



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική εργασία

Διερεύνηση της επίδρασης της φωτοδιάσπασης στην διάσπαση
φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών στο υδάτινο
περιβάλλον



Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Στρατογιάννη Γεωργία Επιβλέπων:
Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος,
Επίκουρος καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική εργασία

Διερεύνηση της επίδρασης της φωτοδιάσπασης στην
διάσπαση φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών
διαταρακτών στο υδάτινο περιβάλλον

Στρατογιάννη Γεωργία

Επιβλέπων: Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος, Επίκουρος καθηγητής Ε.Μ.Π.

Το περιεχόμενο της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές που, δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική έπειτα από δέκα μήνες συνεχούς ενασχόλησης και αρκετές ώρες στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με τον τρόπο τους συνέβαλαν στην πραγματοποίησή τους.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας, κ. Κ. Νουτσόπουλο, αναπληρωτή καθηγητή 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 κ. Δ. Μαμάη υπήρξε πολύ χρήσιμη.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Κουμάκη Έλενα, χωρίς την βοήθεια και την καθοδήγηση της οποίας δεν θα είχε ολοκληρωθεί αυτή η εργασία. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους εργαζόμενους στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας και ιδιαίτερα την Κορίνα Αντωνίου για το άριστο κλίμα συνεργασίας που δημιούργησαν, κάνοντας τον χρόνο των πειραμάτων να περνά ευχάριστα. Εποπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τις φίλες μου Κωνσταντίνα Μίχα και Ηλιάνα Αδαμοπούλου για την πολύτιμη συμβολή τους στην διαμόρφωση του τελικού κειμένου της παρούσας διπλωματικής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Θεόδωρο και Σμαράγδα, που με στηρίζουν εδώ και εικοσιτέσσερα χρόνια, μου παρείχαν μια άρτια εκπαίδευση και με ενθάρρυναν όλα αυτά τα χρόνια στηρίζοντας με και οικονομικά για την ολοκλήρωση των σπουδών μου. Ευχαριστώ επίσης την αδελφή μου Κατερίνα, για την ηθική υποστήριξη της αλλά και τις πολύτιμες γνώσεις που μου παρείχε στον τομέα της Χημείας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου για την ηθική υποστήριξή τους από τα πρώτα χρόνια των σπουδών μου σ' αυτό το ίδρυμα.

Στρατογιάννη Γεωργία

Πίνακας περιεχομένων

1.	Εισαγωγή.....	2
1.1	Αντικείμενο της εργασίας.....	2
1.2	Διάρθρωση της εργασίας	2
2.	Θεωρητικό υπόβαθρο	4
2.1	Εισαγωγή	4
2.2	Φωτοδιάσπαση	4
2.2.1	Άμεση φωτοδιάσπαση	5
2.2.2	Έμμεση φωτοδιάσπαση	5
2.2.2.1	Χρήση καταλυτών	5
2.2.2.2	Σημασία φωτοευαισθητοποιητών.....	5
2.2.3	Ρόλος pH στην φωτοαποδόμηση	6
2.2.4	Εποχική διακύμανση ακτινοβολίας.....	6
2.3	Φαρμακευτικές ουσίες.....	7
2.3.1	Δικλοφαινάκη - Diclofenac (DCF)	7
2.3.1.1	Η ουσία	7
2.3.1.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	7
2.3.1.3	Τοξικότητα Diclofenac.....	8
2.3.1.4	Συγκεντρώσεις Diclofenac σε εξόδους ΕΕΛ	8
2.3.1.5	Συγκεντρώσεις Diclofenac στην ιλύ	9
2.3.1.6	Συγκεντρώσεις Diclofenac σε επιφανειακά και υπόγεια νερά	9
2.3.1.7	Φωτοδιάσπαση Diclofenac	10
2.3.1.8	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	13
2.3.2	Ιβουπροφαίνη-Ibuprofen (IBF)	13
2.3.2.1	Η ουσία	13
2.3.2.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	13
2.3.2.3	Τοξικότητα Ibuprofen	14
2.3.2.4	Συγκεντρώσεις Ibuprofen σε εξόδους ΕΕΛ	14
2.3.2.5	Συγκεντρώσεις Ibuprofen στην ιλύ	15
2.3.2.6	Συγκεντρώσεις Ibuprofen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά	15
2.3.2.7	Φωτοδιάσπαση ιβουπροφαίνης	16
2.3.2.8	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	17
2.3.3	Ναπροξένη-Naproxen (NPX)	17
2.3.3.1	Η ουσία	17

2.3.3.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	17
2.3.3.3	Τοξικότητα Naproxen.....	18
2.3.3.4	Συγκεντρώσεις Naproxen σε εξόδους ΕΕΛ	18
2.3.3.5	Συγκεντρώσεις Naproxen στην ιλύ	19
2.3.3.6	Συγκεντρώσεις Naproxen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά	19
2.3.3.7	Φωτοδιάσπαση Naproxen	19
2.3.3.8	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	21
2.3.4	<i>Κετοπροφαίνη-Ketoprofen(KFN)</i>	21
2.3.4.1	Η ουσία	21
2.3.4.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	21
2.3.4.3	Τοξικότητα Ketoprofen	22
2.3.4.4	Συγκεντρώσεις Ketoprofen σε εξόδους ΕΕΛ.....	22
2.3.4.5	Συγκεντρώσεις Ketoprofen στην ιλύ	23
2.3.4.6	Συγκεντρώσεις Ketoprofen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά.....	23
2.3.4.7	Φωτοδιάσπαση Ketoprofen	24
2.3.4.8	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	24
2.4	Ενδοκρινικοί διαταράκτες	26
2.4.1	<i>Τρικλοζάνη-Triclosan (TCS)</i>	26
2.4.1.1	Η ουσία	26
2.4.1.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	26
2.4.1.3	Τοξικότητα Triclosan	27
2.4.1.4	Συγκεντρώσεις Triclosan σε εξόδους ΕΕΛ.....	27
2.4.1.5	Συγκεντρώσεις Triclosan στην ιλύ	28
2.4.1.6	Συγκεντρώσεις Triclosan σε επιφανειακά και υπόγεια νερά.....	28
2.4.1.7	Φωτοδιάσπαση Triclosan	28
2.4.1.8	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	30
2.4.2	<i>Δισφαινόλη A-Bisphenol A (BPA)</i>	30
2.4.2.1	Η ουσία	30
2.4.2.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	31
2.4.2.3	Τοξικότητα Bisphenol A	31
2.4.2.4	Συγκεντρώσεις Bisphenol A σε εξόδους ΕΕΛ.....	32
2.4.2.5	Συγκεντρώσεις Bisphenol A στην ιλύ.....	32
2.4.2.6	Συγκεντρώσεις Bisphenol A σε επιφανειακά και υπόγεια νερά	33
2.4.2.7	Φωτοδιάσπαση Bisphenol A.....	34

2.4.2.8	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	35
2.4.3	<i>Εννεύλοφαινόλη-4-Nonylphenol(NP)</i>	36
2.4.3.1	Η ουσία	36
2.4.3.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	36
2.4.3.3	Τοξικότητα 4-Nonylphenol	37
2.4.3.4	Συγκεντρώσεις 4-Nonylphenol σε εξόδους ΕΕΛ.....	37
2.4.3.5	Συγκεντρώσεις 4-Nonylphenol στην ιλύ.....	38
2.4.3.6	Συγκεντρώσεις 4-Nonylphenol σε επιφανειακά και υπόγεια νερά	38
2.4.3.7	Φωτοδιάσπαση 4-Nonylphenol.....	39
2.4.3.8	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	41
2.4.4	<i>Αιθοξυλικές εννεύλοφαινόλες-Ethoxylates Nonylphenol</i>	42
2.4.5	<i>Nonylphenol Monoethoxylate(NP₁EO)</i>	42
2.4.5.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	42
2.4.5.2	Τοξικότητα NP ₁ EO	43
2.4.5.3	Συγκεντρώσεις NP ₁ EO σε εξόδους ΕΕΛ	43
2.4.5.4	Συγκεντρώσεις NP ₁ EO στην ιλύ	43
2.4.5.5	Συγκεντρώσεις NP ₁ EO σε επιφανειακά και υπόγεια νερά.....	43
2.4.5.6	Φωτοδιάσπαση NP ₁ EO	44
2.4.5.7	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	44
2.4.6	<i>Nonylphenol Diethoxylate(NP₂EO)</i>	44
2.4.6.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	44
2.4.6.2	Τοξικότητα NP ₂ EO	45
2.4.6.3	Συγκεντρώσεις NP ₂ EO σε εξόδους ΕΕΛ.....	45
2.4.6.4	Συγκεντρώσεις NP ₂ EO στην ιλύ	45
2.4.6.5	Συγκεντρώσεις NP ₂ EO σε επιφανειακά και υπόγεια νερά.....	45
2.4.6.6	Φωτοδιάσπαση NP ₂ EO	46
2.4.6.7	Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση.....	46
3.	Πειραματικό μέρος	48
3.1	Προετοιμασία δειγμάτων για την εκτέλεση των πειραμάτων	48
3.1.1	<i>Καθαρισμός σκευών</i>	48
3.2	Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία	48
3.3	Προετοιμασία δειγμάτων για την μέτρηση τους στον αέριο φασματογράφο	52
3.3.1	<i>Δείγματα από τις ογκομετρικές φιάλες</i>	52

