	39	40	49	86
<b>Nonylphenol</b>		1	35	42	80	86	94	93	96
<b>Nonylphenol monoethoxylate</b>			9	9	34	39	42	60	92
<b>Nonylphenol diethoxylate</b>					6	5			

**Πίνακας 4.8** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών φωτόλυσης  $k$  ( $\text{hr}^{-1}$ ) και χρόνων ημιζωής  $t_{1/2}$  (hr) των ουσιών κατά την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία

		Ρυθμός φωτόλυσης $k$ ( $\text{hr}^{-1}$ )	Χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ (hr)
<b>Φαρμακευτικές ουσίες</b>	<b>DCF</b>	$7.54 \times 10^{-1}$	0.98
	<b>NPX</b>	$5.1 \times 10^{-2}$	13.6
	<b>IBU</b>	$2 \times 10^{-3}$	346
	<b>KTP</b>	- <sup>1</sup>	<0.25
<b>Ενδοκρινικοί διαταράκτες</b>	<b>TCS</b>	$5.4 \times 10^{-2}$	12.8
	<b>BPA</b>	$2 \times 10^{-3}$	346
	<b>NP</b>	$1 \times 10^{-2}$	69.3
	<b>NP1EO</b>	$4 \times 10^{-3}$	173.3
	<b>NP2EO</b>	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Δεν προσδιορίστηκαν πειραματικά.

#### 4.3.2. Επίδραση της τιμής pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία

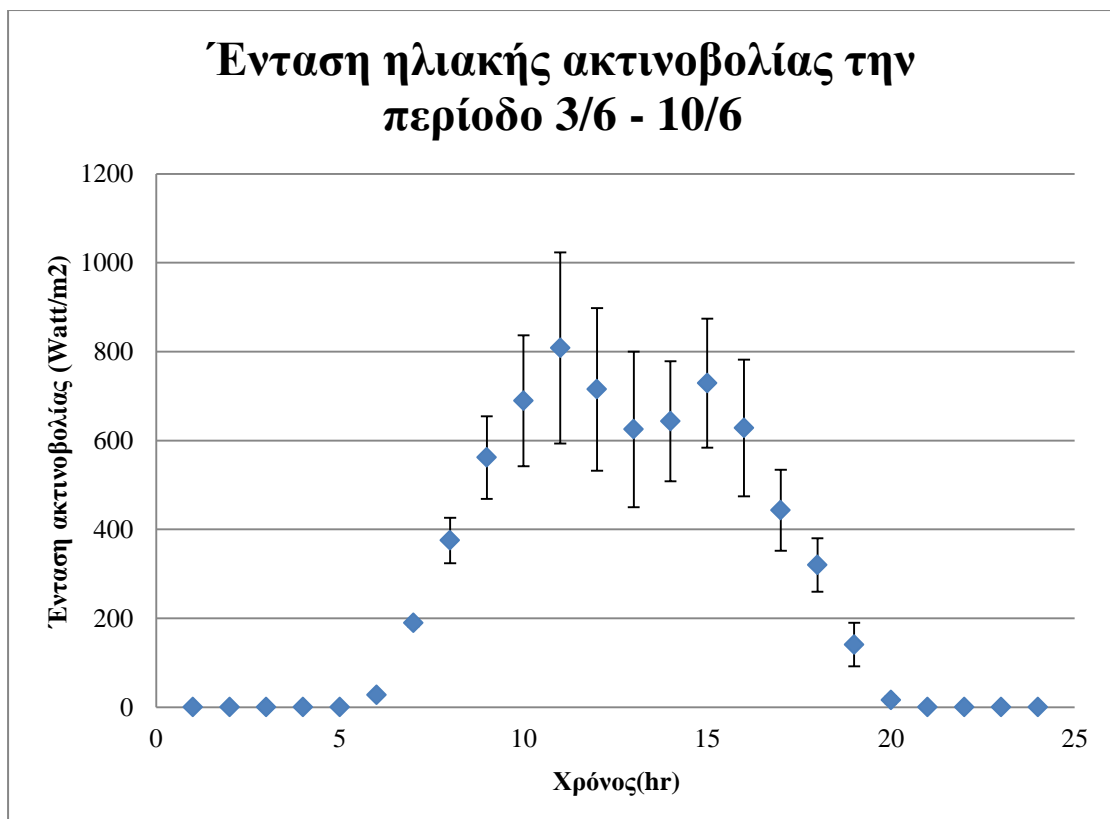
Εκτός από τις φαρμακευτικές ουσίες και τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, για το εν λόγω πείραμα μελετήθηκε και η επίδραση της τιμής pH σε τέσσερις βενζοτρίαζόλες και τέσσερις βενζοθιαζόλες με αρχικό spike  $50000 \text{ ng/l}$ . Η ανάλυση των εν λόγω ουσιών πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, στο Χημικό. Τοποθετήθηκαν τρία ποτήρια ζέσεως σε περιοχή όπου δέχονταν ανεμπόδιστα την ηλιακή ακτινοβολία κατά την διάρκεια της ημέρας και πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH σε 6, 7 και 8 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών. Στις συνολικά επτά ημέρες (3 – 10 Ιουνίου) που διήρκησε το πείραμα πραγματοποιήθηκαν οχτώ (8) δειγματοληψίες. Ανά δύο δειγματοληψίες πραγματοποιούνταν έλεγχος του pH και ρύθμισή του. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.9) δίνονται τα αναλυτικά δεδομένα των δειγματοληψιών, καθώς και επίσης τα αθροιστικά δεδομένα της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας σε  $\text{W/m}^2$ .

**Πίνακας 4.9** Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη (hr)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία ( $\text{W/m}^2$ )
1η	03/6	14:00	0	0

2η	03/6	15:00	1	5910
3η	03/6	16:00	2	10294
4η	03/6	17:30	3,5	14793
5η	04/6	14:00	24	51212
6η	05/6	14:00	48	100254
7η	06/6	14:00	72	139759
8η	07/6	14:00	96	167171
9η	10/6	12:00	168	282529

Επιπλέον στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.76) παρουσιάζονται οι μετρήσεις της ηλιακής ακτινοβολίας στην διάρκεια του εικοσιτετραώρου κατά το χρονικό διάστημα εκτέλεσης του πειράματος. Οι τιμές της έντασης της ακτινοβολίας δίνονταν ανά δεκάλεπτο.



**Διάγραμμα 4.76** Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κατά την περίοδο εκτέλεσης του πειράματος

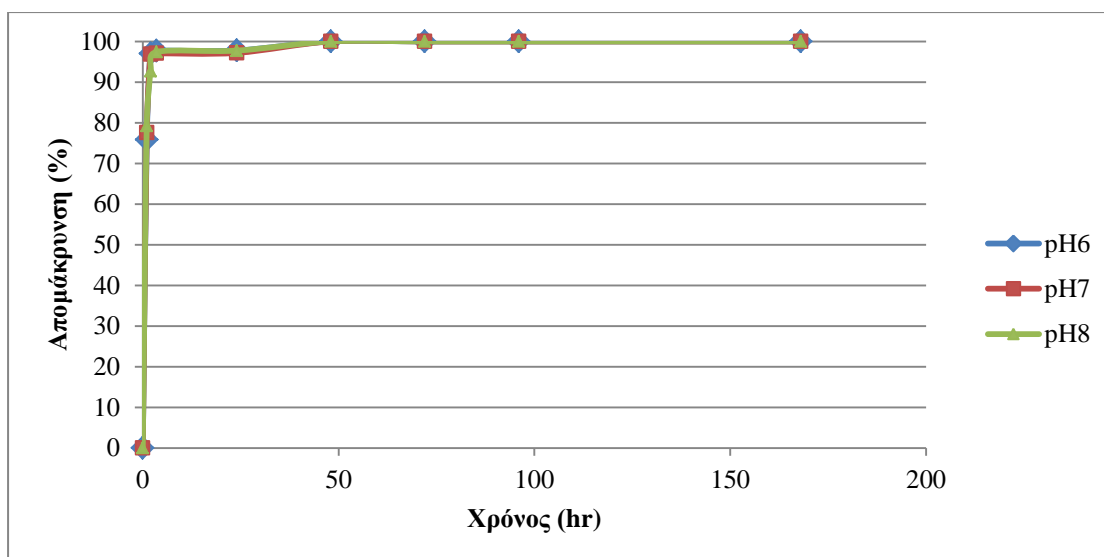


#### 4.3.2.1. Φαρμακευτικές ουσίες

##### 4.3.2.1.1. Diclofenac (DCF)

Για την ουσία DCF προκύπτει ότι διαφορετικές τιμές pH δεν επιφέρουν μεταβολή στην απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας. Οι απομακρύνσεις για τις τρεις τιμές pH παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.77). Η απομάκρυνση και στις τρεις περιπτώσεις κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα, 97% μετά από 2hr.

Λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά η ουσία παρουσιάζει σχετικά μεγάλο βαθμό φωτοδιάσπασης, που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις τιμές pH που μελετήθηκαν.



**Διάγραμμα 4.77** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας DCF για διαφορετικές τιμές pH

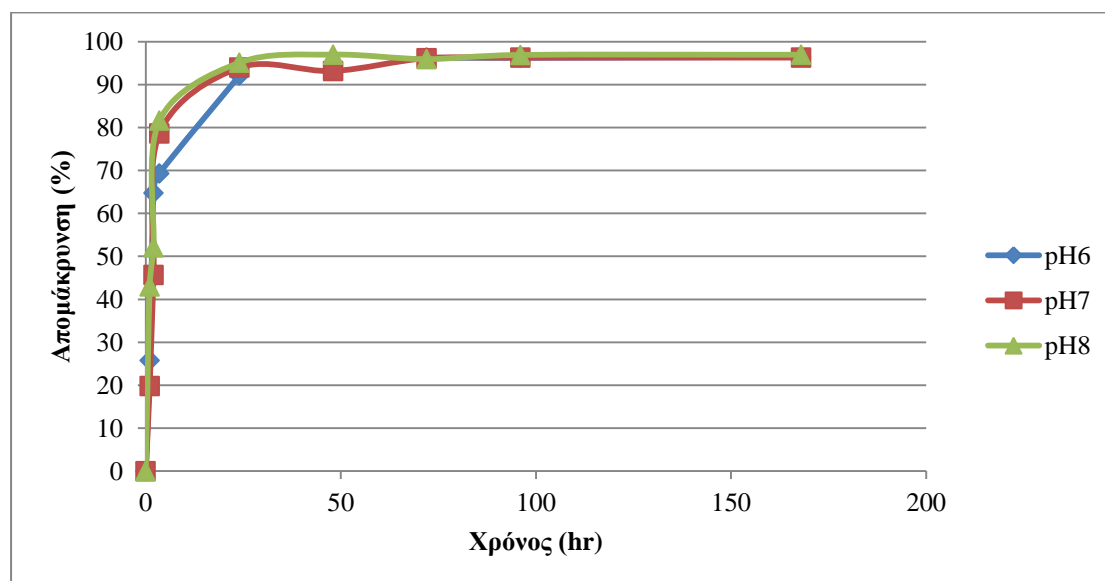
##### 4.3.2.1.2. Naproxen (NPX)

Για την ουσία NPX προκύπτει ότι διαφορετικές τιμές pH δεν επιφέρουν μεταβολή στην απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας. Οι απομακρύνσεις για τις τρεις τιμές pH παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.78). Η απομάκρυνση και στις τρεις περιπτώσεις κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα, 92% μετά από 24hr.

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά η ουσία παρουσιάζει σχετικά μεγάλο βαθμό φωτοδιάσπασης, που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις τιμές pH που μελετήθηκαν.

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, σε αντίθεση με τα πειραματικά αποτελέσματα, ο βαθμός απομάκρυνσης του NPX εξαρτάται από το pH που επικρατεί στο διάλυμα.

Συγκεκριμένα, η αύξηση του pH από το 5 στο 9, επιφέρει μείωση της απομάκρυνσης του NPX από 99% σε 84% [Dominquez et al., 2011].

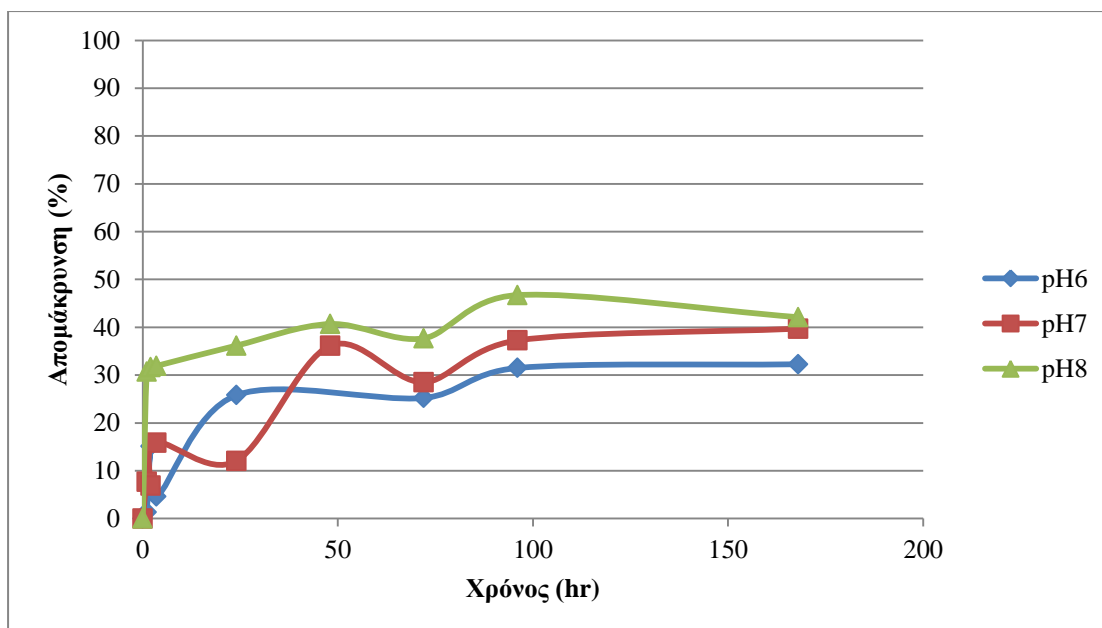


**Διάγραμμα 4.78** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας NPX για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.1.3. Ibuprofen (IBU)

Για την ουσία IBU προκύπτει ότι διαφορετικές τιμές pH δεν επιφέρουν μεταβολή στην απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας. Οι απομακρύνσεις για τις τρεις τιμές pH παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.79). Η απομάκρυνση και στις τρεις περιπτώσεις κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα,  $\approx 35\%$ .

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι αυξανόμενου του pH αυξάνεται και ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας.

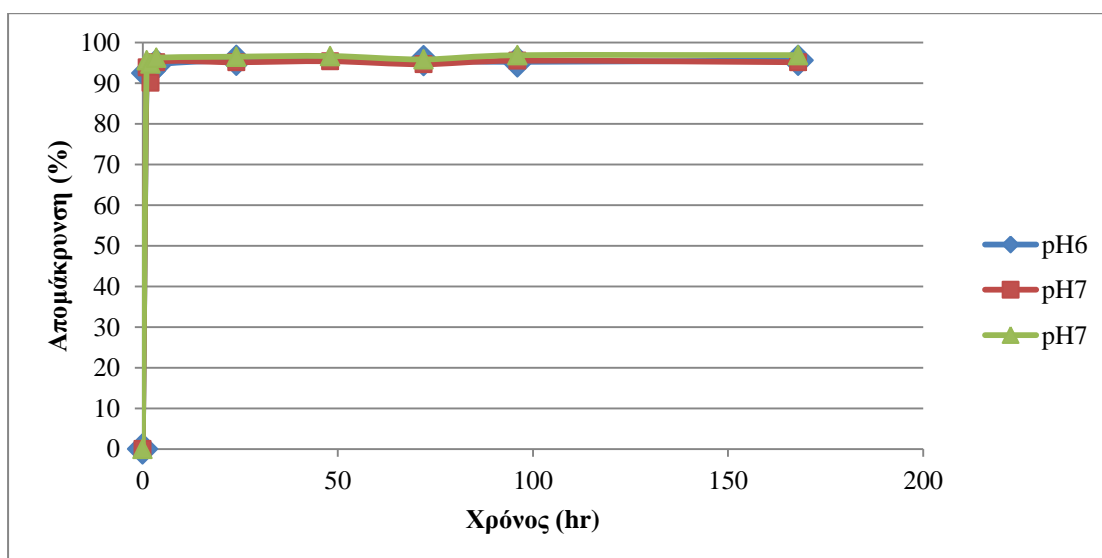


**Διάγραμμα 4.79** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας IBU για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.1.4. Ketoprofen (KTP)

Για την ουσία IBU προκύπτει ότι διαφορετικές τιμές pH δεν επιφέρουν μεταβολή στην απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας. Οι απομακρύνσεις για τις τρεις τιμές pH παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.80). Η απομάκρυνση και στις τρεις περιπτώσεις κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα, 93% μετά από 1hr.

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά η ουσία παρουσιάζει σχετικά μεγάλο βαθμό φωτοδιάσπασης, που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις τιμές pH που μελετήθηκαν.



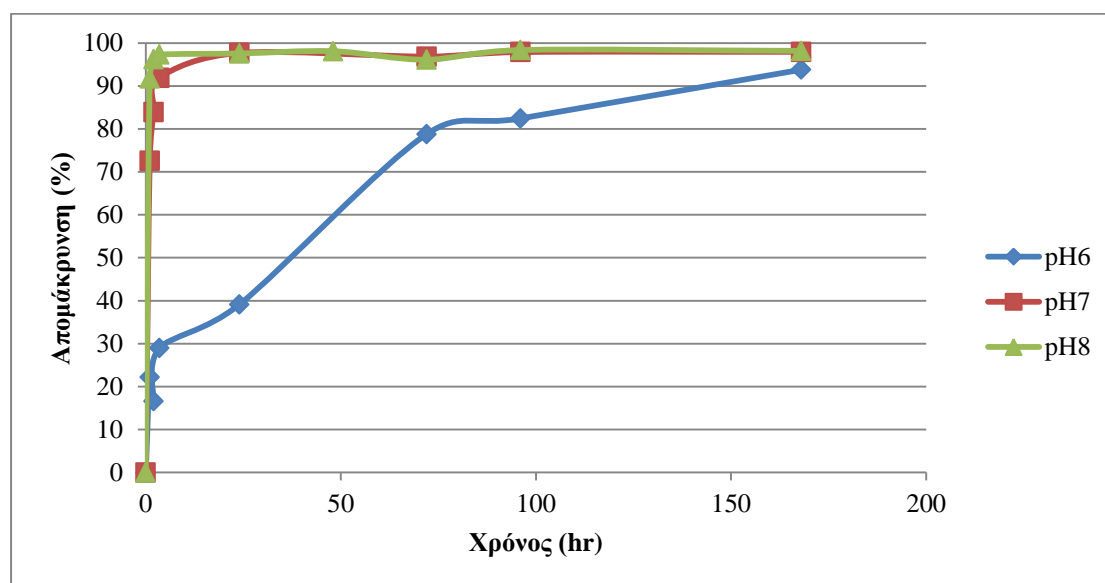
**Διάγραμμα 4.80** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας KTP για διαφορετικές τιμές pH

### 4.3.2.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

#### 4.3.2.2.1. Triclosan (TCS)

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.

Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται από το διάγραμμα το TCS παρουσιάζει μικρότερο ρυθμό απομάκρυνσης όταν το pH μειώνεται (Διάγραμμα 4.81). Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν άλλοι ερευνητές, οι οποίοι αναφέρουν ότι ο χρόνος ημιζωής της ουσίας κάτω από ηλιακή ακτινοβολία μειώνεται όταν επικρατούν αλκαλικές συνθήκες και ειδικότερα όταν η τιμή του pH είναι πάνω από τη τιμή pKa (7.9 – 8.1) [Sanchez-Prado et al., 2006, Tixier et al., 2002]

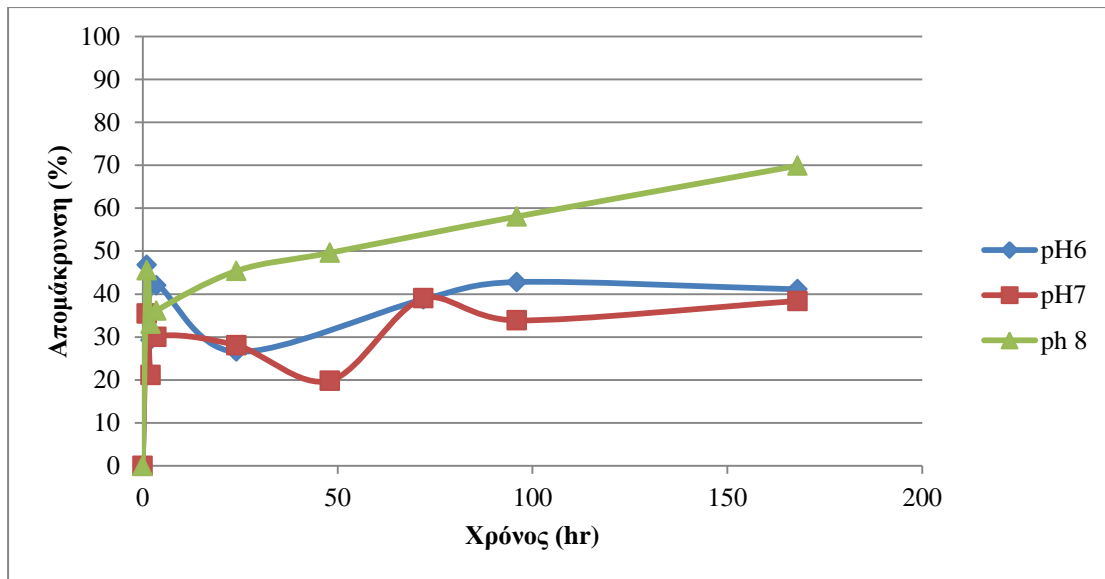


**Διάγραμμα 4.81** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας TCS για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.2.2. Bisphenol A (BPA)

Για την περίπτωση του BPA παρατηρείται ότι και τα τρία pH παρουσιάζουν απομάκρυνση που φτάνει το 45% στις 72 ώρες (Διάγραμμα 4.82). Για τα pH6 και pH7 οι απομακρύνσεις παραμένουν σταθερές, ενώ για το pH8 η απομάκρυνση συνεχώς αυξάνει μέχρι το 70%.

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Πιθανώς η υψηλότερη τιμή απομάκρυνσης που παρουσιάζει το pH 8 οφείλεται σε μεγαλύτερο ποσοστό υδρόλυσης σε αλκαλικό pH. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία η ανοργανοποίηση του BPA εξαρτάται από το pH. Πιο συγκεκριμένα, το BPA ανοργανοποιείται πλήρως σε pH = 3 μετά από 120 λεπτά ακτινοβολίας UV [Rosenfeldt et al., 2004].

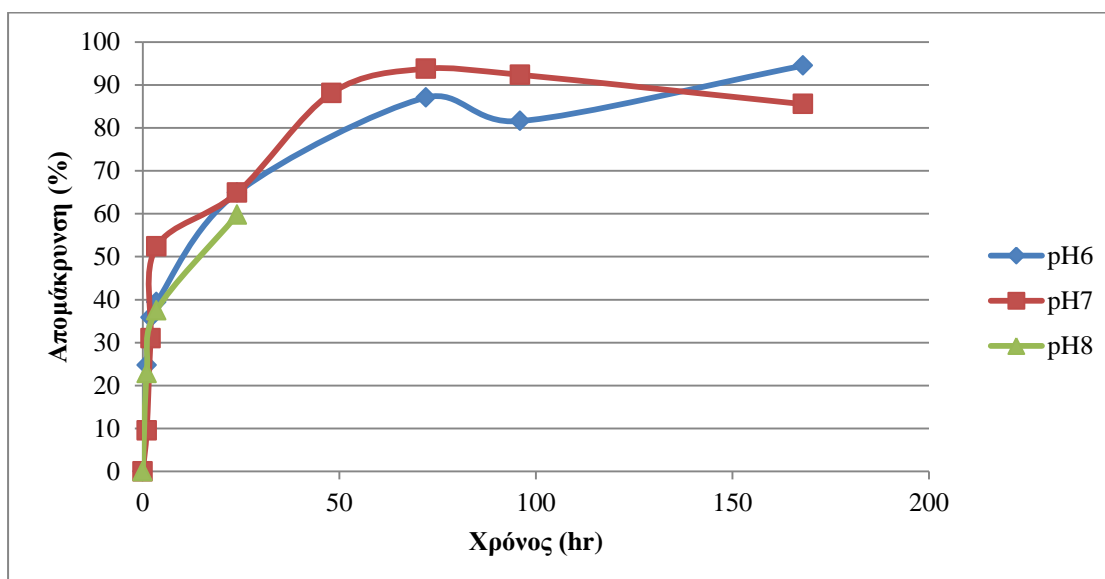


**Διάγραμμα 4.82** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας BPA για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.2.3. Nonylphenol (NP)

Στην περίπτωση του NP, για τιμές pH 6 και 7, η απομάκρυνση μετά το πέρας 50hr κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα >80%. Για την περίπτωση του pH 8 υπήρχε έλλειψη πειραματικών δεδομένων, μέχρι εκείνη τη χρονική στιγμή τα αποτελέσματα των απομακρύνσεων κινούνται σε υψηλά επίπεδα, παρόμοια με τα αποτελέσματα των άλλων δύο pH (Διάγραμμα 4.83).

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά η ουσία παρουσιάζει σχετικά μεγάλο βαθμό φωτοδιάσπασης, που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις τιμές pH που μελετήθηκαν.

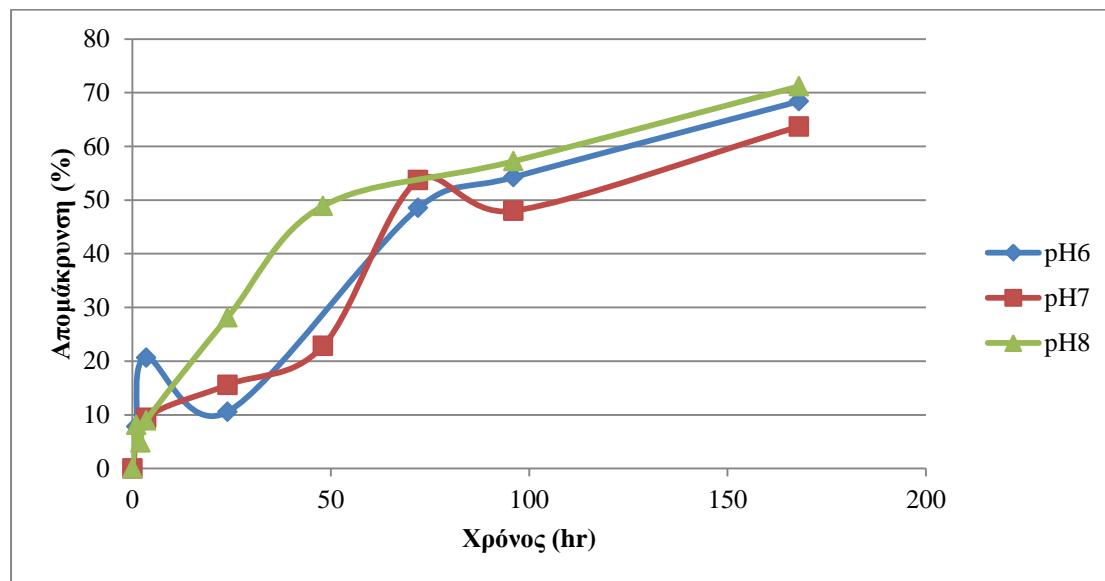


**Διάγραμμα 4.83** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας NP για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.2.4. Nonylphenol Monoethoxylates (NP<sub>1</sub>EO)

Στην περίπτωση του NP<sub>1</sub>EO, διαφορετικές τιμές pH δεν επέφεραν σημαντικές αλλαγές στην απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας (Διάγραμμα 4.84).

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.

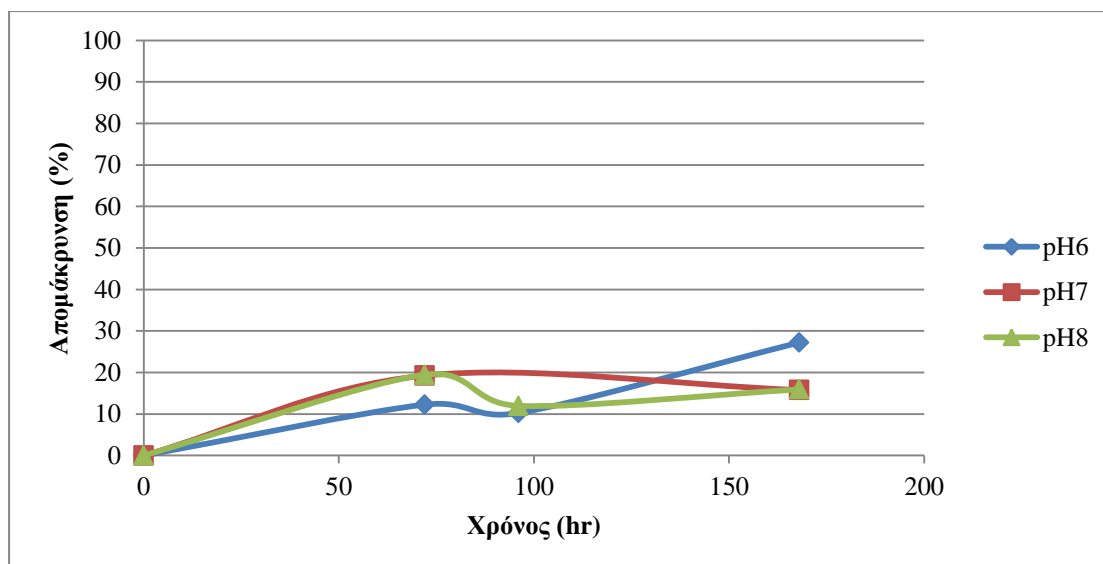


**Διάγραμμα 4.84** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας NP<sub>1</sub>EO για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.2.5. Nonylphenol Diethoxylates (NP<sub>2</sub>EO)

Όπως στην περίπτωση του NP<sub>1</sub>EO, έτσι και στην περίπτωση του NP<sub>2</sub>EO διαφορετικές τιμές pH δεν επέφεραν σημαντικές αλλαγές στην απομάκρυνση της ουσίας (Διάγραμμα 4.85).

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Η απομάκρυνση γενικά κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα και μια μεταβολή της τιμής του pH δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση της ουσίας.



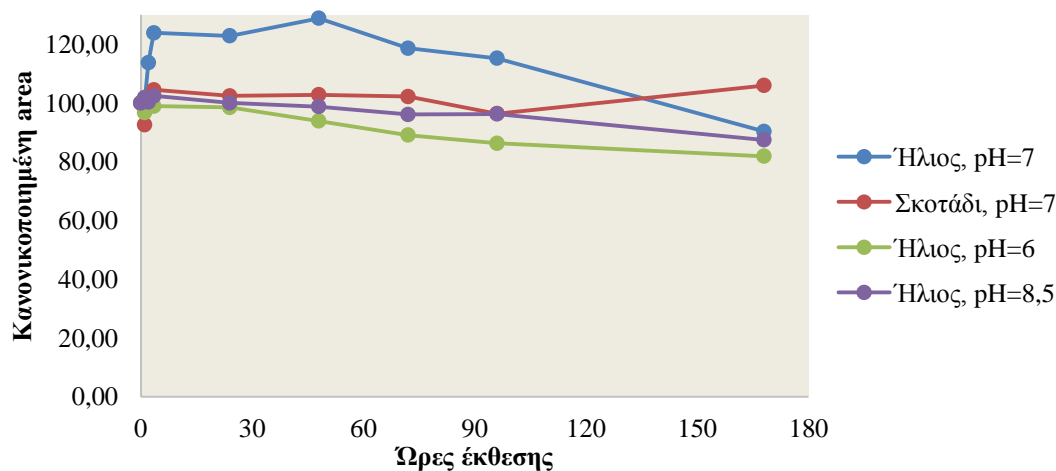
**Διάγραμμα 4.85** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας NP2EO για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.3. Βενζοτριαζόλες και βενζοθειαζόλες

Σε υπερκάθαρο νερό πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός με 50000ng/lι των τεσσάρων βενζοτριαζολών και τεσσάρων βενζοθειαζολών. Σύμφωνα με τα προηγούμενα κεφάλαια πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοδιάσπασης. Οι απομακρύνσεις ανάλογα με την τιμή του pH ανά ουσία δίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

##### 4.3.2.3.1. 1H-benzotriazole (1-H-BTR)

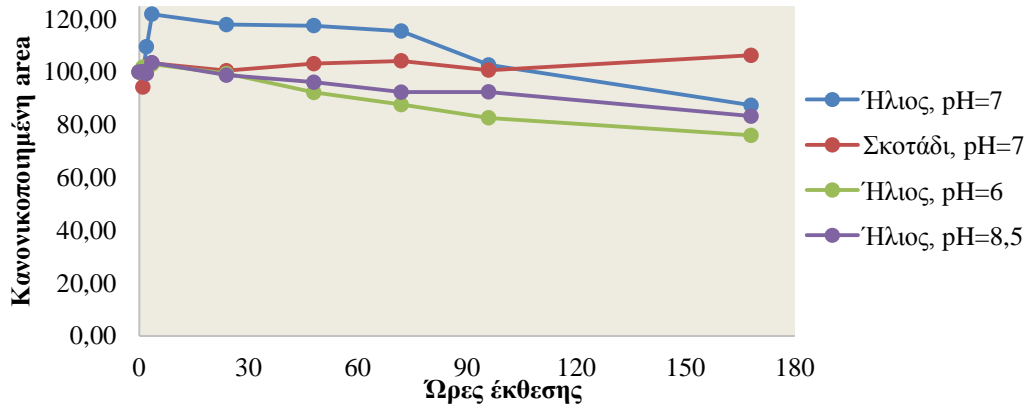
Σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.86) η εν λόγω ουσία και για τις τρεις τιμές του pH παρουσιάζει αμελητέες απομακρύνσεις, επομένως το pH δεν παρουσιάζει καμία επίδραση.