3.4	Περιγραφή της λειτουργίας του αέριου φασματοφωτόμετρου	53
3.4.1	Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας.....	53
3.4.1.1	Παραγωγοποίηση	53
3.4.1.2	Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας.....	53
4.	Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	58
4.1	Ανάλυση αποτελεσμάτων 1 ^{ου} πειράματος φωτοδιάσπασης, απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών υπό το φως ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό.....	58
4.1.1	Φαρμακευτικές ουσίες	58
4.1.1.1	Diclofenac-Δικλοφαινάκη (DCF)	58
4.1.1.2	Ιβουπροφαίνη-Ibuprofen (IBF)	60
4.1.1.3	Ναπροξένη-Naproxen (NPX).....	62
4.1.1.4	Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN)	63
4.1.2	Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	65
4.1.2.1	Τρικλοζάνη-Triclosan (TCS)	65
4.1.2.2	Δισφαινόλη A-Bisphenol A (BPA).....	67
4.1.2.3	Εννεύλοφαινόλη-4-Nonylphenol(NP).....	68
4.1.2.4	Nonylphenol Monoethoxylate (NP ₁ EO).....	69
4.1.2.5	Nonylphenol Diethoxylate (NP ₂ EO)	71
4.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων-Εποχιακή διακύμανση της ακτινοβολίας.....	72
4.3	Ανάλυση αποτελεσμάτων 2 ^{ου} πειράματος φωτοδιάσπασης, απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών υπό το φως ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό σε διαφορετικές τιμές pH 6, 7 και 8	74
4.3.1	Φαρμακευτικές ουσίες	74
4.3.1.1	Diclofenac- Δικλοφαινάκη (DCF).....	74
4.3.1.2	Ιβουπροφαίνη-Ibuprofen (IBF)	75
4.3.1.3	Ναπροξένη-Naproxen (NPX).....	77
4.3.1.4	Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN)	79
4.3.2	Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	80
4.3.2.1	Τρικλοζάνη-Triclosan (TCS)	80
4.3.2.2	Δισφαινόλη A-Bisphenol A (BPA).....	82
4.3.2.3	Εννεύλοφαινόλη-4-Nonylphenol (NP).....	83
4.3.2.4	Nonylphenol Monoethoxylate (NP ₁ EO).....	84
4.3.2.5	Nonylphenol Diethoxylate (NP ₂ EO)	85

4.4	Ανάλυση αποτελεσμάτων 3 ^{ου} πειράματος, ενδιάμεσα στάδια φωτοαποδόμησης των φαρμακευτικών ουσιών Diclofenac-Δικλοφαινάκη (DCF) και Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN).....	88
4.4.1	Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN) και παραπροϊόντα της	88
4.4.2	Diclofenac-Δικλοφαινάκη (DCF) και παραπροϊόντα της	91
5.	Συμπεράσματα.....	95
6.	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	98
7.	Παράρτημα	107

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2-1:	Κατηγοριοποίηση των υπό εξέταση ουσιών	4
Πίνακας 2-2:	Φυσικοχημικές ιδιότητες DCF	7
Πίνακας 2-3:	Αναλυτικά παραπροϊόντα της DCF.....	11
Πίνακας 2-4:	Φυσικοχημικές ιδιότητες IBF	14
Πίνακας 2-5:	Φυσικοχημικές ιδιότητες NPX.....	18
Πίνακας 2-6:	Παραπροϊόντα φωτοαποδόμησης της NPX	20
Πίνακας 2-7:	Φυσικοχημικές ιδιότητες KFN	22
Πίνακας 2-8:	Συγκεντρώσεις της KFN σε εξόδους ΕΕΛ.....	24
Πίνακας 2-9:	Χρόνοι ημιζωής της KFN για διαφορετικές τιμές pH	24
Πίνακας 2-10:	Παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης KFN.....	25
Πίνακας 2-11:	Φυσικοχημικές ιδιότητες TCS.....	26
Πίνακας 2-12:	Φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA.....	31
Πίνακας 2-13:	Επίπεδα συγκέντρωσης της BPA στη λιμνοθάλασσα Ria Formosa.....	33

Πίνακας 2-14:Ποσοστά και ρυθμοί απομάκρυνσης της BPA με παρουσία του καταλύτη ZnO	34
Πίνακας 2-15: Φυσικοχημικές ιδιότητες της 4- NP.....	36
Πίνακας 2-16:Επίπεδα συγκέντρωσης της NP στη λιμνοθάλασσα Ria Formosa	39
Πίνακας 2-17:Ρυθμοί απομάκρυνσης της NP για διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων	40
Πίνακας 2-18:Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP ₁ EO.....	42
Πίνακας 2-19: Επίπεδα συγκεντρώσεις της NP ₁ EO στη λιμνοθάλασσα της Ria Formosa	44
Πίνακας 2-20: Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP ₂ EO.....	44
Πίνακας 2-21:Συγκεντρώσεις της NP ₂ EO στη λιμνοθάλασσα της Ria Formosa.....	46
Πίνακας 3-1:Αναλυτικά δεδομένα των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν για το 1 ^ο πείραμα.....	50
Πίνακας 3-2:Συνθήκες 2 ^{ου} πειράματος.....	51
Πίνακας 3-3:Συνθήκες ακτινοβολίας 3 ^{ου} πειράματος, παραπροϊόντα KFN	51
Πίνακας 3-4:Συνθήκες ακτινοβολίας 3 ^{ου} πειράματος, παραπροϊόντα DCF	52
Πίνακας 4-1:Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της DCF σε φωτοδιάσπαση	60
Πίνακας 4-2: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της IBF σε φωτοδιάσπαση	61
Πίνακας 4-3: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NPX σε φωτοδιάσπαση.....	63
Πίνακας 4-4: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της KFN σε φωτοδιάσπαση	65
Πίνακας 4-5: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της TCS σε φωτοδιάσπαση	66
Πίνακας 4-6: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της BPA σε φωτοδιάσπαση	68

Πίνακας 4-7: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NP σε φωτοδιάσπαση	69
Πίνακας 4-8: Ρυθμοί απομάκρυνσης της NP ₁ EO σε φωτοδιάσπαση	70
Πίνακας 4-9: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών φωτοδιάσπασης (h ⁻¹) και χρόνων ημιζωής (h) των ουσιών έπειτα από έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία κατά την θερινή και χειμερινή περίοδο	73
Πίνακας 4-10: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της DCF (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	75
Πίνακας 4-11: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της IBF (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	76
Πίνακας 4-12: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NPX (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	78
Πίνακας 4-13: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της KFN (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	80
Πίνακας 4-14: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της TCS (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	80
Πίνακας 4-15: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της BPA (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	83
Πίνακας 4-16: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NP (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	84
Πίνακας 4-17: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NP ₁ EO (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	84
Πίνακας 4-18: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NP ₂ EO (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	86
Πίνακας 4-19: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών φωτοδιάσπασης (h ¹) και χρόνων ημιζωής(h) των ουσιών έπειτα από έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία για τιμές pH διαλύματος 6, 7 και 8	87
Πίνακας 4-20: Παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης KFN	90

Πίνακας 4-21:Παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης DCF.....	93
--	----

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 2.1:Φάσμα απορρόφησης των DCF,KFN Προέλευση: <i>Salgado et al.(2013)</i> ,μετά από προσαρμογή	10
Εικόνα 2.2:MP/UV παραπροϊόντα της DCF.Προέλευση: <i>Salgado et al. (2013)</i> ,μετά από προσαρμογή	12
Εικόνα 2.3: Παραπροϊόντα της DCF κατά την φωτοδιάσπασή της Πηγή: <i>Poiger et al.(2001)</i>	12
Εικόνα 2.4:UV-Ορατό φάσμα απορρόφησης διαλύματος συγκέντρωσης IBF 10μM Πηγή: <i>Jacobs et al. (2011)</i>	16
Εικόνα 2.5:Παραπροϊόντα κατά την φωτοδιάσπαση της IBF Πηγή: <i>Jacobs et al. (2011)</i>	17
Εικόνα 2.6:Μοριακό φάσμα απορρόφησης της NPX (συνεχόμενη γραμμή) Πηγή: <i>Packer et al. (2003)</i>	20
Εικόνα 2.7:Μηχανισμός φωτοαποδόμησης TCS Πηγή: <i>Jacobs et al. (2011)</i>	29
Εικόνα 2.8: Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Triclosan Πηγή: <i>Ma et al. (2014)</i>	30
Εικόνα 2.9 Μοριακό φάσμα απορρόφησης της BPA (καμπύλη α) Πηγή: (<i>Katsumata et al., 2004</i>).....	34
Εικόνα 2.10:Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης της BPA κατά την φωτοαποδόμηση παρουσία καταλύτη TiO ₂ Πηγή: <i>Mboula et al. (2013)</i>	35
Εικόνα 2.11: Μοριακό φάσμα απορρόφησης του 4-Nonylphenol(καμπύλη 0) Πηγή: <i>Kim et al. (2005)</i>	39
Εικόνα 2.12:Μηχανισμός φωτοαποδόμησης της NP σε φυσικό θαλασσινό νερό Πηγή: <i>Li et al., 2013</i>).....	41
Εικόνα 3.1: Χώρος εκτέλεσης πειραμάτων και μετεωρολογικός σταθμός ΕΜΠ	48

Εικόνα 7-1:Δοχεία 1ου πειράματος (ταράτσα εργαστηρίου Υγειονομικής τεχνολογίας, 20/1/2014) 107

Εικόνα 7-2: Αέριος χρωματογράφος Agilent 7890A συζευγμένος με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C(εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, 21/1/2014) 107

Εικόνα 7-3:Ογκομετρικές φιάλες των 100ml περισυλλογής των δειγμάτων, στήλες ενεργοποίησης, συσκευή κενού, είσοδο αντλίας (εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, 21/1/2014) 108

Εικόνα 7-4:Αντλία αέρα (εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, 21/1/2014) 108

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4-1:Ποσοστό απομάκρυνσης DCF (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)..... 59

Διάγραμμα 4-2:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της DCF στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)..... 59

Διάγραμμα 4-3: Ποσοστό απομάκρυνσης IBF (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l,ηλιακή ακτινοβολία)..... 60

Διάγραμμα 4-4:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της IBF στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)..... 61

Διάγραμμα 4-5:Ποσοστό απομάκρυνσης NPX (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)..... 62

Διάγραμμα 4-6:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NPX στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)..... 63

Διάγραμμα 4-7:Ποσοστό απομάκρυνσης KFN (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)..... 64

Διάγραμμα 4-8: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της KFN στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l,ηλιακή ακτινοβολία)..... 64

Διάγραμμα 4-9:Ποσοστό απομάκρυνσης TCS(υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	65
Διάγραμμα 4-10: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της TCS στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l,ηλιακή ακτινοβολία).....	66
Διάγραμμα 4-11:Ποσοστό απομάκρυνσης BPA(υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	67
Διάγραμμα 4-12:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της BPA στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	67
Διάγραμμα 4-13:Ποσοστό απομάκρυνσης NP (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	68
Διάγραμμα 4-14:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	69
Διάγραμμα 4-15: Ποσοστό απομάκρυνσης NP ₁ EO(υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	70
Διάγραμμα 4-16: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP ₁ EO στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	70
Διάγραμμα 4-17:Ποσοστό απομάκρυνσης NP ₂ EO(υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	71
Διάγραμμα 4-18:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP ₂ EO στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	71
Διάγραμμα 4-19:Συγκρίση συνολικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας θερινής-χειμερινής περιόδου για την πρώτη πειραματική διαδικασία.....	72
Διάγραμμα 4-20:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της DCF στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	75
Διάγραμμα 4-21: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της IBF στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία).....	76

Διάγραμμα 4-22:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NPX στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	78
Διάγραμμα 4-23:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της KFN στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	79
Διάγραμμα 4-24: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της TCS στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	81
Διάγραμμα 4-25:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της BPA στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	82
Διάγραμμα 4-26:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	83
Διάγραμμα 4-27:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP ₁ EO στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	85
Διάγραμμα 4-28:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP ₂ EO στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)	86
Διάγραμμα 4-29:Εξέλιξη της συγκέντρωσης της KFN και των παραπροϊόντων της (αρχική συγκέντρωση KFN 4mg/l, pH 7.03 διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH ₃ COONH ₄), ηλιακή ακτινοβολία).....	89
Διάγραμμα 4-30:Εξέλιξη της συγκέντρωσης της DCF και των παραπροϊόντων της (αρχική συγκέντρωση DCF 4mg/l, pH 7.03 διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH ₃ COONH ₄), ηλιακή ακτινοβολία).....	91

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη διερεύνηση της επίδρασης της φωτοδιάσπασης στην διάσπαση των φαρμακευτικών ενώσεων diclofenac(DCF), ibuprofen(IBF), naproxen(NPX), ketoprofen(KFN) και των ενδοκρινικών διαταρακτών triclosan(TCS), bisphenol A(BPA), nonylphenol(NP), nonylphenol monoethoxylate(NP₁EO) και nonylphenol diethoxylate(NP₂EO) 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 εξόδους από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, στην ιλύ καθώς και 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 πρωτοκόλλα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας.

Αρχικά 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 ελέγχου της υδρόλυσης σε τρεις διαφορετικές τιμές pH (6, 7 και 8) στις υπό εξέταση ουσίες. Σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα αποτελέσματα σε ακτινοβολούμενα δείγματα από πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε από τον μεταπτυχιακό φοιτητή Ευταξία Αλέξανδρο εξήχθησαν οι χρόνοι ημιζωής και οι ρυθμοί φωτοαποδόμησης.

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

Λέξεις κλειδιά: φωτοδιάσπαση, pH, παραπροϊόντα, ηλιακή ακτινοβολία, Diclofenac (DCF), Ibuprofen (IBF), Ketoprofen (KTP), Naproxen (NPX), Triclosan(TCS), Bisphenol A(BPA), Nonylphenol (NP), Nonylphenol Monoethoxylate(NP1EO), Nonylphenol Diethoxylate(NP2EO)

Abstract

The purpose of this thesis is to investigate the effects of photodegradation during decomposition of pharmaceutical compounds such as diclofenac (DCF), ibuprofen (IBF), naproxen (NPX), ketoprofen (KFN) and of endocrine disruptors such as triclosan (TCS), bisphenol A (BPA), nonylphenol (NP), nonylphenol monoethoxylate (NP₁EO) and nonylphenol diethoxylate (NP₂EO) through the implementation of sunlight on ultra-pure water. These experiments were performed at the Sanitary Engineering Laboratory of The National Technical University of Athens. An in-depth description of the studied substances is being made but also a bibliographical review of their concentrations to their way outs from sewage treatment plants, in sludge and in surface and ground waters as well. There is also reference to bibliographical data that resulted from other studies. What follows is a description of modes of function concerning devices, measuring instruments and of the experimental protocols which were used for the composition of this thesis.

To begin with, what was studied was the implementation of solar radiation on ultra-pure water which had been previously vaccinated with the tested substances. The experimental data during photodegradation resulted to the rates of photolysis and half-life for the tested substances. Moreover, controlling experiments of hydrolysis were conducted at 3 different pH scales (6, 7 and 8) on the tested substances. In combination with the respective results on radiated samples that postgraduate student Eutaxias Alexandros had collected during his experimental procedure, half-lives and rates of photodegradation were derived. The thesis ends with the synopsis of the most important conclusions that evoked from the analysis of the experimental results.