**Διάγραμμα 4.86** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 1-H-BTR για διαφορετικές τιμές pH

**4.3.2.3.2. Tolyltriazole (TTRi)**

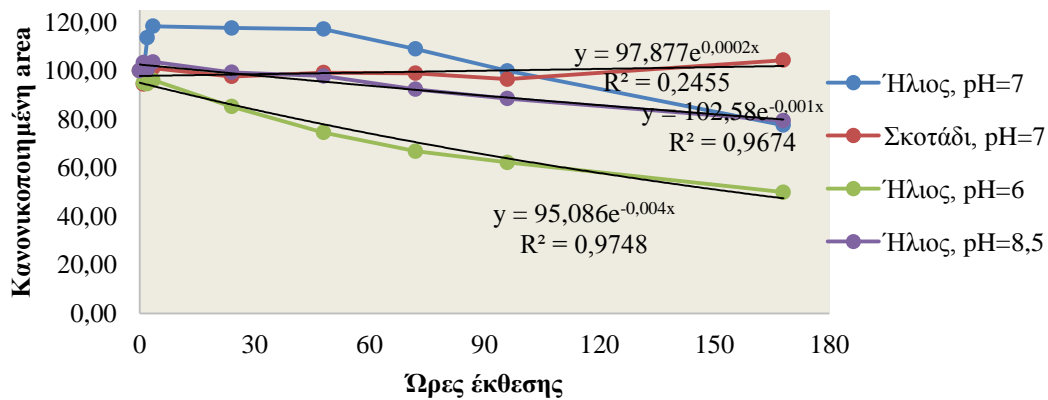
Σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.87) η εν λόγω ουσία και για τις τρεις τιμές του pH παρουσιάζει αμελητέες απομακρύνσεις, επομένως το pH δεν παρουσιάζει καμία επίδραση.



**Διάγραμμα 4.87** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας TTRi για διαφορετικές τιμές pH

**4.3.2.3.3. Xyliltriazole (XTRi)**

Σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.88) η εν λόγω ουσία για τιμές pH7 και 8 παρουσιάζει αμελητέες απομακρύνσεις. Για τιμή pH6 παρουσιάζει απομάκρυνση της τάξης του 50% με ρυθμό συνολικής απομάκρυνσης  $4 \times 10^{-3}$ , επομένως μείωση της τιμής του pH επιφέρει αύξηση της απομάκρυνσης.



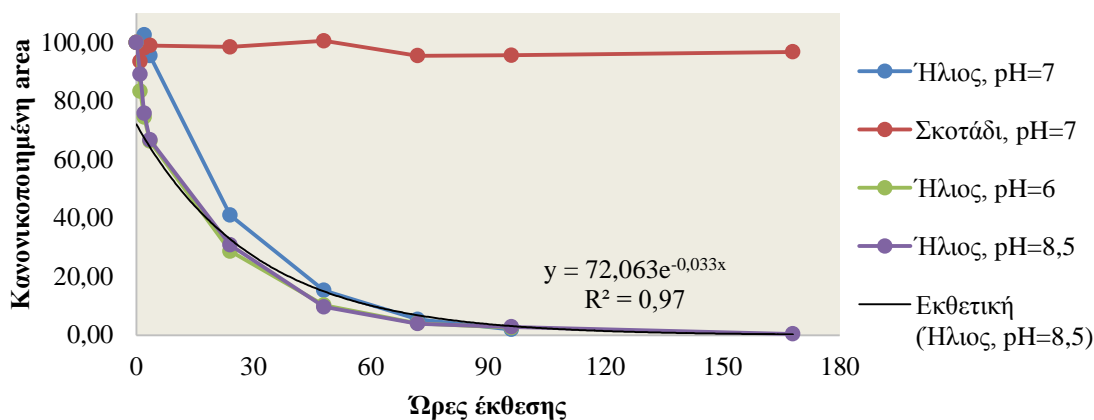
**Διάγραμμα 4.88** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας XTRi για διαφορετικές τιμές pH

**4.3.2.3.4. 1-Hydroxybenzotriazole (1-OH-BTR)**

Σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.89) η εν λόγω ουσία για όλες τις τιμές του pH παρουσιάζει πλήρη απομάκρυνση, με συνολικό ρυθμό απομάκρυνσης  $3.3 \times 10^{-2}$ . Επομένως η αλλαγή του pH δεν επιφέρει σημαντικές



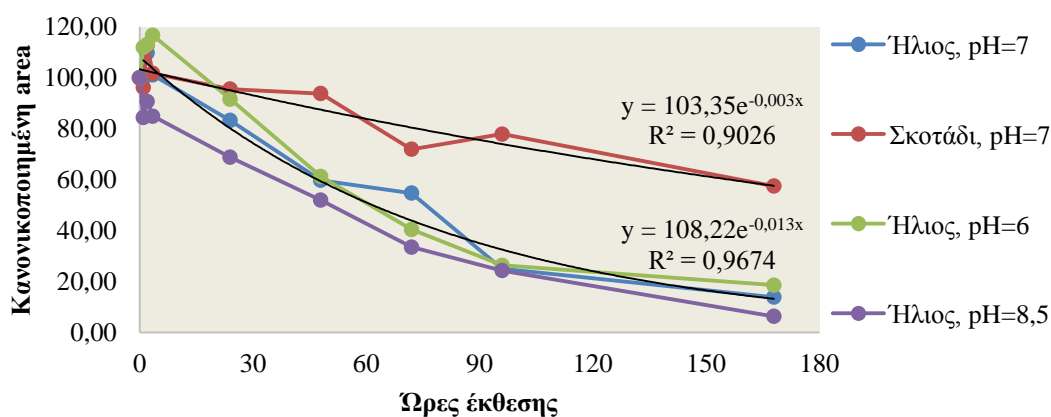
διαφορές στην απομάκρυνση, αλλά η εν λόγω ουσία απομακρύνεται σχεδόν εξολοκλήρου μέσω του μηχανισμού της φωτόλυσης.



**Διάγραμμα 4.89** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 1-OH-BTR για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.3.5. Benzothiazole (BTH)

Σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.90) η εν λόγω ουσία για όλες τις τιμές του pH παρουσιάζει εκθετική απομάκρυνση, με συνολικό ρυθμό απομάκρυνσης για pH 7  $1.3 \times 10^{-2}$ , ρυθμό υδρόλυσης  $3 \times 10^{-3}$  και ρυθμό φωτόλυσης  $k=0.01$ . Επομένως ο χρόνος ημιζωής της εν λόγω ουσίας είναι 69h. Επομένως η αλλαγή του pH δεν επιφέρει σημαντικές διαφορές στην απομάκρυνση, αλλά η εν λόγω ουσία απομακρύνεται σχεδόν εξολοκλήρου μέσω του μηχανισμού της φωτόλυσης.

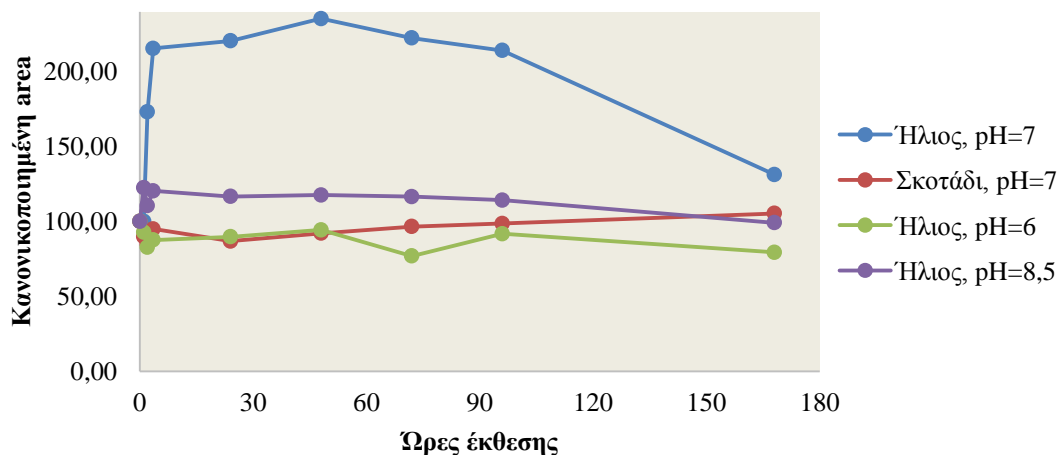


**Διάγραμμα 4.90** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας BTH για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.3.6. 2-Benzothiazolol (2-OH-BTH)

Σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.91) η εν λόγω ουσία και για τις τρεις τιμές του pH παρουσιάζει αμελητέες απομακρύνσεις, επομένως το pH δεν παρουσιάζει καμία επίδραση. Χαρακτηριστικό είναι ότι για pH7, η συγκέντρωση από

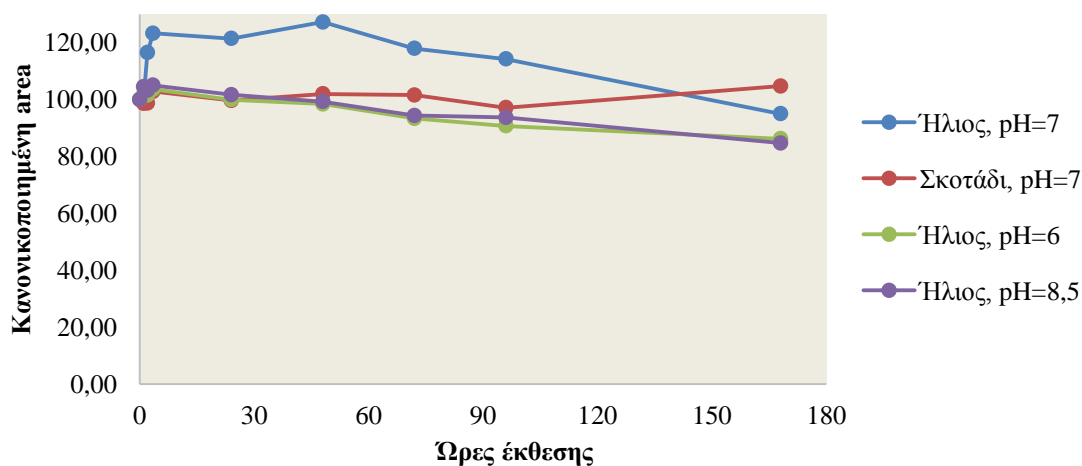
την έναρξη του πειράματος διπλασιάζεται, όμως καταλήγει στην ίδια συγκέντρωση πριν το πέρας του πειράματος στις 168 ώρες.



**Διάγραμμα 4.91** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 2-OH-BTH για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.3.7. 2-Aminobenzothiazole (2-Amino-BTH)

Σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.92) η εν λόγω ουσία και για τις τρεις τιμές του pH παρουσιάζει αμελητέες απομακρύνσεις, επομένως το pH δεν παρουσιάζει καμία επίδραση.

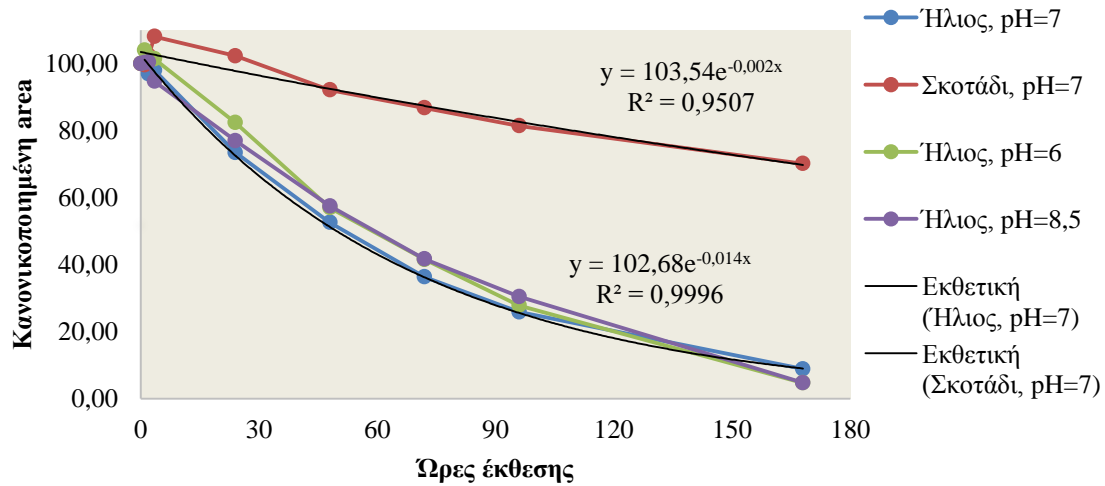


**Διάγραμμα 4.92** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 2-Amino-BTH για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.2.3.8. Methyl-Benzothiazole (Me-S-BTH)

Σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.93) η εν λόγω ουσία για όλες τις τιμές του pH παρουσιάζει εκθετική απομάκρυνση, με συνολικό ρυθμό

απομάκρυνσης για  $\text{pH } 7$   $1.4 \times 10^{-2}$ , ρυθμό υδρόλυσης  $2 \times 10^{-3}$  και ρυθμό φωτόλυσης  $k=0.012$ . Επομένως ο χρόνος ημιζώης της εν λόγω ουσίας είναι 57.7h. Επομένως η αλλαγή του pH δεν επιφέρει σημαντικές διαφορές στην απομάκρυνση, αλλά η εν λόγω ουσία απομακρύνεται σχεδόν εξολοκλήρου μέσω του μηχανισμού της φωτόλυσης.



**Διάγραμμα 4.93** Ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας DCF για διαφορετικές τιμές pH

#### 4.3.3. Επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία

Τοποθετήθηκαν τρία ποτήρια ζέσεως σε περιοχή όπου δέχονταν ανεμπόδιστα την ηλιακή ακτινοβολία κατά την διάρκεια της ημέρας. Στα ποτήρια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH σε 7 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών.

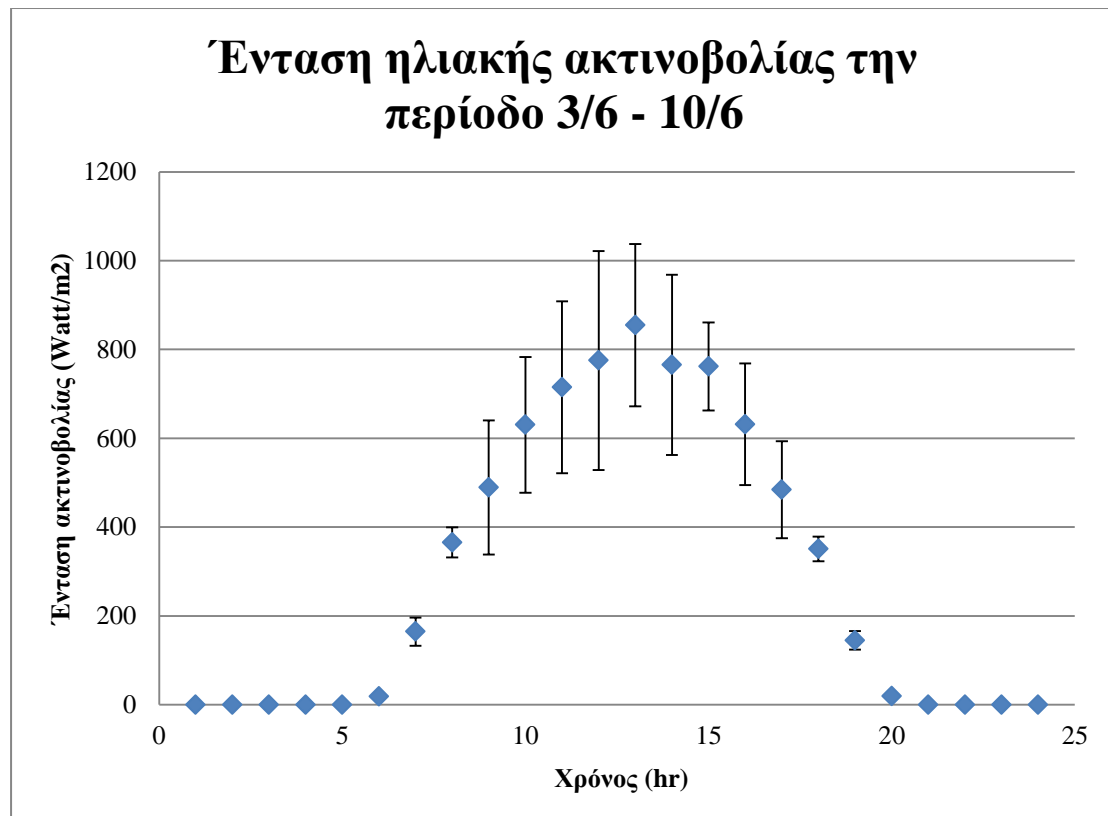
Στα πείραμα που πραγματοποιήθηκαν, μελετήθηκε ο βαθμός της φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών ως προς τη συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου (1mg/lit και 10mg/lit). Στις συνολικά επτά (7) ημέρες (2 – 8 Ιουλίου) που διήρκεσε το πείραμα πραγματοποιήθηκαν οχτώ (8) δειγματοληψίες, στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται αναλυτικά (Πίνακα 4.10).

**Πίνακας 4.10** Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη (hr)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> )
1η	02/7	13:10	0	0
2η	02/7	14:10	1	4268

3η	02/7	15:10	2	8918
4η	02/7	16:40	3,5	12827
5η	03/7	13:10	24	45398
6η	04/7	10:10	45	76213
7η	05/7	13:10	72	136257
8η	08/7	13:10	144	259778

Επιπλέον στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.94) παρουσιάζονται οι μετρήσεις της ηλιακής ακτινοβολίας στην διάρκεια του εικοσιτετράωρου κατά το χρονικό διάστημα εκτέλεσης του πειράματος. Οι τιμές της έντασης της ακτινοβολίας δίνονταν ανά δεκάλεπτο.