Keywords: photodegradation, pH, photoproducts, solar radiation, Diclofenac (DCF), Ibuprofen (IBF), Ketoprofen (KTP), Naproxen (NPX), Triclosan(TCS), Bisphenol A(BPA), Nonylphenol (NP), Nonylphenol Monoethoxylate (NP1EO), Nonylphenol Diethoxylate (NP2EO)

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο της εργασίας

1.2 Διάρθρωση της εργασίας

1. Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης τη διερεύνηση της επίδρασης της φωτοδιάσπασης στην διάσπαση φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών στο υδάτινο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα για 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 ανίχνευση της δημιουργίας παραπροϊόντων κατά την έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία

1.2 Διάρθρωση της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται συνολικά από επτά κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την εισαγωγή, το αντικείμενο και τη 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 και η τοξικότητά τους. Επίσης δίνονται βιβλιογραφικά δεδομένα για τις συγκεντρώσεις τους σε εξόδους εγκαταστάσεων επεξεργασίας, στην ιλύ, σε επιφανειακά και υπόγεια νερά. Τέλος, αναφέρονται βιβλιογραφικά δεδομένα για την φωτοδιάσπαση των ουσιών μέσω ηλιακής ακτινοβολίας, μέθοδος που εφαρμόστηκε 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 ενώ παράλληλα συγκρίνονται και με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Στο πέμπτο κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Στο έκτο κεφάλαιο περιλαμβάνει το σύνολο των βιβλιογραφικών αναφορών που χρησιμοποιήθηκαν για την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τέλος, το έβδομο και τελευταίο κεφάλαιο περιλαμβάνει ένα σύνολο φωτογραφιών που λήφθηκαν από την γράφουσα κατά το διάστημα πραγματοποίησης των πειραματικών διαδικασιών στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας.

Κεφάλαιο 2^ο

Θεωρητικό υπόβαθρο

- 2.1 Εισαγωγή
- 2.2 Φωτοδιάσπαση
- 2.3 Φαρμακευτικές ουσίες
- 2.4 Ενδοκρινικοί διαταράκτες

2. Θεωρητικό υπόβαθρο

2.1 Εισαγωγή

Ενεργά κατάλοιπα φαρμακευτικών ουσιών έχουν ανιχνευτεί σε επιφανειακούς και υπόγειους υδροφορείς την τελευταία εικοσαετία, αυξάνοντας έτσι την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα της προέλευσης των ουσιών αυτών καθώς και στην ανεύρεση τρόπων απομείωσής τους. Οι ουσίες αυτές στη διεθνή βιβλιογραφία έγιναν γνωστές με την ονομασία «pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)» και εμφανίζονται άλλοτε σε τοξικά επικίνδυνες συγκεντρώσεις για τους υδάτινους αποδέκτες και άλλοτε όχι (Jiskra, 2008) (Yan, et al., 2014) (Yu, et al., 2013).

Οι φαρμακευτικές ουσίες και οι ενδοκρινικοί διαταράκτες έχουν σχεδιαστεί για την θεραπεία των ανθρώπων και την χρήση αυτών ως συστατικά προϊόντων προσωπικής υγιεινής. Οργανικό κλάσμα των ουσιών αυτών, ωστόσο δεν μεταβολίζεται και φτάνει διαμέσου των ανθρωπίνων απεκκριμάτων (ούρα, κόπρανα), διαπερνώντας τα στάδια βιολογικής επεξεργασίας στον εκάστοτε υδάτινο αποδέκτη (Jiskra, 2008). Στην παρούσα διπλωματική εργασία πρόκειται να μελετηθούν εννέα συνολικά ουσίες, τέσσερις φαρμακευτικές και πέντε ενδοκρινικοί διαταράκτες και στα κεφάλαια που ακολουθούν δίνεται εκτενής περιγραφή της κάθε ουσίας καθώς και αποτελέσματα μελετών που έχουν γίνει σε παγκόσμιο επίπεδο σχετικά με την παρουσία των ουσιών στο οικοσύστημα καθώς και της οικοτοξικότητας που παρουσιάζουν.

Πίνακας 2-1:Κατηγοριοποίηση των υπό εξέταση ουσιών

Φαρμακευτικές ουσίες	Ενδοκρινικοί διαταράκτες
Diclofenac(DCF)	Triclosan(TCS)
Ibuprofen(IBF)	Bisphenol A(BPA)
Ketoprofen(KTP)	Nonylphenol (NP)
Naproxen(NPX)	Nonylphenol Monoethoxylate(NP ₁ EO)
	Nonylphenol Diethoxylate(NP ₂ EO)

2.2 Φωτοδιάσπαση

Η φωτοδιάσπαση είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης ποικίλων ουσιών από το υδατικό περιβάλλον. Η παρουσία αρωματικών δακτυλίων συζευγμένων με άτομα και μοριακές ενώσεις διευκολύνει την άμεση απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας (Boreen et al., 2003). Το κατά πόσο είναι φωτοδιασπάσιμη μια ένωση εξαρτάται από το φάσμα απορρόφησής της και αν αυτό συμπίπτει με το εύρος του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας ή με κάποιο άλλο είδος μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η φωτοδιάσπαση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες την άμεση και την έμμεση (Challis et al., 2014).

2.2.1 Άμεση φωτοδιάσπαση

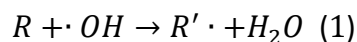
Η άμεση φωτοδιάσπαση (φωτόλυση) εξαρτάται από δύο παράγοντες, τον ρυθμό απορρόφησης του φωτός, ο οποίος είναι άμεσα συνυφασμένος με την φύση της χημικής ουσίας, την ένταση, το εύρος της ακτινοβολίας και την κβαντική απόδοση (quantum yield), έναν δείκτη που δείχνει κατά πόσο αποτελεσματικά αντιδρά μια ένωση στην απορρόφηση ενός φωτονίου (Zerr, 1978). Για την πραγματοποίηση της άμεσης φωτολύσεως χρησιμοποιούνται προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας (π.χ. xenon lamp), μονοχρωματική ακτινοβολία (π.χ. mercury lamp), πολυχρωματική (π.χ. mercury lamp με εύρος από 290-400nm) και το ίδιο το ηλιακό φως (290-800nm στην επιφάνεια της Γης) (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1999).

2.2.2 Έμμεση φωτοδιάσπαση

Ο μηχανισμός της έμμεσης φωτοδιάσπασης παίζει κυρίαρχο ρόλο στην φωτόλυση ουσιών οι οποίες απορροφούν φως σε μήκος κύματος $\lambda > 290\text{nm}$ (π.χ. ιβουπροφαίνη). Η έμμεση φωτοδιάσπαση είναι ένας αρκετά περίπλοκος μηχανισμός καθώς η ουσία διασπάται αλληλεπιδρώντας με μεταβατικά προϊόντα (υδροξύλια και άλλα). Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σχετίζοντας ουσίες όπως οργανικά (DOM), διαλυμένα νιτρικά, ανθρακικά καθώς και ιόντα μετάλλων.

2.2.2.1 Χρήση καταλυτών

Η επιτάχυνση της απομάκρυνσης παρουσία καταλύτη με την χρήση φωτός ονομάζεται φωτοκατάλυση. Στην φωτοκαταλυόμενη αντίδραση το φως απορροφάται από ένα προσροφημένο υπόστρωμα. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από την ικανότητα του καταλύτη να δημιουργήσει ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής, τα οποία παράγουν ελεύθερες ρίζες (π.χ. ρίζες υδροξυλίου: $\bullet\text{OH}$) που μπορούν να υποβληθούν σε δευτερεύουσες αντιδράσεις (Linsebigler et al., 1995). Έχει αποδειχθεί ότι οι ρίζες υδροξυλίου και οξυγόνου είναι τα πρωτεύοντα προϊόντα στην φωτοκαταλυτική αντίδραση. Οι παραπάνω ρίζες αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις με τις παρακάτω αντιδράσεις (Haque et al., 2012).



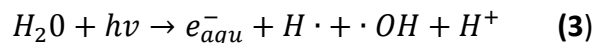
2.2.2.2 Σημασία φωτοευαισθητοποιητών

Στην έμμεση φωτοδιάσπαση εντάσσονται τα συστατικά εκείνα του διαλύματος τα οποία με κάποιο μηχανισμό επιταχύνουν το ρυθμό αποδόμησης και κατ' επέκταση μειώνουν το χρόνο ημιζωής της ουσίας που επιθυμείται να διασπαστεί. Τα συστατικά του διαλύματος που ενισχύουν τον φωτοαπόδομηση είναι διαλυτή οργανική ύλη, ενώσεις νιτρικών, ανθρακικών και μετάλλων. Οι ουσίες αυτές, οι οποίες είναι παρούσες κυρίως στο φυσικό νερό, έπειτα από έκθεση σε ακτινοβολία δημιουργούν ισχυρά οξειδωτικά είδη όπως ιόντα

υδροξυλίου (OH^{-1}), άτομα οξυγόνου O_2 , ελεύθερες ρίζες ανθρακικών (CO_3^{-3}), DOM, κατιόντα υδρογόνου και άλλα. Το είδος των ιόντων, συναρτήσκει της συγκέντρωσής τους, καθώς και η φύση της ουσίας καθορίζουν τον ρυθμό απομάκρυνσής της από το διάλυμα (Challis et al., 2014).

2.2.3 Ρόλος pH στην φωτοαποδόμηση

Πολλές φαρμακευτικές ουσίες έχουν τιμές pKa οι οποίες σχετίζονται με το pH του διαλύματος. Για pKa μεταξύ των τιμών pH 4 -9 παρατηρείται στο διάλυμα παρουσία τόσο πρωτονιομένων όσο και αποπρωτονιομένων μορίων της ουσίας, που επιθυμείτε να αποδομηθεί. Η αλλαγή αυτή του φορτίου της ουσίας αλλάζει τις περισσότερες φορές το φάσμα απορρόφησης και κατ' επέκταση την κβαντική απόδοση της ουσίας (Challis et al., 2014). Η κβαντική απόδοση (quantum yield) η οποία έχει καθοριστεί σε διάλυμα με τιμή pH πολύ κοντά στην τιμή pKa είναι πολύ ευαίσθητη σε οποιαδήποτε αλλαγή του pH. Το κατά πόσο η τιμή του pH επηρεάζει τον ρυθμό αποδόμησης μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι επηρεάζει την δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου. Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, τα μόρια του νερού δημιουργούν ρίζες OH^{\cdot} , ελευθέρα ηλεκτρόνια (e^-_{aqu}) και κατιόντα υδρογόνου (H^+) κάτω από UV ακτινοβολία:



Σε όξινα διαλύματα η δημιουργία των ριζών υδροξυλίου γίνεται όπως περιγράφει η παραπάνω εξίσωση (3). Επιπλέον η παρουσία κατιόντων υδρογόνου απομακρύνει τις ρίζες υδροξυλίου μειώνοντας έτσι τον ρυθμό αποδόμησης. Επίσης το pH επηρεάζει τον ιοντισμό των αντιδρώντων στοιχείων και των προϊόντων τους (Zhang & Li, 2014)

Το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη εξαρτάται από την φύση και την τιμή του pzc του (point of zero charge). Σε τιμές pH κάτω από την τιμή pzc το όξινο υδατικό διάλυμα δίνει περισσότερα πρωτόνια απ' ότι υδροξύλια και έτσι η επιφάνεια απορρόφησης φορτίζεται θετικά, σε τιμές πάνω από την τιμή pzc η επιφάνεια απορρόφησης φορτίζεται αρνητικά (Choina et al., 2013).

2.2.4 Εποχική διακύμανση ακτινοβολίας

Η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στην επιφάνεια της Γής αφού διαπερνά τα διάφορα στρώματα της ατμόσφαιρας με το μήκος κύματός της να μειώνεται στα 300nm, έτσι το φάσμα του ηλιακού φωτός αποτελείται από UV-A, UV-B και ορατό φως (Kawabata et al., 2013). Κατά την διάρκεια της μέρας παρατηρείται διαφοροποίηση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας, μέρα-νύχτα η οποία επηρεάζεται και από τις καιρικές συνθήκες (αίθριος, νεφελώδης ουρανός). Μεγαλύτερη ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας προκαλεί μεγαλύτερο ρυθμό αποδόμησης και άρα μικρότερο χρόνο ημιζωής (Challis et al., 2014), (Li et al., 2013). Διακύμανση στην ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας παρατηρείται ανάλογα με την εποχή, το γεωγραφικό πλάτος και μήκος του σημείου που πραγματοποιείται η πειραματική

διαδικασία. Η μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μπορεί να γίνει με σφαιρικό UV ραδιόμετρο (Klamerth et al., 2010) ή με χημικό ακτινόμετρο (Jacobs et al., 2011).

2.3 Φαρμακευτικές ουσίες

2.3.1 Δικλοφαινάκη - Diclofenac (DCF)

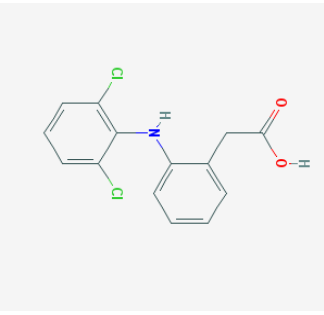
2.3.1.1 Η ουσία

Η δικλοφαινάκη (2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]benzeneacetic acid) είναι ένα μη-στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο το οποίο χρησιμοποιείται ως αναλγητικό, αντιαρθρικό και αντιρρευματικό. Πρόκειται για ένα ευρέως διαδεδομένο φάρμακο ως προς τη χρήση του με την παραγωγή του να κυμαίνεται σε εκατοντάδες τόνους ετησίως (4t /year στην Ελβετία σύμφωνα με τα δεδομένα του 2001/2002 Institut für Haushaltsanalysen (IHA)-IMS, 250t/year στη Γερμανία) (Jiskra, 2008). Μεταβολίζεται άμεσα μετά από χρήση εκ του στόματος, ωστόσο η αφομοίωση του είναι χαμηλότερη ύστερα από δερματική χρήση (Buser et Muller,1998).

2.3.1.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-2) παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της δικλοφαινάκης(DCF).

Πίνακας 2-2: Φυσικοχημικές ιδιότητες DCF

Δικλοφαινάκη-diclofenac (DCF)	
Χημική Δομή	
Είδος	Φαρμακευτική ουσία
Χρήση	Μη στεροειδή ,αντιφλεγμονώδη
Μοριακό	318.13
Σημείο	412°C στα 760mm Hg
Σημείο τήξης	156-158°C
Τάση ατμών	6,14 10 ⁻⁸ mm Hg στους 25°C
Διαλυτότητα στο νερό	2.37mg/L στους 20°C
Πυκνότητα	1.431gr/cm ³
LogK _{ow}	3.91

LogK _{oc}	2.39
Δικλοφαινάκη-diclofenac (DCF)	
pKa	4.15
Σταθερά	2.69×10 ⁻¹¹ atm·m ³ /mole στους 25°C

(Zhang et al., 2011), (Nam et al., 2014) (Neely and Blau, 1985), (Wijekoon et al., 2013)

2.3.1.3 Τοξικότητα Diclofenac

Η οικολογική επικινδυνότητα της DCF καθορίζεται από τον δείκτη $RQ = MEC/PNEC$, όπου MEC είναι η μετρήσιμη περιβαλλοντικά συγκέντρωση και PNEC η προβλεπόμενη συγκέντρωση η οποία δεν επηρεάζει το περιβάλλον, όπως ο δείκτης αυτός καθορίστηκε από την Ευρωπαϊκή οδηγία. Για $RQ < 0,1$ δεν υφίσταται κίνδυνος, για $0,1 \leq RQ < 1$ υπάρχει μέτρια επικινδυνότητα, ενώ για $RQ > 1$ υψηλή επικινδυνότητα. Σύμφωνα με μελέτες των Martín et al. (2012) στην Ισπανία, ο δείκτης της DCF προέκυψε ίσος με 0,2 ωστόσο η μειωμένη αυτή τιμή δικαιολογείται από την διάλυση των ουσιών στον υδάτινο αποδέκτη.

Με βάση μελέτες που πραγματοποίησαν οι Yan et al. (2014) σε πανεπιστήμια της Κίνας δεν αναδείχθηκε η τοξικότητα της DCF σε άλγη, ασπόνδυλα και ψάρια. Ωστόσο η κατάταξη με σειρά ευαισθησίας στην τοξικότητα της ουσίας είναι *πράσινες άλγες* >> *daphnia* > *ψάρια*. Επίσης σε εργασία του ο Li M.H., (2013) ανέδειξε την τοξικότητά της DCF στα ασπόνδυλα *dugesia japonica*, τα οποία εκτέθηκαν σε τοξικολογικά τεστ σε νερά ποιότητας ISO. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την τοξικότητα της DCF, θνησιμότητα LC₅₀ παρατηρήθηκε σε 48ώρη έκθεση και σε συγκέντρωση 5mg/l.