**Διάγραμμα 4.94** Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κατά την περίοδο εκτέλεσης του πειράματος

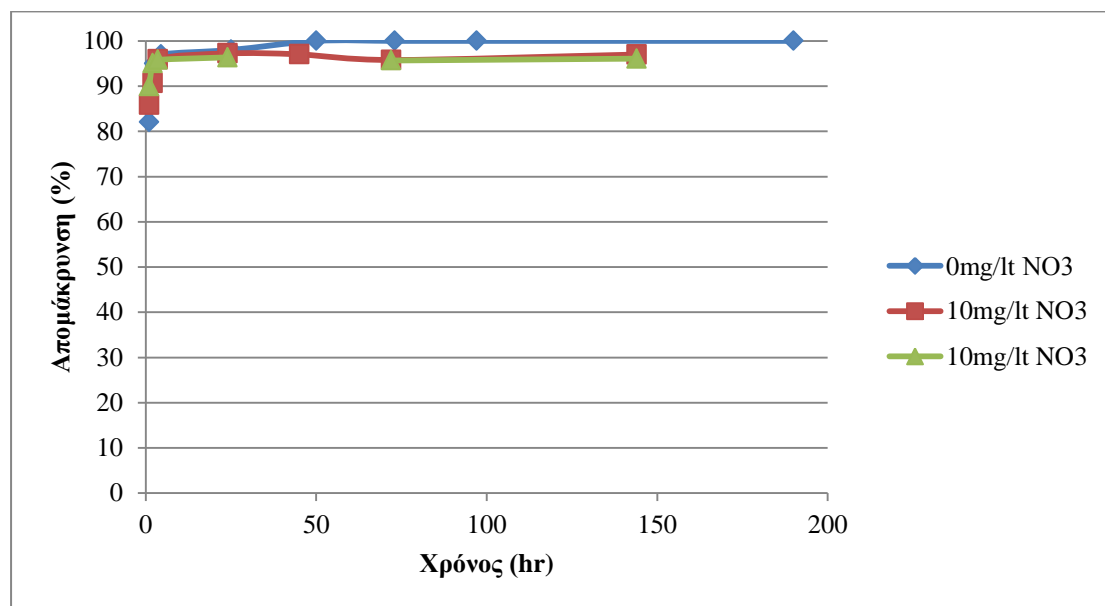
#### 4.3.3.1. Φαρμακευτικές ουσίες

##### 4.3.3.1.1. Diclofenac (DCF)

Ως προς την ουσία diclofenac δεν παρατηρείται κάποια επίδραση της συγκέντρωσης του νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας (Διάγραμμα 4.95).

Λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά η ουσία παρουσιάζει σχετικά μεγάλο βαθμό φωτοδιάσπασης, που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου που μελετήθηκαν.

Αντίθετα με τα πειραματικά αποτελέσματα και σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία η παρουσία συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου 5-15 mg/l έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του χρόνου ημιζωής του DCF [Andreozzi et al., 2003].

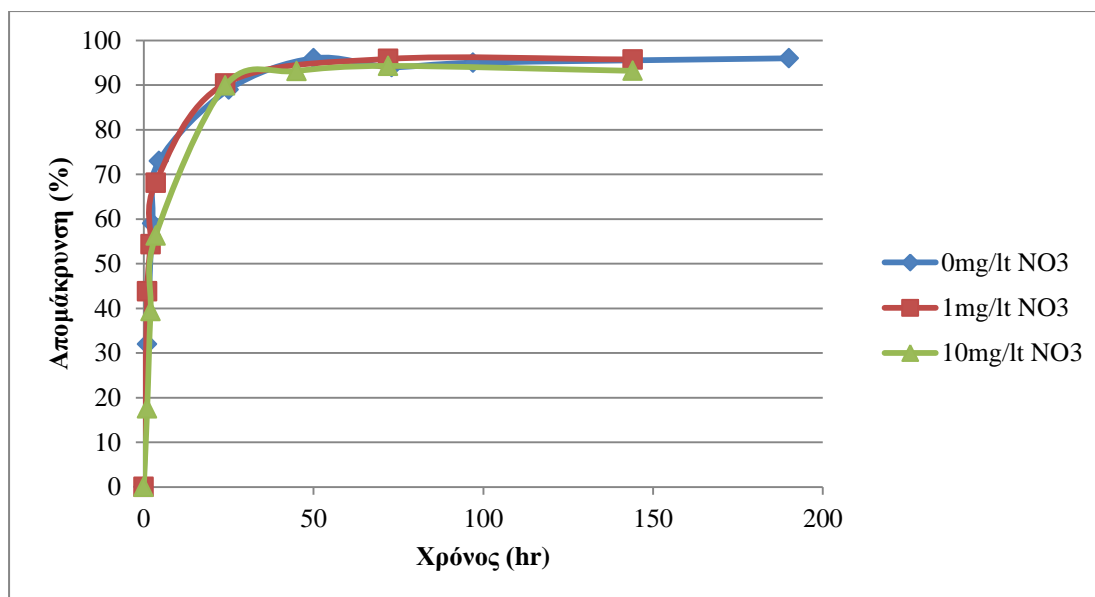


**Διάγραμμα 4.95** Απομάκρυνση της ουσίας DCF με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα

#### 4.3.3.1.2. Naproxen (NPX)

Ως προς την ουσία naproxen δεν παρατηρείται κάποια επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση της (Διάγραμμα 4.96).

Λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά η ουσία παρουσιάζει σχετικά μεγάλο βαθμό φωτοδιάσπασης, που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου που μελετήθηκαν, αν και το μέγιστο του φάσματος απορρόφησης του νιτρικού αζώτου συμπίπτει με το μέγιστο του φάσματος απορρόφησης που παρουσιάζει η εν λόγω ουσία στα 220nm.

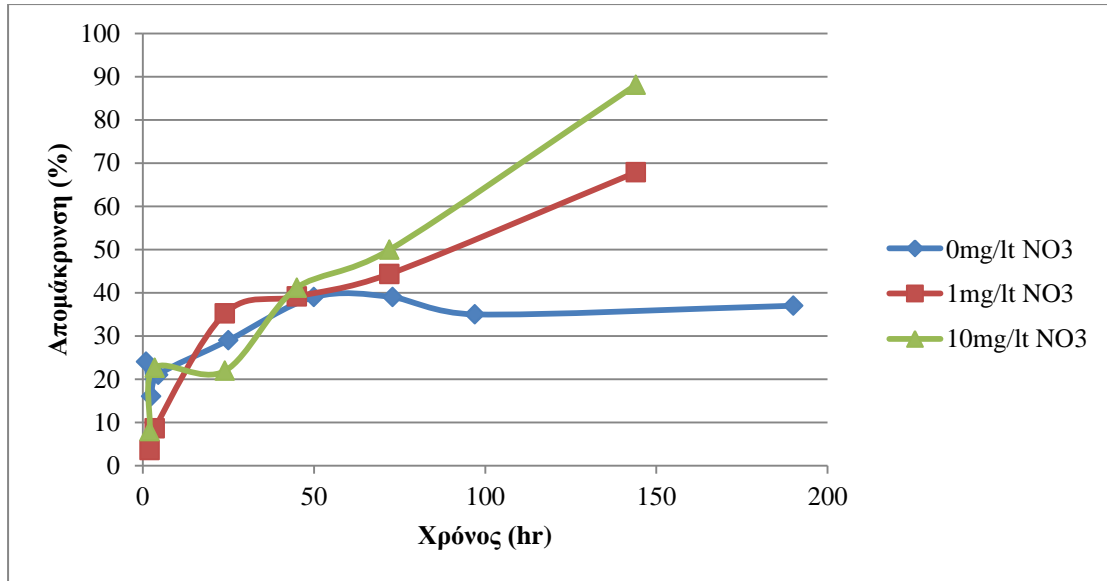


**Διάγραμμα 4.96** Απομάκρυνση της ουσίας NPX με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα

#### 4.3.3.1.3. Ibuprofen (IBU)

Ως προς την ουσία ibuprofen δεν παρατηρείται σημαντική επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση της από το διάλυμα (Διάγραμμα 4.97), μέχρι τις 24 ώρες, καθώς παρουσιάζουν παρόμοιες απομακρύνσεις (40% – 50%). Στις 150 ώρες από την έναρξη του πειράματος για μηδενική συγκέντρωση νιτρικού αζώτου η απομάκρυνση είναι κοντά στο 35%, ενώ για συγκέντρωση νιτρικού αζώτου 1mg/lit η απομάκρυνση είναι στο 70% και για συγκέντρωση νιτρικού αζώτου 10mg/lit η απομάκρυνση είναι κοντά στο 90%. Επομένως, υψηλότερη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου επιφέρει και υψηλότερη απομάκρυνση της ουσίας IBU μετά από κάποιο χρονικό διάστημα έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι η IBU παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση (200nm) πριν από τη μέγιστη απορρόφηση του νιτρικού αζώτου (220nm).

Όμως λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.

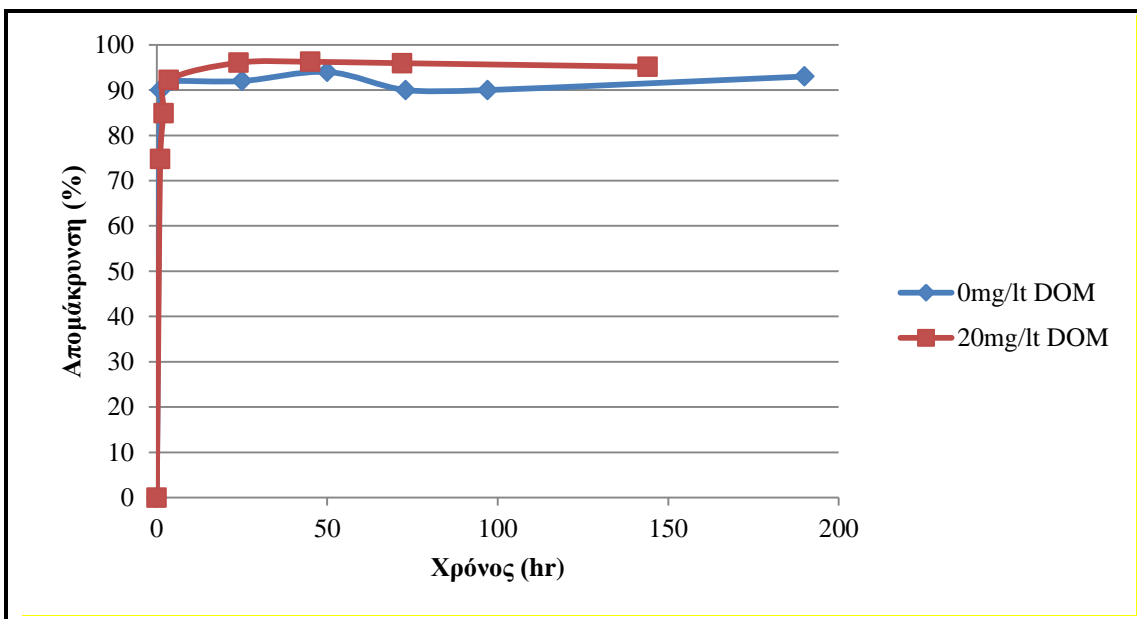


**Διάγραμμα 4.97** Απομάκρυνση της ουσίας IBU με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα

#### 4.3.3.1.4. Ketoprofen (KTP)

Ως προς την ουσία ketoprofen δεν παρατηρείται κάποια επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση της από το διάλυμα (Διάγραμμα 4.98).

Λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά η ουσία παρουσιάζει σχετικά μεγάλο βαθμό φωτοδιάσπασης, που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις των νιτρικών που μελετήθηκαν.



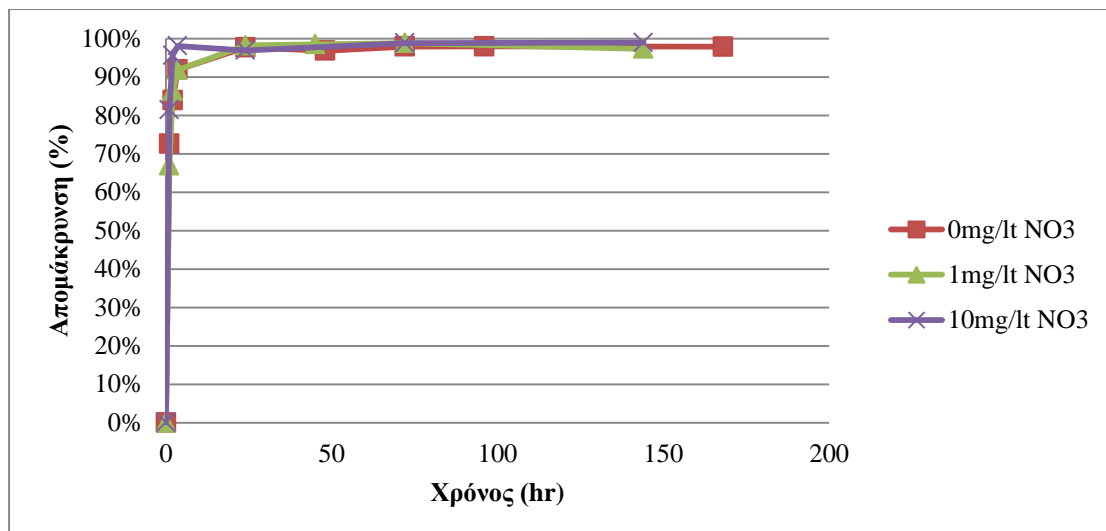
**Διάγραμμα 4.98** Απομάκρυνση της ουσίας KTP με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα

#### 4.3.3.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

##### 4.3.3.2.1. Triclosan (TCS)

Ως προς την ουσία triclosan δεν παρατηρείται κάποια επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση της από το διάλυμα (Διάγραμμα 4.99).

Λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας. Παρόλα αυτά η ουσία παρουσιάζει σχετικά μεγάλο βαθμό φωτοδιάσπασης, που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου που μελετήθηκαν.



**Διάγραμμα 4.99** Απομάκρυνση της ουσίας TCS με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα

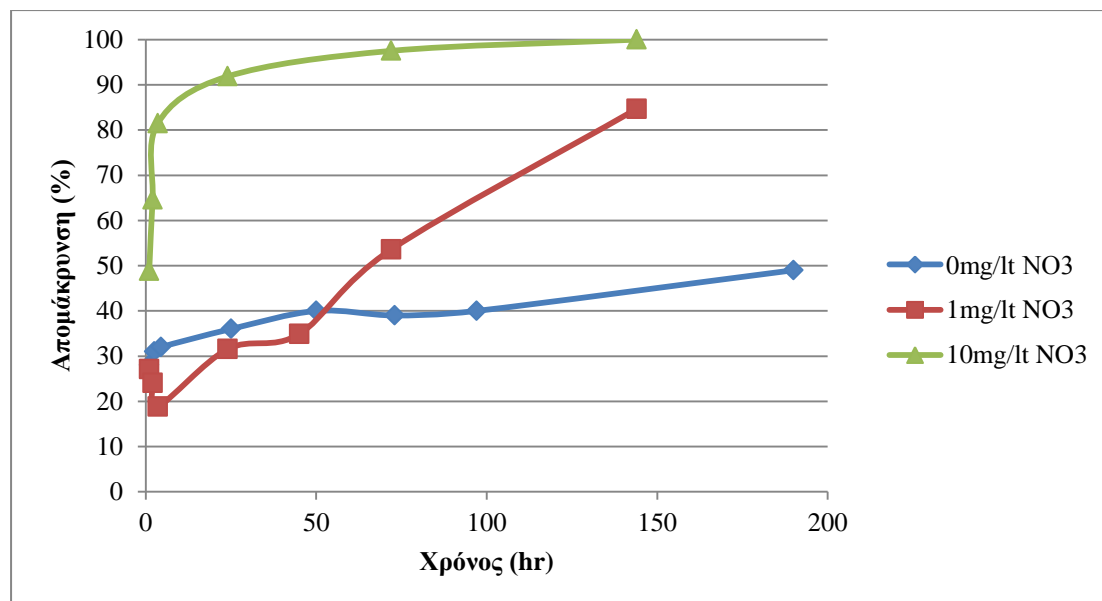
##### 4.3.3.2.2. Bisphenol A (BPA)

Ως προς την ουσία bisphenol A παρατηρείται σημαντική επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση της από το διάλυμα (Διάγραμμα 4.100). Δηλαδή το νιτρικό άζωτο υποβοηθά και αυξάνει την απομάκρυνση της ουσίας. Στην περίπτωση μηδενικής συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου η απομάκρυνση κυμαίνεται στο 40%–50%. Για 1mg/Lt συγκέντρωση νιτρικού αζώτου μέχρι τις 50 ώρες παρουσιάζει παρόμοιες απομακρύνσεις με τη μηδενική συγκέντρωση, όμως στις 72 και 150 ώρες η απομάκρυνση αυξάνει στο 55% και 88% αντίστοιχα. Για 10mg/Lt νιτρικού αζώτου από τις πρώτες ώρες ακτινοβολίας η απομάκρυνση φτάνει το 80% με αυξητικές τάσεις. Επομένως υψηλή συγκέντρωση νιτρικού αζώτου αυξάνει την απομάκρυνση της ουσίας. Αυτό πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι η BPA



παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση (200nm) πριν από τη μέγιστη απορρόφηση των νιτρικών (220nm).

Όμως λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.