Σύμφωνα με μελέτη της Jiskra(2008), για συγκεντρώσεις της ουσίας μεγαλύτερες από 10ng/l, σε επιφανειακά ύδατα, υπάρχει κίνδυνος τοξικότητας. Στην ίδια μελέτη εκτιμήθηκε η φυτοτοξικότητα της DCF σε διάλυμα με συγκέντρωση 50mg/l στο μονοκύτταρο οργανισμό *scenedesmus vacuolatus*, έπειτα από έκθεση του διαλύματος σε ηλιακή ακτινοβολία. Η HPLC (υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης) έδειξε ότι η τοξικότητα αυξήθηκε κατά έξι φορές μετά το πέρας των πρώτων 53 ωρών, εξαιτίας της παρουσίας του παραπροϊόντος με την ονομασία M-5.58, ωστόσο παραμένει ασαφές αν υφίστανται οι συγκεντρώσεις αυτές στο περιβάλλον.

2.3.1.4 Συγκεντρώσεις Diclofenac σε εξόδους ΕΕΛ

Οι Yu et al. (2013) πραγματοποίησαν μετρήσεις σε δείγματα από 5 ΕΕΛ στις ΗΠΑ. Διαπιστώθηκε διακύμανση των συγκεντρώσεων της DCF ανάλογα με την περίοδο του έτους, υψηλότερες συγκεντρώσεις το χειμώνα και χαμηλότερες το καλοκαίρι. Η διακύμανση αυτή δικαιολογείται από την χρήση της ουσίας ως αντιφλεγμονώδες. Έτσι η DCF παρουσιάζεται σε εξόδους εγκαταστάσεων λυμάτων σε συγκεντρώσεις της τάξης άλλοτε των ng/l και άλλοτε των μg/l. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν συγκεντρώσεις των 0.277 μg/l κατά την είσοδο των λυμάτων στις εγκαταστάσεις και των 12 ng/l κατά την έξοδο, κατά μέσο όρο και για τις δύο εποχές. Υπήρξε δηλαδή ένα ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 96%.

Η DCF σε δείγματα από 4 ΕΕΛ στη Σεβίλλη της Ισπανίας είχε μόνο ποσοστό απομάκρυνσης 14%, ποσοστό που δικαιολογείται από τον συνδυασμό της αποδόμησής της στα λύματα ταυτόχρονα με την ελευθέρωση των επιπλέον μορίων DCF από άλλα σωματίδια των λυμάτων (Martín et al., 2012). Οι Yan et al. (2014) πραγματοποίησαν μετρήσεις στις 4 ΕΕΛ που απορρέουν στη λεκάνη του φράγματος των τριών φαραγγιών στη Κίνα (The Three Gorges Reservoir Area). Στην είσοδο των εγκαταστάσεων η συχνότητα ανίχνευσης άγγιξε το 100%, ενώ κατά την έξοδο μειώθηκε στα 79%. Εν αντιθέσει στην Ευρώπη οι συγκεντρώσεις διαφοροποιούνται, χαρακτηριστικές αναμενόμενες συγκεντρώσεις είναι της τάξης μεγέθους των 0,1-5μg/l. Στοιχεία από εξόδους τριών ΕΕΛ στην Ελβετία δείχνουν συγκεντρώσεις των 0,31-0,93μg/l, ενώ στοιχεία από εξόδους εγκαταστάσεων στις Γαλλία, Ιταλία και Ελλάδα έδειξαν συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,25-5,45μg/l (Jiskra, 2008). Σύμφωνα με τα αποδεκτά όρια συγκεντρώσεις για εξόδους ΕΕΛ το εύρος των τιμών είναι της τάξης μεγέθους των 0,2 με 5,6 ng/l, όρια τα οποία δεν ξεπερνιούνται για την DCF σε εγκαταστάσεις τόσο στην Κίνα, όσο και στην Ισπανία (Yan et al., 2014), (Martín et al., 2012).

2.3.1.5 Συγκεντρώσεις Diclofenac στην ιλύ

Οι φαρμακευτικές ουσίες με υψηλό log Kow και χαμηλό pKa αποδομούνται στα λύματα της εγκατάστασης και δεν ανιχνεύονται στην ιλύ (Martín et al., 2012). Δείγματα χωνεμένης ιλύος που λήφθηκαν από εγκαταστάσεις επεξεργασίας στην Ισπανία έδειξαν συγκεντρώσεις αμελητέες, με δείκτη επικινδυνότητας περίπου ίσο με το μηδέν (Martín et al., 2012). Σε αντίστοιχη μελέτη από δείγματα 5 ΕΕΛ στις ΗΠΑ οι συγκεντρώσεις της DCF στη ιλύ βρέθηκαν <50ng/g, κατά μέσο όρο, και για τις δύο εποχές του χρόνου (χειμώνας, καλοκαίρι) (Yu et al., 2013). Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Yan et al. (2014).

2.3.1.6 Συγκεντρώσεις Diclofenac σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Οι Azzouz & Ballesteros (2013) ανέλυσαν δείγματα από είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού η οποία τροφοδοτείται από ποτάμι της Νοτιανατολικής Ισπανίας, σε τρεις διαφορετικές περιόδους του έτους. Κατά την θερινή περίοδο η συγκέντρωση κυμάνθηκε στα 58ng/l κατά μέσο όρο, ενώ το φθινόπωρο και το χειμώνα στα 150 ng/l και 259ng/l αντίστοιχα. Κατά τους χειμερινούς μήνες δηλαδή, η συγκέντρωση είναι περίπου 2 φορές μεγαλύτερη από το φθινόπωρο και 4 φορές από το καλοκαίρι. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα ότι η DCF βιοαποδομείται ευκολότερα στα θερμότερα νερά του καλοκαιριού και του φθινοπώρου και ταυτόχρονα εξαιτίας της χαμηλότερης κατανάλωσής της.

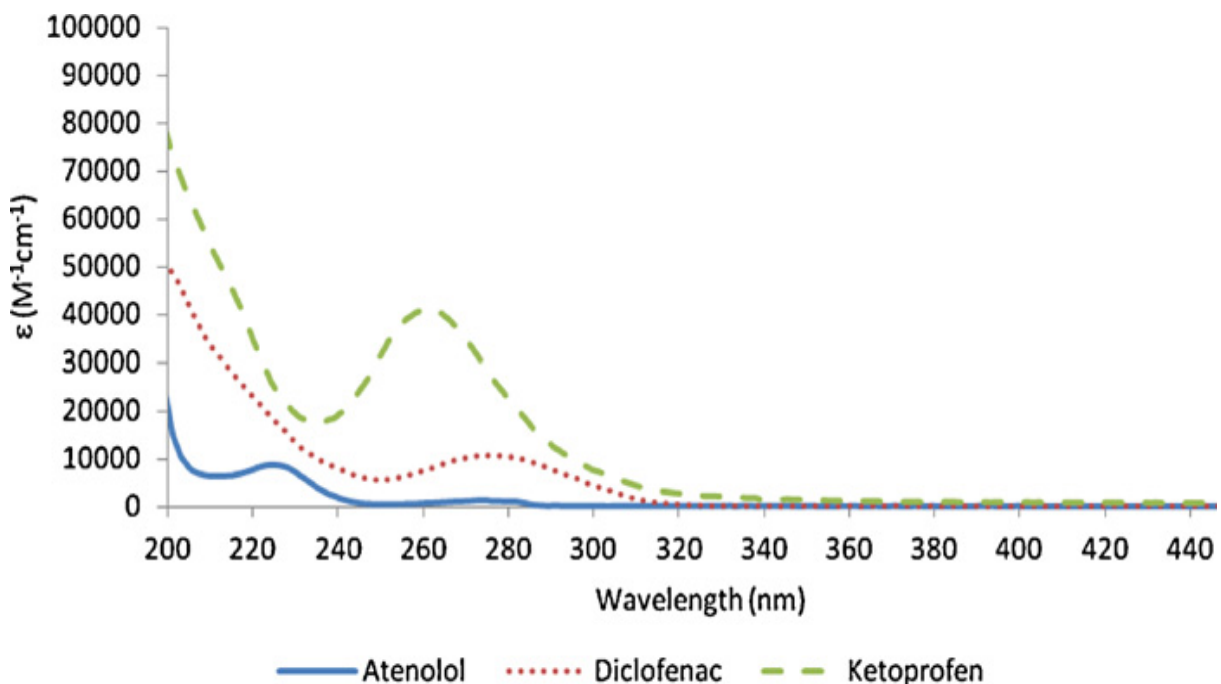
Οι Nam et al. (2014) σε είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού που τροφοδοτείται από τον ποταμό Han στην Σεούλ της Κορέας, παρατήρησαν συγκέντρωση της DCF για την περίοδο του χειμώνα στα 5-10ng/l και περίπου στα 88±108.4ng/l για την περίοδο του καλοκαιριού. Η διαφορά αυτή στην τιμή των συγκεντρώσεων μπορεί να δικαιολογηθεί από την εκτεταμένη περίοδο ξηρασίας την εποχή των μετρήσεων.