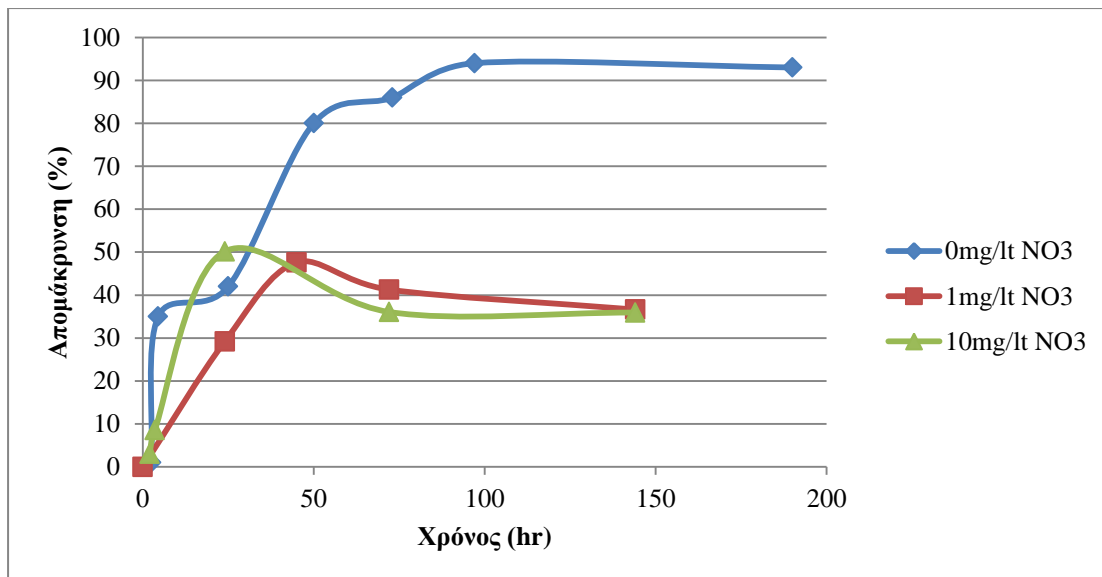
**Διάγραμμα 4.100** Απομάκρυνση της ουσίας BPA με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικών στο διάλυμα

#### 4.3.3.2.3. Nonylphenol (NP)

Όσον αφορά την ουσία nonylphenol παρατηρείται σημαντική επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στην απομάκρυνση της από το διάλυμα (Διάγραμμα 4.101).

Ο Neamtu et al., 2006 αναφέρει ότι τα νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ) απορροφούν στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και δρουν ως εσωτερικό φίλτρο για την ακτινοβολία UV. Η διαφορά στην απομάκρυνση ανάλογα με τη συγκέντρωση των νιτρικού αζώτου παρατηρείται μετά το πέρας των 24 ωρών του πειράματος. Χαρακτηριστικά μετά από 50 ώρες για μηδενική συγκέντρωση νιτρικού αζώτου η απομάκρυνση είναι στο 80%, ενώ για συγκέντρωση 1mg/Lt και 10mg/Lt νιτρικού αζώτου κυμαίνεται κοντά στο 50%. Επίσης μετά από 150 ώρες για συγκέντρωση 0mg/Lt νιτρικού αζώτου η απομάκρυνση είναι >90%, ενώ αντιθέτως για συγκέντρωση 1mg/Lt και 10mg/Lt είναι  $\approx 40\%$ . Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με αυτά που προέκυψαν από τη μελέτη Neamtu et al., 2006 όπου αναφέρει για 61mg/Lt νιτρικού αζώτου ταχύτερη αποικοδόμηση της ουσίας NP, ωστόσο οι συνθήκες του πειράματος διαφέρουν από τις δικές μας αφού χρησιμοποιεί υψηλότερη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου σε χαμηλότερη θερμοκρασία ( $10^\circ\text{C}$ ).

Όμως λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.

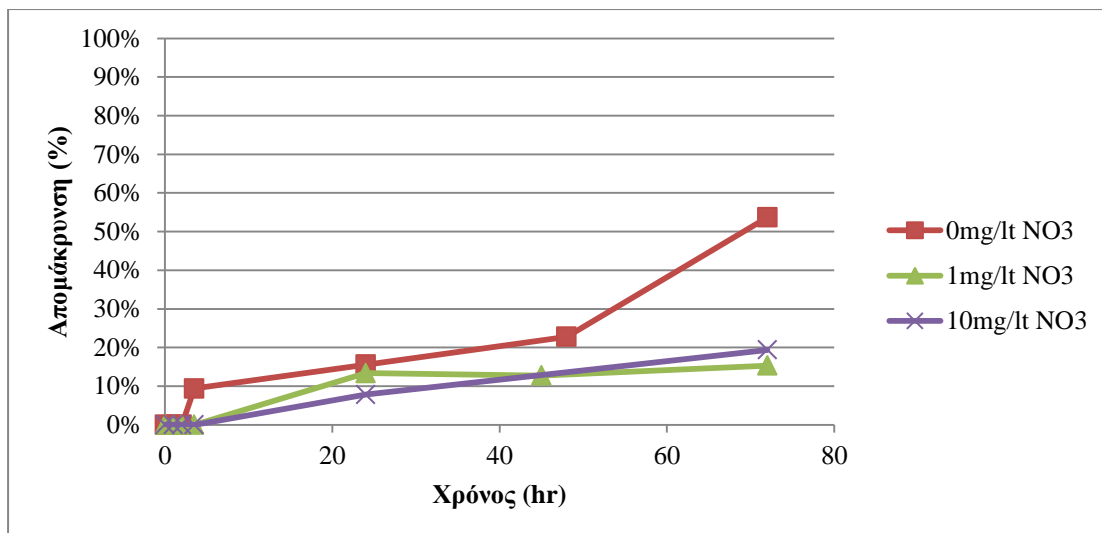


**Διάγραμμα 4.101** Απομάκρυνση της ουσίας NP με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα

#### 4.3.3.2.4. Nonylphenol Monoethoxylates (NP<sub>1</sub>EO)

Ως προς την ουσία nonylphenol monoethoxylate όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.102) η απομάκρυνση της ουσίας ξεκινάει μετά τις 3hr. Μέχρι τις 50hr ακτινοβολίας ακολουθούν παρόμοιες απομακρύνσεις οι οποίες κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Μετά το πέρας των 48hr φαίνεται ότι το νιτρικό άζωτο δρα ως εσωτερικό φίλτρο επηρεάζοντας τον ρυθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Όμως λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.



**Διάγραμμα 4.102** Απομάκρυνση της ουσίας NP1EO με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο διάλυμα

#### 4.3.3.2.5. Nonylphenol Diethoxylates (NP<sub>2</sub>EO)

Ως προς την ουσία nonylphenol diethoxylate όπως παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο πείραμα της φωτοδιάσπασης δε παρουσιάζει κανένα σημαντικό ποσοστό απομάκρυνσης για όλες τις συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου που μελετήθηκαν.

#### 4.3.4. Επίδραση της συγκέντρωσης χουμικών οξέων στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία

Τοποθετήθηκαν δύο ποτήρια ζέσεως σε περιοχή όπου δέχονταν ανεμπόδιστα την ηλιακή ακτινοβολία κατά την διάρκεια της ημέρας. Στα ποτήρια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH σε 7 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών.

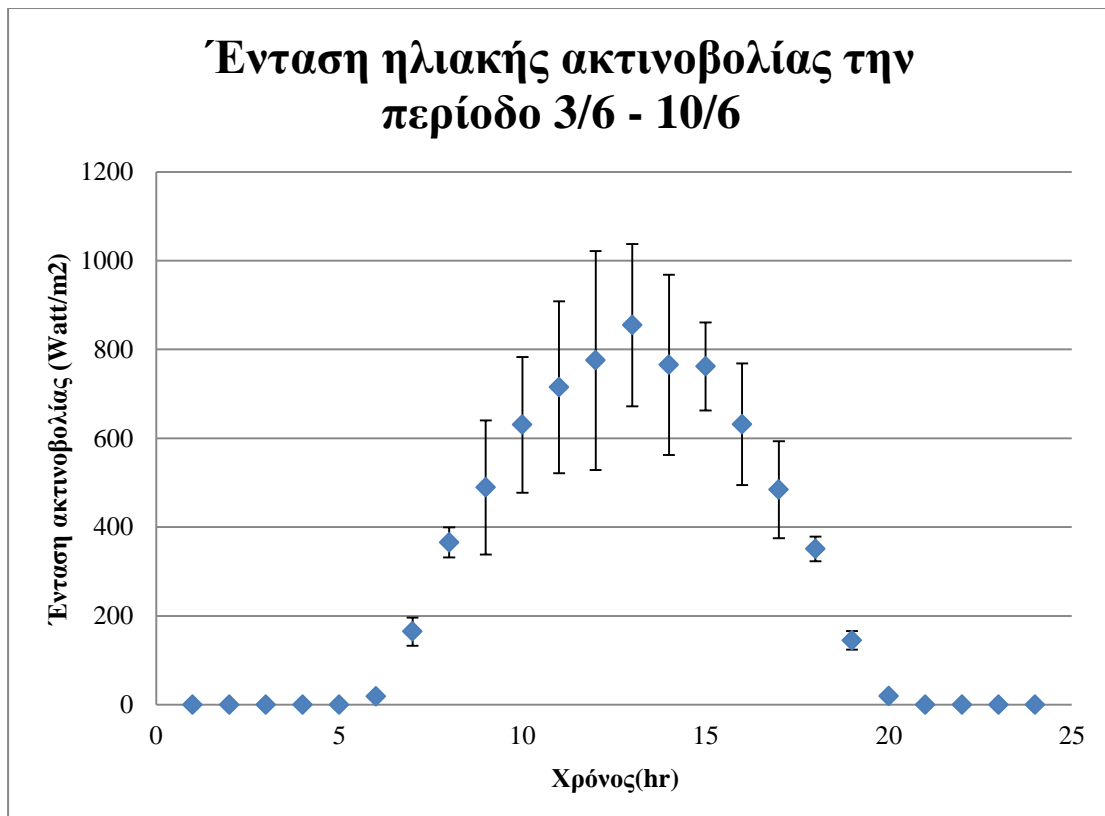
Στα πείραμα που πραγματοποιήθηκαν, μελετήθηκε ο βαθμός της φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών ως προς τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων (20mg/Lt). Στις συνολικά επτά (7) ημέρες (2 – 8 Ιουλίου) που διήρκεσε το πείραμα πραγματοποιήθηκαν οχτώ (8) δειγματοληψίες, στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται αναλυτικά (Πίνακα 4.11).

**Πίνακας 4.11** Αναλυτικά δεδομένα (ημερομηνία, ώρα, διάρκεια, προσπίπτουσα ακτινοβολία) των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη (hr)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> )
1η	02/7	13:10	0	0
2η	02/7	14:10	1	4268

3η	02/7	15:10	2	8918
4η	02/7	16:40	3,5	12827
5η	03/7	13:10	24	45398
6η	04/7	10:10	45	76213
7η	05/7	13:10	72	136257
8η	08/7	13:10	144	259778

Επιπλέον στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.103) παρουσιάζονται οι μετρήσεις της ηλιακής ακτινοβολίας στην διάρκεια του εικοσιτετραώρου κατά το χρονικό διάστημα εκτέλεσης του πειράματος. Οι τιμές της έντασης της ακτινοβολίας δίνονται ανά δεκάλεπτο.



**Διάγραμμα 4.103** Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κατά την περίοδο εκτέλεσης του πειράματος

#### 4.3.4.1. Φαρμακευτικές ουσίες

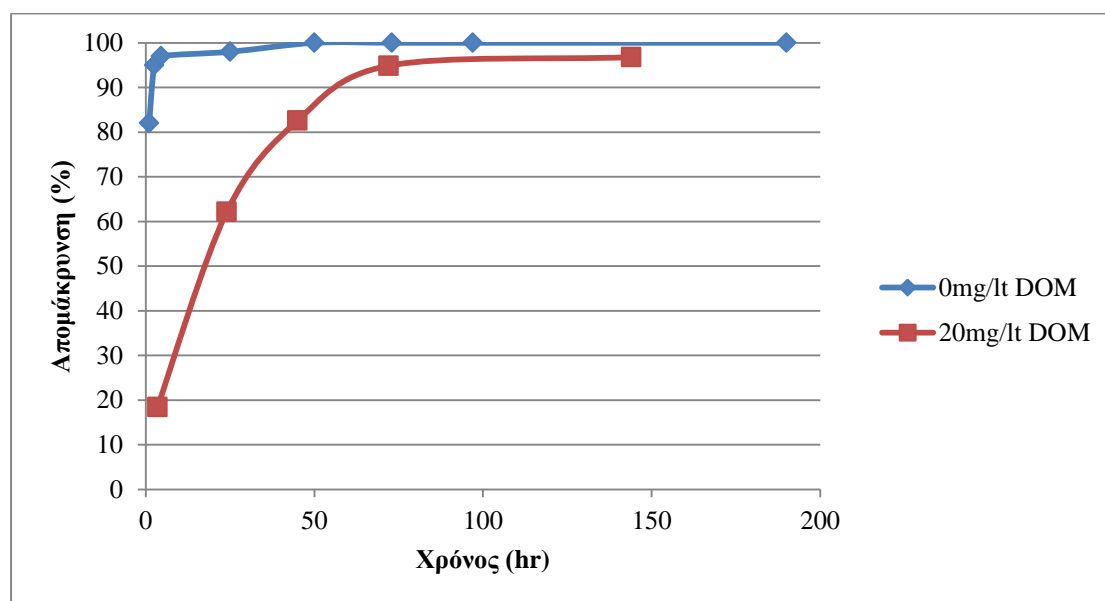
##### 4.3.4.1.1. Diclofenac (DCF)

Η παρουσία χουμικών οξέων με συγκέντρωση 20mg/lit έχει ως αποτέλεσμα η απομάκρυνση της ουσίας DCF να επιτυγχάνεται με μικρότερο ρυθμό (Διάγραμμα 4.104) και να φτάνει σε επίπεδα απομάκρυνσης 80% μετά το πέρας 50 ωρών από την

έναρξη του πειράματος. Εν αντιθέσει με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε με μηδενική συγκέντρωση χουμικών, όπου στις 2.5hr από την έναρξη του πειράματος το ποσοστό απομάκρυνσης του ήταν στο 94%. Αυτό σύμφωνα με τη βιβλιογραφία πιθανά να οφείλεται στο ότι η παρουσία του DOM μειώνει το βαθμό φωτοαποικοδόμησης καθώς δρα σαν φίλτρο [Tixier et al., 2002] ή δεν υποβοηθά την άμεση φωτόλυση [Edhlund et al., 2006].

Λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση της συγκέντρωσης χουμικών στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.

Αντίθετα με τα πειραματικά αποτελέσματα και σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία συγκέντρωση χουμικών οξέων 5 mg/l ενεργούν ως εσωτερικά φίλτρα κατά τη διάρκεια της φωτοδιάσπασης με αποτέλεσμα να επιβραδύνουν την απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας [Andreozzi et al., 2003].

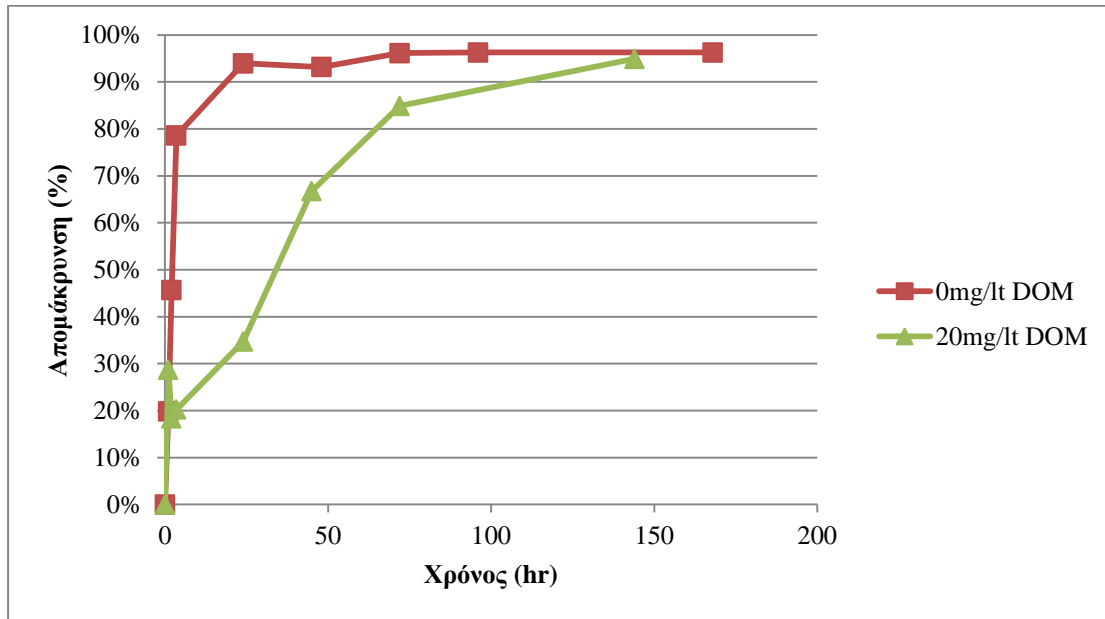


**Διάγραμμα 4.104** Απομάκρυνση της ουσίας DCF με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα

#### 4.3.4.1.2. Naproxen (NPX)

Επίσης, όπως το νιτρικό άζωτο, έτσι και τα χουμικά οξέα δρουν σαν φίλτρο και μειώνει το ρυθμό απομάκρυνσης (Διάγραμμα 4.105). Για μηδενική συγκέντρωση χουμικών οξέων η απομάκρυνση μετά το πέρας 24 είναι 94%, αντίθετα για συγκέντρωση χουμικών οξέων 20mg/l η απομάκρυνση σε 24 ώρες είναι 35%. Μετά από 150 ώρες από την έναρξη του πειράματος οι απομακρύνσεις με τις δύο συγκεντρώσεις χουμικών εξισώνεται στο 95%. Επομένως συγκέντρωση χουμικών οξέων επιβραδύνει την απομάκρυνση του NPX.

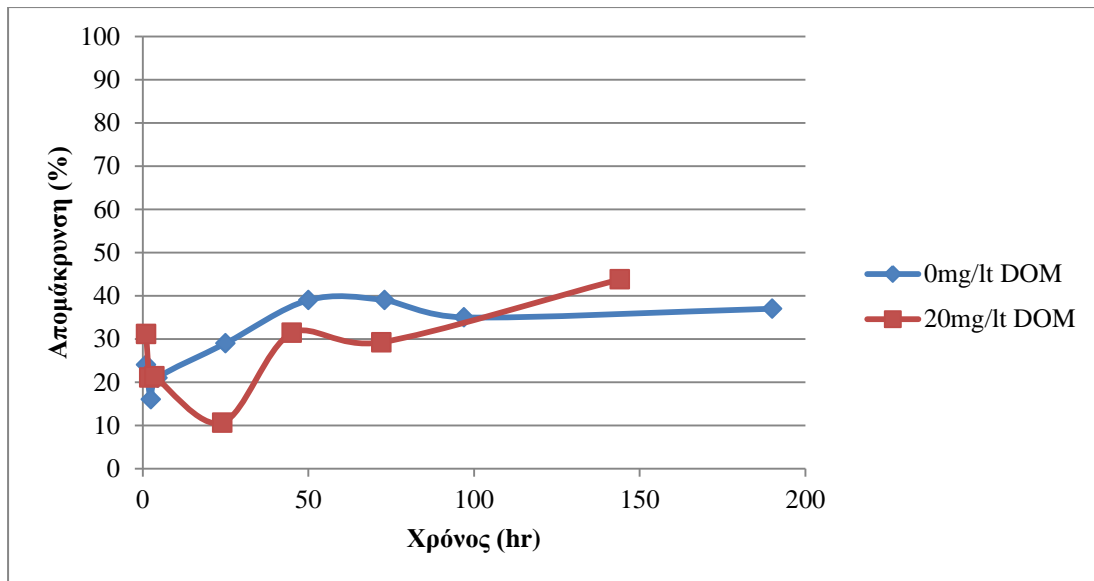
Λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση της συγκέντρωσης χουμικών στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.



**Διάγραμμα 4.105** Απομάκρυνση της ουσίας NPX με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα

#### 4.3.4.1.3. Ibuprofen (IBU)

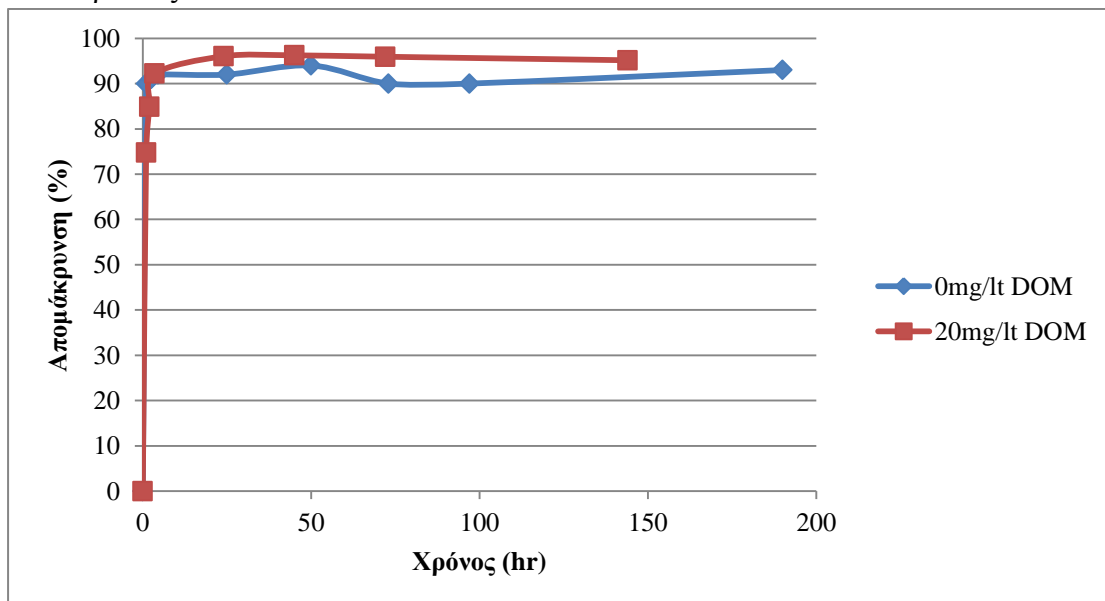
Στην περίπτωση παρουσίας χουμικών οξέων η απομάκρυνση είναι παρόμοια με την απουσία τους, επομένως η παρουσία χουμικών οξέων δεν επιφέρει καμία επίπτωση στην απομάκρυνση της ουσίας IBU (Διάγραμμα 4.106), η οποία έτσι και αλλιώς είναι χαμηλή, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο πείραμα.



**Διάγραμμα 4.106** Απομάκρυνση της ουσίας IBU με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα

#### 4.3.4.1.4. Ketoprofen (KTP)

Για την ουσία ketoprofen καμία επίδραση της συγκέντρωσης χουμικών οξέων δεν παρατηρείται (Διάγραμμα 4.107), καθώς η ουσία παρουσιάζει μεγάλο βαθμό φωτοευαισθησίας, αφού απομακρύνεται σχεδόν εξολοκλήρου (90%) τις πρώτες ώρες ακτινοβολίας.



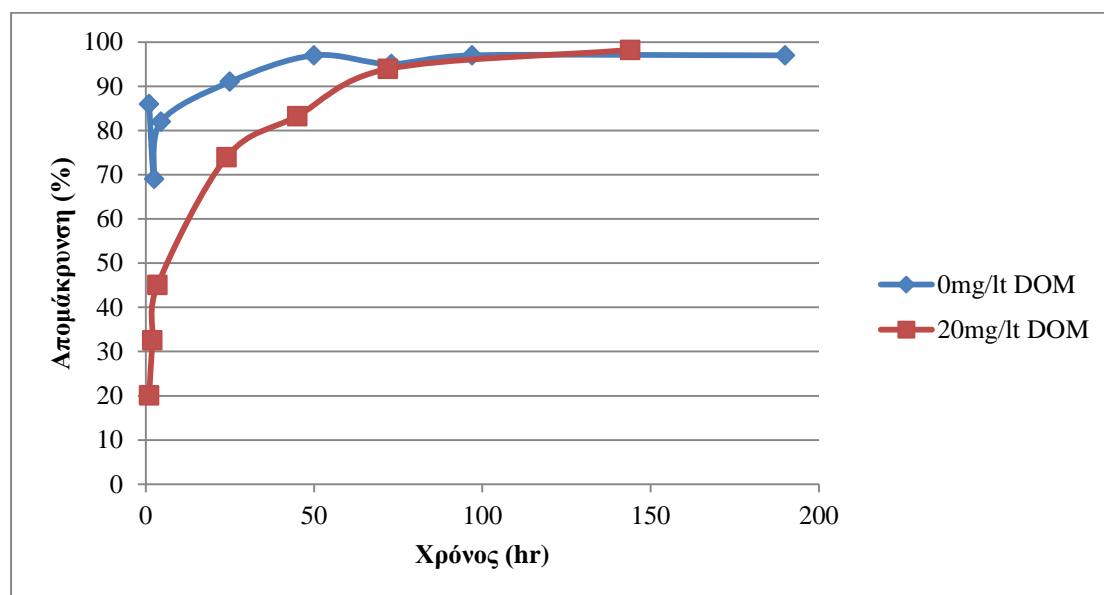
**Διάγραμμα 4.107** Απομάκρυνση της ουσίας KTP με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα

#### 4.3.4.2. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

##### 4.3.4.2.1. Triclosan (TCS)

Η παρουσία χουμικών οξέων με συγκέντρωση 20mg/l έχει ως αποτέλεσμα η απομάκρυνση της ουσίας TCS να επιτυγχάνεται με μικρότερο ρυθμό. Παρατηρείται ότι σε βάθος χρόνου 72 ωρών πετυχαίνεται η ίδια απομάκρυνση και για τις δύο

συγκεντρώσεις χουμικών (Διάγραμμα 4.108). Αυτό σύμφωνα με τη βιβλιογραφία πιθανά να οφείλεται στο ότι η παρουσία του DOM μειώνει το βαθμό φωτοαποικοδόμησης καθώς δρα σαν φίλτρο [Tixier et al., 2002].

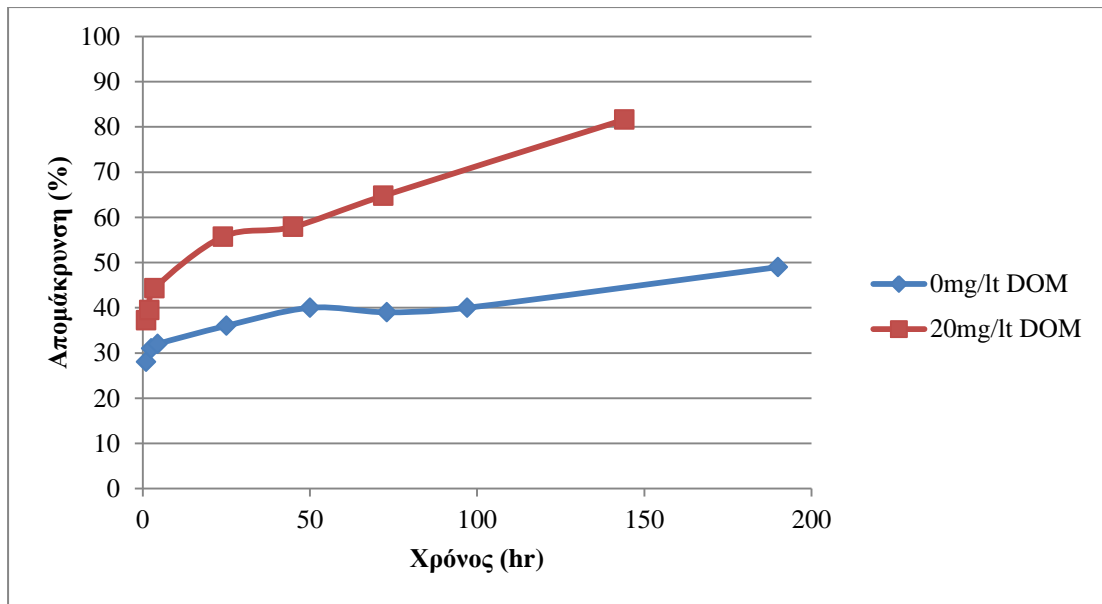


**Διάγραμμα 4.108** Απομάκρυνση της ουσίας TCS με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα

#### 4.3.4.2.2. Bisphenol A (BPA)

Επίσης, όπως το νιτρικό άζωτο, έτσι και τα χουμικά οξέα υποβοηθούν και αυξάνουν την απομάκρυνση της ουσίας (Διάγραμμα 4.109). Για μηδενική συγκέντρωση χουμικών οξέων η απομάκρυνση κυμαίνεται από το 40%–50% στις ώρες 50–150, ενώ για συγκέντρωση 20mg/l χουμικών η απομάκρυνση βρίσκεται μεταξύ 60%–80%. Αυτό πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι η παρουσία χουμικών στο διάλυμα μπορεί να αυξήσει το βαθμό φωτοαποικοδόμησης, αφού απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, διεγείρεται και αναβαθμίζεται σχηματίζοντας το DOM\*. Το DOM\* μπορεί να σχηματίσει  ${}^3\text{DOM}^*$  το οποίο στη συνέχεια μπορεί να παράγει αντιδραστικά στοιχεία οξυγόνου (ROS), όπως διεγερμένο οξυγόνο ( ${}^1\text{O}_2$ ) ή ρίζα υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ). Το  ${}^3\text{DOM}^*$  μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως φωτοευαισθητοποιητής, μεταφέροντας ενέργεια απευθείας στα μόρια της ουσίας [Tixier et al., 2002].

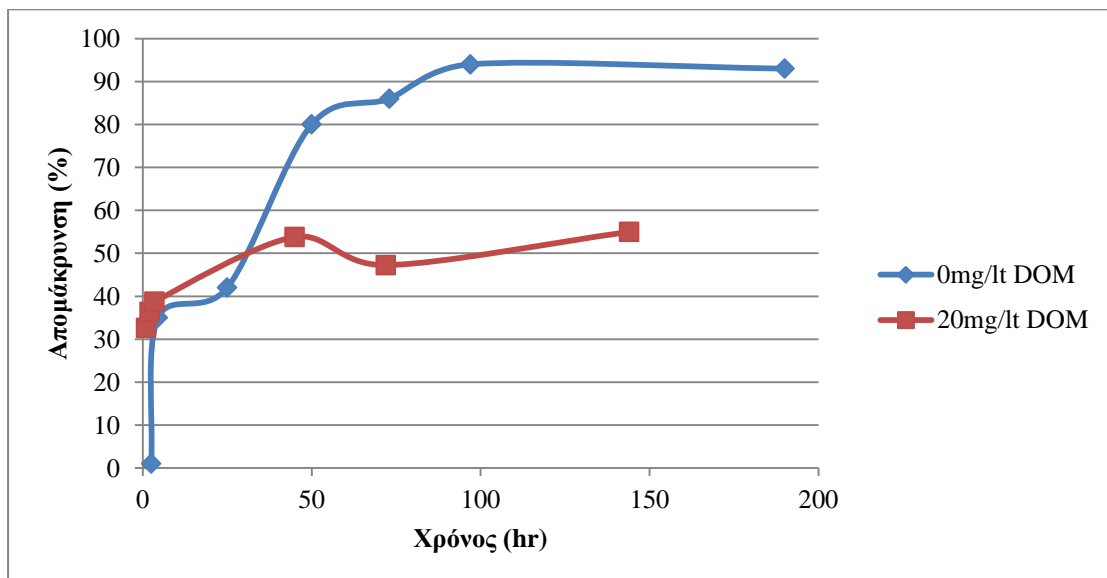




**Διάγραμμα 4.109** Απομάκρυνση της ουσίας BPA με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα

#### 4.3.4.2.3. Nonylphenol (NP)

Επίσης, όπως το νιτρικό άζωτο, έτσι και τα χουμικά οξέα δρουν σαν φίλτρο και εμποδίζουν την απομάκρυνση της ουσίας (Διάγραμμα 4.110). Συγκεκριμένα για μηδενική συγκέντρωση χουμικών οξέων η απομάκρυνση μετά το πέρας 50hr είναι στο 80%, αντίθετα για συγκέντρωση χουμικών οξέων 20mg/l η απομάκρυνση είναι στο 45%. Αυτό συνάδει με τη βιβλιογραφία καθώς ο Neamtu et al., 2006, αναφέρει ότι με την παρουσία χουμικών ο ρυθμός φωτοδιάσπαση της ουσίας NP μειώνεται.

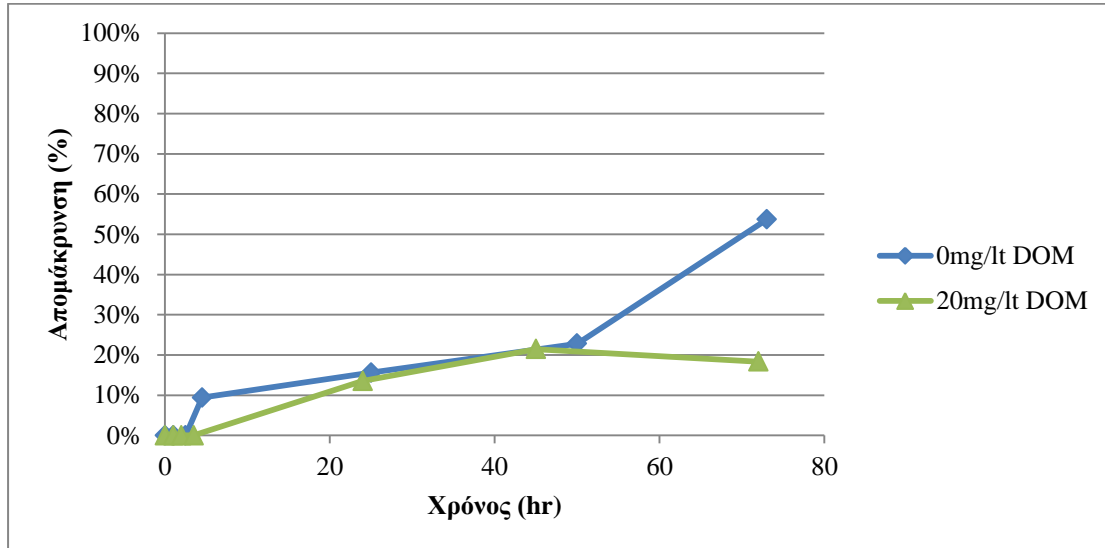


**Διάγραμμα 4.110** Απομάκρυνση της ουσίας NP με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα

#### 4.3.4.2.4. Nonylphenol Monoethoxylates (NP1EO)

Η παρουσία χουμικών οξέων στην έναρξη του πειράματος δρα σαν φίλτρο και επιβραδύνει το ρυθμό απομάκρυνση της ουσίας (Διάγραμμα 4.111).