Η τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων στα ποτάμια της Μεσογείου, όπως το Llobregat στην περιοχή της Καταλονίας, παρουσιάζει εποχική διακύμανση η οποία εν μέρει μπορεί να

εξηγηθεί από τα υδρολογικά φαινόμενα του κλίματος, με τα έντονα πλημμυρικά επεισόδια, αλλά και από την έντονη ηλιακή ακτινοβολία, υψηλή θερμοκρασία. Τον παραπάνω ισχυρισμό επιβεβαιώνουν και οι μετρήσεις των Osorio et al. (2012). Η παρουσία της DCF στον ποταμό Llobregat παρουσιάζει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.4-785.9 ng/l για μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από Οκτώβριο μέχρι και Ιούλιο. Στη Γερμανία οι συγκεντρώσεις της DCF στον ποταμό Main σε διαφορετικές χιλιομετρικές αποστάσεις από τον ποταμό Ρήνο κυμάνθηκαν από 0.02-0.14 μg/l (Ternes, 1998).

2.3.1.7 Φωτοδιάσπαση Diclofenac

Το φάσμα απορρόφησης της DCF φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-1) που ακολουθεί με μεγίστη τιμή αυτή των 273nm (Packer et al., 2003).



Εικόνα 2-1:Φάσμα απορρόφησης των DCF,KFN Προέλευση: Salgado et al.(2013),μετά από προσαρμογή

Οι Zhang et al.,(2011) πραγματοποίησαν πείραμα φωτοαποδόμησης με τη χρήση προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (350W Xenon lamp). Η επιρροή της ηλιακής ακτινοβολίας στην αποδόμηση της DCF έγινε αντιληπτή, καθώς δεν υπήρξε σχεδόν καμία αποδόμηση απουσία φωτός. Εν αντιθέσει παρουσία φωτός περίπου το 90% της DCF αποδομήθηκε σε 15 min. Τα ποσοστά απομάκρυνσης διαφέρουν ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος. Για συγκεντρώσεις των 0.015, 0.030, 0.045, 0.060mmol/l τα ποσοστά απομάκρυνσης προέκυψαν 95.81%, 95.25%, 92.93%, 88.54% αντίστοιχα. Ο ρυθμός αποδόμησης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης, διότι όταν η αρχική συγκέντρωση της DCF αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων φωτονίων δεν αλλάζει. Ο αριθμός των φωτονίων για κάθε μόριο του DCF μειώνεται, άρα και ο ρυθμός αποδόμησης μειώνεται.

Οι Salgado et al. (2013) βρήκαν ρυθμό απομάκρυνσης για την DCF τα $0.04s^{-1}$, σε διάλυμα αποσταγμένου νερού με μοναδικό συστατικό την DCF και στα $0.011 s^{-1}$ με την παρουσία και άλλων ενώσεων (KTP, Atenolol), ύστερα από έκθεση σε μέσης πίεσης UV ακτινοβολία με εύρος από 200-450nm. Τα παραπροϊόντα της φωτοαποδόμησης της DCF φαίνονται στην εικόνα (Εικόνα 2-2) και αναλυτικά στον πίνακα (Πίνακας 2-3) που ακολουθεί.

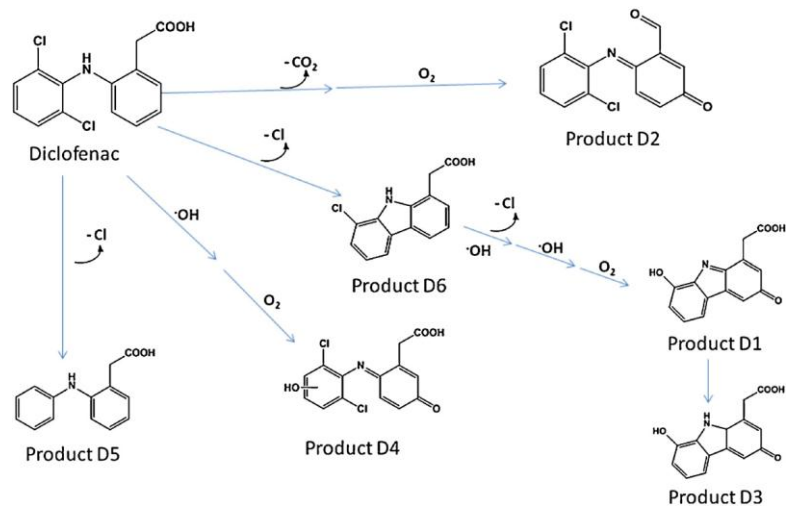
Πίνακας 2-3: Αναλυτικά παραπροϊόντα της DCF

Χημική ένωση	Μοριακός τύπος	t_r (min)
Diclofenac 2-[2-(2,6-dichlorophenyl amino)phenyl]acetic acid	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ (MW 296)	18.1
Product D1 2-(8-hydroxy-3-oxo- 3Hcarbazol- 1-yl)acetic acid	$C_{14}H_9NO_4$ (MW 255)	14.2
Product D2 (E)-6-[2,6- dichlorophenyl)-imino]- 3-oxocyclohexa-1,4- dienecarbaldehyde	$C_{13}H_7Cl_2NO_2$ (MW 279)	16.4
Product D3 2-(8-hydroxy- 3-oxo-9,9a-dihydro- 3Hcarbazol- 1-yl)acetic acid	$C_{14}H_{10}NO_4$ (MW 256)	7.8
Product D4 (E)-2-[3-(2,6-dichloro-?- hydroxyphenylimino)-6- oxocyclohexa-1,4- dienyl] acetic acid	$C_{14}H_9Cl_2NO_4$ (MW 325)	15.5
Product D5 2-[2- (phenylamino)phenyl) acetic acid	$C_{14}H_{13}NO_2$ (MW 227)	21.7
Product D6 2-(8-chloro- 9H-carbazol-1-yl)acetic acid	$C_{14}H_{10}ClNO_2$ (MW 260)	22.7

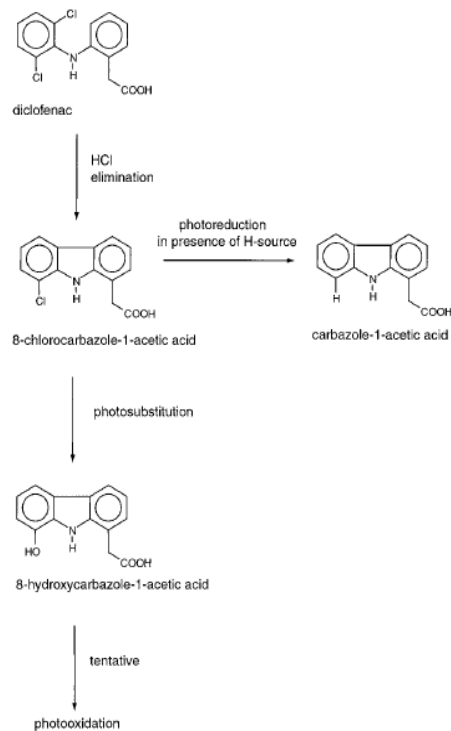
Προέλευση: Salgado et al. (2013), μετά από προσαρμογή

Οι Packer et al. (2003) για διάλυμα αποσταγμένου νερού με 1% ισοπροπανόλη (DOC=4700mg/l), συγκέντρωσης DCF στα 100 μM και pH 7, το οποίο εκτέθηκε σε φυσικό ηλιακό φως την περίοδο του καλοκαιριού (Minneapolis, ΗΠΑ, 45° γεωγραφικό πλάτος) έδωσε χρόνο ημιζωής τα 39min. Εξαιτίας του εύρους απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να δικαιολογηθεί η ταχύτατη φωτοαποδόμηση της DCF.

Κατά τους Roiger et al. (2001) τα παραπροϊόντα της φωτοδιάσπασης της DCF (συγκέντρωση 36mg/l, πλήρως μεσημεριανή ηλιοφάνεια σε χρόνους των 0,15 και 30 min, γεωγραφικό πλάτος 47°14'Β,8°40'Α) παρουσιάζονται στην εικόνα (Εικόνα 2-3) που ακολουθεί.