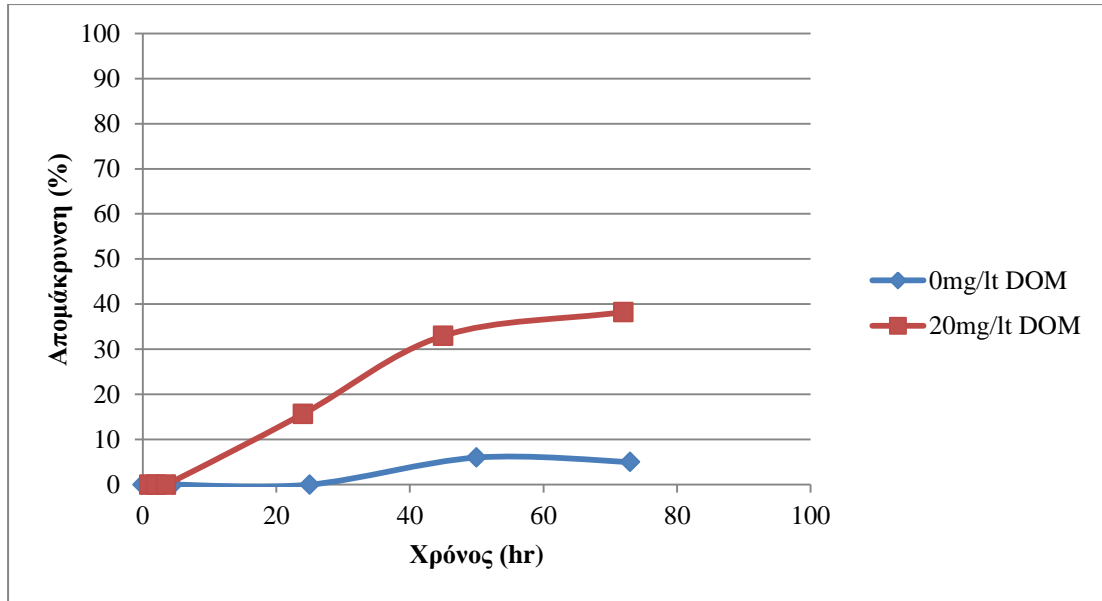
Λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες σκότους για τον προσδιορισμό του ρυθμού της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφέρονται στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης που συμπεριλαμβάνει και τη φωτοδιάσπαση και την υδρόλυση. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την επίδραση της συγκέντρωσης χουμικών στον ρυθμό φωτοδιάσπασης της εν λόγω ουσίας.



**Διάγραμμα 4.111** Απομάκρυνση της ουσίας NP<sub>1</sub>EO με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα

#### 4.3.4.2.5. Nonylphenol Diethoxylates (NP<sub>2</sub>EO)

Η απουσία χουμικών οξέων έχει ως αποτέλεσμα αμελητέες απομακρύνσεις της ουσίας, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο πείραμα. Ενώ η παρουσία χουμικών οξέων με συγκέντρωση 20mg/Lt παρουσιάζει απομάκρυνση η οποία αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου (Διάγραμμα 4.112). Συγκεκριμένα για μηδενική και 20mg/Lt συγκέντρωση χουμικών οξέων στις 50 ώρες η απομάκρυνση είναι 5% και >30%. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα χουμικά πιθανώς να συμπεριφέρονται ως φωτοευαίσθητοποιητές.



**Διάγραμμα 4.112** Απομάκρυνση της ουσίας NP2EO με το χρόνο, ανάλογα τη συγκέντρωση χουμικών οξέων στο διάλυμα



# Κεφάλαιο 5

---

---

**Συμπεράσματα**

---

---



## 5 Συμπεράσματα

Βασικός σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν να προσδιοριστεί η τύχη τεσσάρων φαρμακευτικών ενώσεων diclofenac (DCF), naproxen (NPX), ibuprofen (IBU), ketoprofen (KTP) και πέντε ενδοκρινικών διαταρακτών triclosan (TCS), bisphenol A (BPA), nonylphenol (NP), nonylphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO), nonylphenol diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO) κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα και κατά την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση της τύχης των ενώσεων στόχων κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα συνοψίζονται στα ακόλουθα.

- Με βάση τις εφαρμοζόμενες δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας (70, 150 και 1000mJ/cm<sup>2</sup>) συμπεραίνεται ότι η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να εξασφαλίσει ικανοποιητική απομάκρυνση των περισσοτέρων ενώσεων στόχων. Συγκεκριμένα για τις τυπικές δόσεις ακτινοβολίας (70 και 150mJ/cm<sup>2</sup>) μόνο η ουσία KTP απομακρύνθηκε ικανοποιητικά (>84%), ενώ οι υπόλοιπες ουσίες παρουσίασαν αμελητέες απομακρύνσεις (<45%). Στην περίπτωση εφαρμογής πολύ υψηλών δόσεων (σε σύγκριση με τις συνήθως εφαρμοζόμενες για την απολύμανση των λυμάτων) της τάξης των 1000mJ/cm<sup>2</sup> μόνο οι ουσίες DCF, KTP και TCS παρουσίασαν ικανοποιητικούς βαθμούς απομάκρυνσης άνω του 80%. Οι υπόλοιπες ουσίες παρουσίασαν αμελητέες απομακρύνσεις που κυμαίνονταν έως 25%.
- Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στην αποτελεσματικότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας ως προς την απομάκρυνση των ενώσεων στόχων, διαπιστώθηκε ότι η επίδρασή τους είναι εξαιρετικά περιορισμένη και σε καμία περίπτωση η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών δεν αποτελεί αποφασιστικό παράγοντα καθορισμού της τύχης των ενώσεων στόχων κατά την απολύμανση των λυμάτων.
- Παρόμοια, η επίδραση της συγκέντρωσης των διαλυτών οργανικών ουσιών και ειδικότερα των χουμικών οξέων σε συγκεντρώσεις της τάξης των 0-20 mg/l στην αποτελεσματικότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας ως προς την απομάκρυνση των ενώσεων στόχων είναι εξίσου περιορισμένη.

Από τα πειράματα φωτοδιάσπασης σε υπερκάθαρο νερό προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Από τα πειραματικά δεδομένα προέκυψαν οι ρυθμοί φωτόλυσης και οι χρόνοι ημιζωής για τις υπό εξέταση ουσίες, συγκεντρωτικά δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.1). Η ουσία που παρουσιάζει το χαμηλότερο χρόνο ημιζωής είναι η KTP (<15min), η οποία φωτοαποικοδομείται σε πολύ μικρό

χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο υπολογισμός του ρυθμού φωτόλυσης της. Για την ουσία DCF προσδιορίστηκε ο ρυθμός φωτόλυσης της σε  $7,54 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  και υπολογίστηκε ο χρόνος ημιζωής της σε 0,98h. Η ουσία με τον αμέσως χαμηλότερο ρυθμό φωτόλυσης είναι η TCS με  $5,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  και χρόνο ημιζωής τις 12,8h. Παρόμοιο ρυθμό φωτόλυσης παρουσιάζει η ουσία NPX με  $5,1 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  και χρόνο ημιζωής τις 13,6h. Στη συνέχεια με ρυθμό φωτόλυσης  $1 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  και χρόνο ημιζωής τις 69,3h βρίσκεται η ουσία NP. Η ουσία NP1EO παρουσιάζει ρυθμό φωτόλυσης  $4 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  και χρόνο ημιζωής τις 173.3h. Τόσο για την ουσία BPA, όσο και για την ουσία IBU υπολογίστηκε ρυθμός φωτόλυσης  $2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  και χρόνος ημιζωής 346h. Στην περίπτωση του IBU, ο προσδιορισμός των κινητικών εξισώσεων και ακολούθως του ρυθμού φωτόλυσης και του χρόνου ημιζωής πραγματοποιήθηκε παρότι η ουσία δεν ξεπέρασε το 50% της απομάκρυνσης της. Τέλος, η ουσία NP<sub>2</sub>EO είναι μια πολύ σταθερή ουσία καθώς παρουσίασε αμελητέες απομακρύνσεις και δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί ο ρυθμός απομάκρυνσης της.

**Πίνακας 5.1** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών φωτόλυσης  $k$  ( $\text{hr}^{-1}$ ) και χρόνων ημιζωής  $t_{1/2}$  (hr) των ουσιών κατά την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία

		Ρυθμός φωτόλυσης $k$ ( $\text{hr}^{-1}$ )	Χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ (hr)
<b>Φαρμακευτικές ουσίες</b>	<b>DCF</b>	$7.54 \times 10^{-1}$	0.98
	<b>NPX</b>	$5.1 \times 10^{-2}$	13.6
	<b>IBU</b>	$2 \times 10^{-3}$	346
	<b>KTP</b>	- <sup>1</sup>	<0.25
<b>Ενδοκρινικοί διαταράκτες</b>	<b>TCS</b>	$5.4 \times 10^{-2}$	12.8
	<b>BPA</b>	$2 \times 10^{-3}$	346
	<b>NP</b>	$1 \times 10^{-2}$	69.3
	<b>NP1EO</b>	$4 \times 10^{-3}$	173.3
	<b>NP2EO</b>	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Δεν προσδιορίστηκαν πειραματικά.

- Για τις εξεταζόμενες ουσίες εφαρμόστηκαν τρεις τιμές pH (6,7 και 8). Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι οι επτά (DCF, NPX, IBU, KTP, BPA, NP, NP<sub>1</sub>EO) από τις συνολικά εννιά ουσίες δεν παρουσιάζουν καμία σημαντική μεταβολή στο ρυθμό απομάκρυνσης τους με την αλλαγή του pH. Για την ουσία TCS συμπεραίνεται ότι η αλλαγή του pH επέφερε σημαντικές αλλαγές στο ρυθμό απομάκρυνσης της, όπου παρατηρήθηκε ότι σε αλκαλικά pH ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται και ειδικά όταν η τιμή του pH είναι μεγαλύτερη από την τιμή pK<sub>a</sub> της ουσίας, όπου κυριαρχεί στην αποπρωτονιωμένη μορφή της. Επιπλέον η ουσία NP<sub>2</sub>EO, όπως και στο



πείραμα της φωτοδιάσπασης, παρουσίασε αμελητέες απομακρύνσεις για όλες τις τιμές του pH που μελετήθηκαν.

- Στη περίπτωση της εφαρμογής της ηλιακής ακτινοβολίας εξετάστηκε η τύχη των υπό εξέταση ουσιών με δύο συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου 1mg/l και 10mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Η επίδραση του νιτρικού αζώτου ως προς την τύχη των ουσιών είναι σε συνάρτηση με το φάσμα απορρόφησης της εκάστοτε ουσίας. Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου δεν επέφερε καμία αλλαγή στην απομάκρυνση των ουσιών DCF, NPX, KTP και TCS. Οι ουσίες IBU και BPA παρουσιάζουν υψηλότερο βαθμό απομάκρυνσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του νιτρικού αζώτου. Αυτό πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι τόσο το IBU, όσο και το BPA παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 200nm, δηλαδή πριν από τη μέγιστη απορρόφηση των νιτρικών στα 220nm. Επιπλέον, τα νιτρικά μπορούν να δράσουν ως φωτοευαισθητοποιητές, δηλαδή να σχηματίσουν ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) με αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού αποικοδόμησης των ουσιών. Όπως αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία τα νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ) απορροφούν στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και δρουν ως εσωτερικό φίλτρο. Στις περιπτώσεις των ουσιών NP και  $\text{NP}_1\text{EO}$  η παρουσία συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου δρα σαν φίλτρο έναντι της ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να περιορίζει σημαντικά τον ρυθμό απομάκρυνσης τους. Επιπλέον η ουσία  $\text{NP}_2\text{EO}$ , όπως και στα προηγούμενα πειράματα της φωτοδιάσπασης, παρουσίασε αμελητέες απομακρύνσεις για όλες τις συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου που μελετήθηκαν.
- Επίσης, για την εφαρμογή της ηλιακής ακτινοβολίας εξετάστηκε η τύχη των ουσιών με συγκέντρωση 20mg/l χουμικών οξέων (DOM). Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν, για τις ουσίες IBU και KTP η παρουσία συγκέντρωσης DOM δεν επιφέρει καμία επίδραση. Για τις ουσίες DCF, NPX, TCS, NP και  $\text{NP}_1\text{EO}$  η παρουσία χουμικών οξέων περιορίζει τον ρυθμό απομάκρυνσης τους. Αυτό με βάση τη βιβλιογραφία πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι τα χουμικά οξέα δρουν ως φίλτρο έναντι της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, οι ουσίες BPA και  $\text{NP}_2\text{EO}$  με την παρουσία συγκέντρωσης χουμικών οξέων παρουσιάζουν αύξηση του βαθμού απομάκρυνσης τους, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα χουμικά μπορεί να λειτουργήσουν ως φωτοευαισθητοποιητές, μεταφέροντας ενέργεια απευθείας στα μόρια της ουσίας.
- Οι ουσίες που παρουσιάζουν μεγάλη φωτοευαισθησία (KTP, DCF, NPX και TCS) στην ηλιακή ακτινοβολία επηρεάστηκαν αμελητέα από την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικού αζώτου και χουμικών οξέων, καθώς οι ρυθμοί απομάκρυνσης τους παρέμειναν υψηλοί και συγχρόνως οι χρόνοι ημιζωής τους χαμηλοί. Τέλος, για τις ουσίες αυτές συμπεραίνεται ότι η φωτοδιάσπαση είναι η κύρια οδός απομάκρυνσης τους από το υδάτινο περιβάλλον.



# Κεφάλαιο 6

---

---

## Βιβλιογραφία

---

---



## 6 Βιβλιογραφία

---

### Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Ahel M., Giger W., 1993. *Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates*. *Chemosphere*, Volume 26: 1461 – 1470.

Ahel M., Giger W., Koch M., 1994. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research*, [Online], Volume 28, Issue 5: 1131–1142.

Ahrer W., Scherwenk E., Buchberger W., 2001. *Determination of drug residues in water by the combination of liquid chromatography or capillary electrophoresis with electrospray mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, Volume 910, Issue 1: 69 – 78.

Alum A., Yoon P., Westerhopff M., Abbaszadegan M., 2004. Oxidation of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol and byproduct estrogenicity. *Environmental Toxicology*, Volume 19:257–64.

Ammerkar N.D., Amnerkar., 2010. *Synthesis, anticonvulsant activity and 3D-QSAR study of some prop-2-eneamido and 1-acetyl-pyrazolin derivatives of aminobenzothiazole*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, Volume 45, Issue 1: 149–159.

Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., 2003. *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*. *Chemosphere*, Volume 50, Issue 10: 1319–1330.

Ashton D., Hilton M., Thomas K.V., 2004. *Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom*. *Science of the Total Environment* 333: 167 – 184.

Asimakopoulos A. G., Ajibola A., Kannan K., Thomaidis N., 2013. *Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece*. *Science Of the Total Environment*, Volumes 452-453: 163–171.

Baeza C., Knappe D. R.U., 2011. *Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes*. *Water Research*, volume 45: 4531–4543.

Barnabé S., Brar S.K., Tyagi R.D., Beauchesne I., Surampalli R.Y., 2009. *Pre-treatment and bioconversion of wastewater sludge to value-added products—Fate of endocrine disrupting compounds*. *Science of the Total Environment*, Volume 407: 1471 – 1488.

Behera S.K., Kim H. W., Oh J.E., Park H.S., 2011. *Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea*. *Science of the Total Environment*, Volume 409: 4351 – 4360.

Belgiorno V., Rizzo L., Fatta D., Della Rocca C., Lofrano G., Nikolaou A., Naddeo V., Meric S., 2007. *Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse*. *Desalination*, Volume 215: 166 – 176.

Bennie D.T., Sullivan C.A., Lee H.B., Peart T.E., Maguire R.J., 1997. Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *The Science of the Total Environment*, [Online], Volume 193, Issue 3: 263–275.

Benotti M., Trenholm R., Vanderford B., Holady J., Stanford B., Snyder S., 2009. *Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S drinking water*. *Environmental Science and Technology*, Volume 43: 597–603.

Bester K., 2003. *Triclosan in a sewage treatment process—balances and monitoring data*. *Water Research*, Volume 37, Issue: 3891 – 3896.

Birkett J.W., Lester J.N., 2003. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Lewis Publishers, London.

Boyd G., Zhang S., Grimm D., 2005. *Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes*. *Water Research*, Volume 39: 668–676.

Bravo M., Olwiert A.C., Oelckers B. 2009. *Nitrate determination in Chilean samples by UV-Visible absorbance measurements and multivariate calibrator*. *Journal of the Chilean Chemical Society*, Volume 1, Issue 54: 93–98.

Brun G. L., Bernier M., Losier R., Doe K., Jackman P., Lee H.-B., 2006. *Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 25, Issue 8: 2163-2176.

Buser H. R., Poiger T., Muller M.D., 1998(a). *Occurrence and fate of pharmaceutical drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake*. Swiss Federal Research Station, CH-8820 Wädenswil, Switzerland.

Buser H.R., Muller M.D., 1998(b). Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environmental Science and Technology*, Volume 32: 188–197.

- Buser H.R., Poiger T., Muller M.D., 1999. *Occurrence and environmental behaviour of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater*. Environmental Science and Technology, Volume 33: 2529–2535.
- Canonica S., Meunier L., Gunten U. V., 2008. *Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water*. Water Research. Volume 42, Issue 1-2: 121-128. [23]
- Canadian Environmental Protection Act (CEPA), 1999. *Priority substances list assessment report, “nonylphenol and its ethoxylates”*.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llombart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M., Ternes T., 2004. *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*. Water research. Volume 38: 2918 – 2926.
- Chau W.C., Wu J., Cai Z., 2008. *Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry*. Chemosphere (online), Volume 73, No 1, Supplement 1: S13-S17.
- Chen P.J., Linden K.G., Hinton D.E., Linden K.G., 2006. *Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation*. Chemosphere, Volume 65:1094–1102.
- Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., 2005. *Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants*. Water Research, Volume 39: 4797–4807.
- Cone M., 2006. *Traces of prescription drugs found in Southland aquifers*. Los Angeles Times, January 30: 1.
- Cory W., DeSantis A., Ulmer C., 2011. *Photodegradation of Naproxen and Ibuprofen and the Formation of Ecotoxic Photoproducts in Natural Water Systems*. IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter, Costa Mesa, CA, USA, July 27 – 29.
- Crosina Q. K., 2006. *A Bench-scale Evaluation of the Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Drinking Water Treatment*. A thesis presented to the University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Master of Applied Science in Civil Engineering. Waterloo, Ontario, Canada.
- Daughton C. G., Jones-Lep T., 2001. *Pharmaceuticals and personal care products in environment: Scientific and regulatory issues*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Deborde M., Rabouan S., Mazellier P., Duguet J.-P., Legube B., 2008. *Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution*. Water research, Volume 42: 4299–4308.

- Domínguez R. J., González T., Palo P., Cuerda-Correa E. M., 2011. *Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs*. Desalination, Volume 269: 231–238.
- Drewes J.E., Hemming J., Ladenburger S.J., Schaauser J., Sonzogni W., 2005. *An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements*. Water Environment Research, Volume 77:12–23.
- Edhlund B.L., Arnold W.A., McNeill, K., 2006. *Aquatic photochemistry of nitrofurant antibiotics*. Environmental Science and Technology, Volume 40: 5422 – 5427.
- Fang Y., Chun H., Xuexiang H., Jiuhui Q., Min Y., 2009. *Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Water Research, Volume 43: 1766–1774.
- Farre M., et al. 2001. *Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with Vibrio fischeri*.
- Ferrari B., Paxeus N., Giudice R.L. and Pollio A., 2003. *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters; study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac*. Ecotoxicol. Environ. Saf., Volume 55: 359–370.
- Gagnon C., Lajeunesse A., Cejka P., Gagné F., Hausler R., 2008. *Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes*. Ozone-Sci. Eng., Volume 30, Issue 5: 387–392.
- Gebhardt W., Horst S.F., 2007. *Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation*. Journal of Chromatography A, Volume 1160 : 34–43.
- Gracia-Lor E., Sancho J.V., Serrano R., Hernández F., 2012. *Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia*. Chemosphere, Volume 87: 453 – 462.
- Gros M., Petrovic M., Ginebreda A., Barcelo D. 2010. *Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes*. Environ Int., Volume 36: 15–26.
- Gibs J., Stackelberg P., Furlong E., Meyer M., Zaugg S., Lippincott R., 2007. *Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time*. Science of the Total Environment, Volume 373: 240–249.
- Giri R. R., Ozaki H., Takayanagi Y., Taniguchi S., Takanami R., 2011. *Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of*



*pharmaceutical compounds in mixed solution*. International Journal Science and Technology, Volume 8, Issue 1: 19 – 30.

Halling-Sorensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingerslev F., Lutzhoft H.C.H., Jorgensen S.E., 1998. *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review*. Chemosphere, Volume 36: 357–393.

Heberer T., 2002(a). *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*. Toxicity Letters, Volume 131: 5 -17.

Heberer T., 2002(b). *Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water*. Journal of Hydrology, Volume 266: 175 – 189.

Heberer T. 2002(c). *Occurrence, fate, and assessment of polycyclic musk residues in the aquatic environment of urban areas—a review*. Acta Hydro chim Hydrobiol, Volume 30, Issue 5–6: 227 – 243.

Heberer T., 2002. *From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas*.

Heidler J., Halden R.U., 2007. *Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment*. Chemosphere (Online), Volume 66, No 2: 362-369.

Hirsch R., Ternes T.A., Haberer K., Ludwig K.K., 1999. *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*. Science Total and Environment, Volume 225:109 – 118.

Hoeger B., Kollner B., Dietrich D.R., Hitzfeld B., 2005. *Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (Salmo trutta f. fario)*. Aquatic Toxicology, Volume 75: 53–64.

Hohenblum P., Gans O., Moche W., Scharf S., Lorbeer G., 2004. *Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in ground waters and surface waters in Austria*. Science of the Total Environment, Volume 333: 185 – 93.

Hu J.Y, Aizawa T., Ookubo S., 2002(a). *Products of Aqueous Chlorination of Bisphenol A and Their Estrogenic Activity*. Environmental Science and Technology, Volume 36, Issue 9: 1980 – 1987.

Hu J.Y, Xie G.H., Aizawa T., 2002(b). *Products of Aqueous Chlorination of 4-Nonoyphenol and Their Estrogenic Activity*. Environmental Toxicology Chemistry, Volume 21, Issue 10: 2034 - 2039.

Huppert N., Wurtele M., Hahn H.H., 1998. *Determination of the plasticizer N butylbenzenesulfonamide, the pharmaceutical Ibuprofen in wastewater using solidphase microextraction (SPME)*. Fres J Anal Chem, Volume 362: 529–536.

- Jensen R.L., Schafer A.I., 2001. *Adsorption of estrone and 17 $\beta$  estradiol by particulates—activated sludge, bentonite, hematite and cellulose*. Recent Advances in Water Recycling Technologies Workshop, Brisbane, 93–102, ISBN 0 7334 1858 9.
- Johnson A.C., Belfroid A., Di Corcia A., 2000. *Estimating steroid estrogens inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent*. Sci Total Environ, Volume 256:163–173.
- Johnson A.C., Sumpter J.P., 2002. *Removal of endocrine disrupting chemicals in activated sludge treatment works*. Environ Sci Technol, Volume 35: 4697–4703.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J., 2009. *The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters*. Water Research: 363 – 380.
- Kim J., Korshin G.V., Velichenko A.B., 2005. *Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol*. Water Research, Volume 39: 2527 – 2534.
- Kim I., Yamashita N., Tanaka H., 2009. *Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan*. Journal of Hazardous Materials. Volume 166: 1134 – 1140.
- Klavarioti M., Mantzavins D., Kassinos D., 2009. *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environmental International, Volume 35, Issue 2: 402 – 417.
- Kolpin W.D., Furlong T.E., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., 2002. *Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance*. Environmental Science and Technology, Volume 36: 1202 – 1211.
- Kolpin W.D., Skopec M., Meyer M.T., Furlong E.D., Zaugg S.D., 2004. *Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions*. Science of the Total Environment. Volume 328: 119 – 130.
- Lagana A., Bacaloni A., Leva I.D., Faberi A., Fago G., Marino A., 2004. *Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters*. Analitica Chimica Acta, Volume 501: 79 – 88.
- Lamoree M.H., Derksen J.G.M. Van der Linden S.C., Uijterlinde C.A., de Voogt P., 2010. *Efficiency of Removal of Compounds with Estrogenic Activity During Wastewater Treatment: Effects of Various Removal Techniques*. Springer Science.

- Latch D.E., Packer J.L., Stender B.L., VanOverbeke J., Arnold W.A., McNeill K., 2005. *Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin, and oligomerization products*. Environmental Toxicology Chemistry. Volume 24: 517–525.
- Laville N., Aït-Aïssa S., Gomez E., Casellas C., Porcher J.M., 2004. *Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes*. Toxicology, Volume 196, Issue 1-2: 41–55.
- Leong L.Y.C., Kuo J.P.E., Tang C.C.T., 2008. *Disinfection of Wastewater Effluent – Comparison of Alternative Technologies*, Water Environment Research Foundation. IWA Publishing.
- Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L., 2005. *Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters*. Water Research, Volume 39, Issue 11: 2219 – 2228
- Lindstrom A., Buerge I.J., Poiger T., Bergqvist P.A., Muller M.D., Buser H.R., 2002. *Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivate in surface waters and in wastewater*. Environmental Science and Technology. Volume 36: 2322 – 2329.
- Liu Z.H., Kanjo Y., Mizutani S., 2009. *Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review*. Science of Total Environment. Volume 407: 731 – 748.
- Liu Y.S., Ying G.G., Shareef A., Kookana R.S. 2012. *Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant*. Environmental Pollution, Volume 165: 225–232.
- Loos R., Hanke G., Umlauf G., Eisenreich S.J., 2007. *LC–MS–MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters*. Chemosphere, Volume 66: 690 – 699.
- Matamoros V., Duhec A., Albaiges J., Bayona J.M., 2009. *Photodegradation of Carbamazepine, Ibuprofen, Ketoprofen and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Fresh and Seawater*. Water Air and Soil Pollution, Volume 196: 161 – 168.
- Matamoros V., Jover E., Bayona J.M., 2010. *Occurrence and fate of benzothiazoles and benzotriazoles in constructed wetlands*. Water Science and Technology, Volume 61: 191–198.
- Metcalf C.D., Miao X.S., Koenig B. G., Struger J., 2003. *Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great*

- Lakes, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 22, Issue 12: 2881 – 2889.
- Miranda M.D., Castell J.V., Gomez-Lechon M.J., Martinez A., 1993. *In vitro photoperoxidation as an indicator of the potential phototoxicity of non-steroidal anti-inflammatory 2-arylpropionic acids*. *Toxicology in Vitro*, Volume 7, Issue 4: 523 – 526.
- Moffat C.A., Osselten M.D., Widdop B., 2011 (4<sup>th</sup> edition). *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons in pharmaceuticals, body and postmortem material*. Pharmaceutical Press, London.
- Montforts M. H., 2004. *Methodological Aspects Concerning the Environmental Risk Assessment*. In K. Kummerer (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects, and Risk*. Berlin: Springer-Verlag.
- Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H., 2007. *Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant*. *Water Research*, Volume 41:4373–4382.
- Neamtu M., Frimmel F.H., 2006. *Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation*. *Science of the Total Environment*, Volume 369: 295 – 306.
- Nie Y., Qiang Z., Zhang H., Ben W., 2012. *Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process*. *Separation and Purification Technology*, Volume 84: 9 – 15.
- OECD. OECD Guideline for the Testing of Chemicals. *Phototransformation of Chemicals in Water – Direct Photolysis*. 2008.
- Ohlenbusch G., Kumke M.U., Frimmel F.H., 2000. *Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction*. *Science Total and Environment*, Volume 253:63–74.
- Oppenländer T., 2003. *Photochemical purification of water and air, advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms*. *Reactor Concepts*, 368.
- Pal A., Gin Y.H. K., Lin Y.C.A., Reinhard M., 2010. *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects*. *Science of the Total Environment*, Volume 408: 6062–6069.
- Pereira V.J., Linden K.G., Weinberg H.S., 2007. *Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water*. *Water Research*, Volume 41: 4413–4423.

- Pinkston K., Sedlak D., 2004. *Transformation of Aromatic Ether and Amine-Containing Pharmaceuticals during Chlorine Disinfection*. Environmental Science and Technology, Volume 38: 4019–4025.
- Planas C., Guadayolb J.M., Droguet M., Escalas A., Rivera J., Caixach J., 2002. Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant, Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS, Water Research, Volume 36: 982–988.
- Quintana J., Rodil R., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez P., 2010. *Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology*. Water research, Volume 44: 243–255.
- Pojana G., Gomiero A., Jonkers N., Marcomini A., 2007. *Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon*. Environment International, Volume 33: 929–936.
- Pothitou P., Voutsas D., 2008. *Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece*. Chemosphere, Volume 79: 1716 – 1723.
- Radjenovic J., Petrovic M., Barceló D., 2009. *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment*. Water Research, Volume 43: 831–841.
- Roberts P., Thomas K., 2006. *The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment*. Science of the Total Environment, Volume 356, Issue 1-3: 143 – 153.
- Rosal R., Rodríguez A., Perdigon-Melon J.A., Mezcua M., Hernando M.D., Letona P., García-Calvo E., Aguera A., Fernandez-Alba A.R., 2008. *Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a bio treated municipal wastewater*. Water research, Volume 42: 3719–3728.
- Rosenfeldt E.J., Linden K.G., 2004. *Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation*. Environmental Science and Technology, Volume 38: 5476 – 5483.
- Rule K.L., Ebbett V.R., Vikesland P.J., 2005. *Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan*. Environmental Science and Technology, Volume 39, Issue 9: 3176–3185.
- Sanchez-Prado L., Llompert M., Lores M., Garcý'a-Jares C., Bayona J.M., Cela R., 2006. *Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV*

*light and sunlight using solid-phase microextraction*. Chemosphere, Volume 65: 1338 – 1347.

Sichel C., Garcia C., Andre K., 2011. *Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants*. Water research, Volume 45: 6371–6380.

Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclus H., Ferrero G., Comas J., 2010. *Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems*. Desalination, Volume 250: 653–659.

Sim W.J., Lee J.W., Oh J.E., 2010. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. Environmental Pollution, Volume 158: 1938 – 1947.

Singer H., Muller S., Tixier C., Pillonel L., 2002. *Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments*. Environmental Science and Technology, Volume 36, Issue 23: 4998 – 5004.

Stasinakis A.S., Gatidou G., Mamais D., Thomaidis N.S., Lekkas T.D., 2008. Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. Water research, Volume 42: 1796-1804.

Stumpf M., Ternes T.A., Haberer K., Seel P., Baumann W., 1996. *Nachweis von Arzneimittelrückständen in Klaranlagen und Fließgewässern [Determination of drugs in sewage treatment plants and river water]*. Vom Wässer, Volume 86: 291 – 303.

Suárez S., Lema J.M., Omil F., 2010. *Removal of Pharmaceutical and Personal Care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions*. Water Research, Volume 44: 3214–3224.

Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Fan Q., 2010. *Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China*. Water research, Volume 44: 417–426.

Swartz C.H., Reddy S., Benotti S.J., Yin H., Barber L.B., Brownawell B.J., et al., 2006. *Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites and other wastewater contaminants in ground water affected by a residential septic system on Cape Cod, MA*. Environmental Science and Technology, Volume 40: 4894 – 902.

Tanaka H., Yakou Y., Takahashi A., Higashitani T. and Komori K. 2001. Comparison between estrogenicities estimated from DNA recombinant assay and from chemical analyses of endocrine disruptors during sewage treatment. Water Science and Technology, Volume 43, Issue 2:125–132.

Ternes T., 1998. *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Research, Volume 32, Issue 11: 3245 – 3260.

- Ternes T.A., Kreckel P., Mueller J., 1999. *Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II. Aerobic batch experiments with activated sludge*. Science Total Environment Volume 225: 91–99.
- Ternes T.A., Stuber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M., Teiser B., 2003. *Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?* Water Research, Volume 37:1976–1982.
- Tixier C., Singer H.P., Canonica, S., Müller S.R., 2002. *Phototransformation of triclosan in surface waters: a relevant elimination process for this widely used biocide – laboratory studies, field measurements, and modeling*. Environmental Science and Technology, Volume 36: 3482 – 3489.
- Tixier C., Singer H., Oellers S., Muller S.R., 2003. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. Environmental Science and Technology, Volume 37, No 6.
- Torres R., Petrier C., Combet E., Moulet F., Pulgarin C., 2007. *Bisphenol A Mineralization by Integrated Ultrasound-UV-Iron (II) Treatment*. Environmental Science and Technology, Volume 41: 297 – 302.
- Tyler C.R., Routledge E.J., 1998. *Natural and anthropogenic environmental estrogens: the scientific basis for risk assessment. Estrogenic effects in fish in English rivers with evidence of their causation*. Pure Appl Chem, Volume 70: 1795–1804.
- US Environmental Protection Agency, 2003. *Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) as Environmental Pollutants: Pollution from Personal Actions, Activities and Behaviors*. <http://www.epa.gov/nerlesd1/chemistry/pharma>.
- Vincent M.D., Sneddon J., 2009. *Nonylphenol: An overview and its determination in oysters and wastewaters and preliminary degradation results from laboratory experiments*. Microchemical Journal, Volume 92: 112 – 118.
- Vonga D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., D’Ischia M., 2004. *Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone*. Water Research. Volume 38, Issue 2: 414 – 422.
- Vethaak A.D., Lahr J., Schrap S.M., Belfroid A.C., Rijs G.B., Gerritsen A., 2005. *An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands*. Chemosphere, Volume 59:511–24.
- Weigel S., Kallenborn R., Huhnerfuss H., 2004. *Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography–mass spectrometry*. Volume 1023, Issue 2: 183 – 195.
- Wells S., 2001. Toxipedia.org.

Ying G., Williams B., Kookana R., 2002. *Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates — a review*. Environment International, Volume 28: 215–226.

Zepp R.G., Cline D.M., 1977. *Rates of direct photolysis in aquatic environment*. Environmental Science and Technology, Volume 11, Issue (4): 359 – 366.

Zepp R.G., Hoigne J., Bader H., 1987. *Nitrate-Induced photo oxidation of trace organic chemicals in water*. Environmental Science and Technology, Volume 21:443 – 450.

Zgola-Grzeskowiak A., Grzeskowiak T., Rydlichows R., 2009. *Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area*. Chemosphere, Volume 75, Issue 4: 513 – 518.

Ziylan A., Ince N.H., 2011. *The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes*. Journal of Hazardous Materials, Volume 187: 24-36.

#### Μεταπτυχιακές εργασίες

Κοκκινίδου Δ., 2012. Διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών κατά την εφαρμογή υπερϊώδους ακτινοβολίας σε επεξεργασμένα αστικά λύματα.

Μπούρας Α.Σ., 2011. Διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών κατά τη χλωρίωση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

#### Ιστοσελίδες

<http://wikipedia.qwika.com/en2el/Triclosan>

<http://www.chemspider.com/>

<http://www.drugbank.ca/drugs/>