Εικόνα 2-2:MP/UV παραπροϊόντα της DCF.Προέλευση:Salgado et al. (2013),μετά από προσαρμογή



Εικόνα 2-3: Παραπροϊόντα της DCF κατά την φωτοδιάσπασή της Πηγή: Roiger et al.(2001)

2.3.1.8 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

Η DCF είναι αρκετά διαλυτή στο νερό σε ουδέτερο-αλκαλικό περιβάλλον, αλλά παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα σε τιμές pH χαμηλότερες από την τιμή του pKa του. Οι Eroid et al. (2012) μελέτησαν το κατά πόσο επηρεάζεται ο βαθμός απομάκρυνσης της DCF από τις διαφορετικές τιμές pH του διαλύματος. Με αρχική συγκέντρωση 100mg/l και έπειτα από έκθεση σε UV ακτινοβολία παρατηρήθηκαν οι εξής παρακάτω διαφοροποιήσεις. Για τιμή pH 5 η DCF μειώνεται από την αρχή και έπειτα διέπεται από την συνεχή επαναδιάλυση της DCF. Μεγαλύτερη απομάκρυνση από 90% δεν επιτυγχάνεται μέχρι και τις 2h. Ωστόσο ακόμη και σε pH 3.5 η απομάκρυνση συνεχίζονταν. Παρόμοια ταχύτατη μείωση της DCF είχαμε και τιμές pH 7 και 9, με το ποσοστό απομάκρυνσης 90% να επιτυγχάνεται στα 115 και 80 min αντίστοιχα. Με το πέρας του χρόνου καθώς το pH πέφτει σε τιμές που πλησιάζουν την τιμή pKa τόσο ο ρυθμός αποδόμησης μειώνεται.

Οι Lester et al. (2012) παρατήρησαν ότι όσο αυξάνεται η τιμή του pH τόσο μειώνεται η απαιτούμενη δόση της ακτινοβολίας για να επιτευχθεί απομάκρυνση ποσοστού 90%.

2.3.2 Ιβουπροφαίνη-Ibuprofen (IBF)

2.3.2.1 Η ουσία

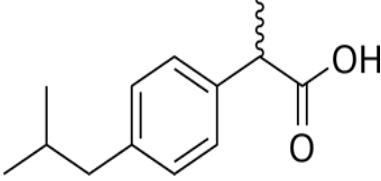
Η ιβουπροφαίνη είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο, παράγωγο του προπιονικού οξέος με τη χημική ονομασία α -Methyl-4-(2-methylpropyl)benzene-acetic acid. Έχει σημαντική αντιφλεγμονώδη, αναλγητική και αντιπυρετική δράση που οφείλεται κυρίως στην αναστολή της σύνθεσης των προσταγλανδινών που προκαλεί.

Χρησιμοποιείται σε παγκόσμιο επίπεδο ως αναλγητικό και αντιπυρετικό χωρίς την χρήση ιατρικής συνταγής, η παραγωγή και η κατανάλωση της ουσίας κυμαίνεται σε τόνους το χρόνο (Yan et al., 2014). Παρατηρείται ωστόσο φαινόμενο μειωμένης κατανάλωσης στις αναπτυσσόμενες χώρες του ανατολικού ημισφαιρίου συγκριτικά με τις αναπτυγμένες του δυτικού κόσμου, πιθανότατα λόγω της χρήσης παραδοσιακής ιατρικής για την αντιμετώπιση νοσημάτων (Yan et al., 2014) (Nakada et al., 2006)

2.3.2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-4) παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ιβουπροφαίνης (IBF).

Πίνακας 2-4:Φυσικοχημικές ιδιότητες IBF

Ιβουπροφαίνη-Ibuprofen(IBF)	
Χημική Δομή	
Μοριακός τύπος	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Είδος	Φαρμακευτική ουσία
Μοριακό βάρος	206.28
Σημείο Βρασμού	157°C στα 4mm Hg
Σημείο τήξης	75-77°C
Τάση ατμών	4.74 10 ⁻⁵ mm Hg στους 25°C
Διαλυτότητα στο νερό	21mg/L στους 25°C
Πυκνότητα	1.03gr/cm ³
LogK_{ow}	3.97
LogK_{oc}	4.2
pKa	4.91
Σταθερά Henry	5.54×10 ⁻¹⁰ atm·m ³ /mole στους 25°C

(htt8), (Wijekoon et al., 2013)

2.3.2.3 Τοξικότητα Ibuprofen

Η επικινδυνότητα της ιβουπροφαίνης αναδείχθηκε στην μελέτη των Martín et al. (2012), όπου ο δείκτης επικινδυνότητας προέκυψε RQ=3.2>1 για την έξοδο ΕΕΛ και RQ=4.4>1 για την χωνεμένη ιλύ, τρεις φορές μεγαλύτερο δηλαδή από τα αποδεκτά όρια που βάζει η ευρωπαϊκή οδηγία. Σε αντίστοιχες μελέτες των Yan et al. (2014) που μετρήθηκε ο συγκεκριμένος δείκτης δε αναφέρθηκε ως επικίνδυνη η ιβουπροφαίνη, RQ<1, ωστόσο η αριθμητική αυτή διαφορά μπορεί ίσως να εξηγηθεί στη διαλυτότητα της ουσίας. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξαν και οι Yu et al. (2013). Κατά τον έλεγχο της ουσίας ως προς την τοξικότητα στο ασπόνδυλο *Dugesia japonica* προέκυψαν μορφολογικές επιπλοκές, συσπείρωση και στροφή του σώματός του, αποκοπή μέρους του και έπειτα θάνατος σε διάλυμα με συγκέντρωση 50mg/l, έπειτα από 48 ώρες. Παρόμοια ευαισθησία παρουσιάζεται και σε νεογνά *Daphnia magna* (Li M.-H. , 2013).

2.3.2.4 Συγκεντρώσεις Ibuprofen σε εξόδους ΕΕΛ

Μελέτες που πραγματοποίησαν οι Nakada et al. (2006) σε ΕΕΛ στο Τόκυο έδειξαν συγκεντρώσεις της IBF, στην είσοδο της εγκατάστασης, στα 669±212ng/l, μια τάξη μεγέθους μικρότερες αντίστοιχων μετρήσεων στην Ευρώπη, πιθανότατα λόγω της χρήσης παραδοσιακής ιατρικής (0.78 g/ κάτοικο /χρόνο). Το ποσοστό απομάκρυνσης κυμάνθηκε στα 90%, κυρίως λόγω τις βιοαποδόμησης.

Δεδομένα από 5 ΕΕΛ στις ΗΠΑ έδειξαν συγκεντρώσεις στη είσοδο και στην έξοδο των ΕΕΛ στα 22.3μg/l, 55.8ng/l κατά μέσο όρο αντίστοιχα, δηλαδή ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 99%. Παρατηρήθηκε δε, εποχική διακύμανση λόγω της χρήσης της IBF ως αναλγητικό (Yu et al., 2013).

Δείγματα που ελήφθησαν από 4 ΕΕΛ στη Ισπανία δείχνουν διακύμανση των τιμών των συγκεντρώσεων κατά την είσοδο στις εγκαταστάσεις, από 12.9-50.6 μg/l και στην έξοδο από 1-8μg/l. Οι τιμές των συγκεντρώσεων θεωρούνται αρκετά υψηλές, δικαιολογούνται ωστόσο από την υψηλή κατανάλωση της ιβουπροφαίνης (276t/year). Το ποσοστό απομάκρυνσης βρέθηκε να είναι 87%, καθότι ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης θεωρείται η βιοαποδόμηση (χαμηλή τιμή pK_a , αρά παραμένουν κυρίως στην υγρή φάση) (Martín et al., 2012).

2.3.2.5 Συγκεντρώσεις Ibuprofen στην ιλύ

Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην ιλύ δεν έδειξαν αξιόλογες συγκεντρώσεις πάνω από τα όρια των LOQ (limit of quantifications, όριο ποσότητας) (Yan et al., 2014). Δεδομένα από 4 ΕΕΛ στην Ισπανία ποικίλουν ανάλογα με τον βαθμό επεξεργασίας της ιλύος(2206μg/l για την πρωτοβάθμια ιλύ, 1584μg/l για την δευτεροβάθμια ιλύ και 1170μg/l για την τριτοβάθμια ιλύ κατά μέσο όρο (Martín et al., 2012). Σε 5 ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ οι συγκεντρώσεις στην ιλύ κυμάνθηκαν από 37-216 ng/g (Yu et al., 2013).

2.3.2.6 Συγκεντρώσεις Ibuprofen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

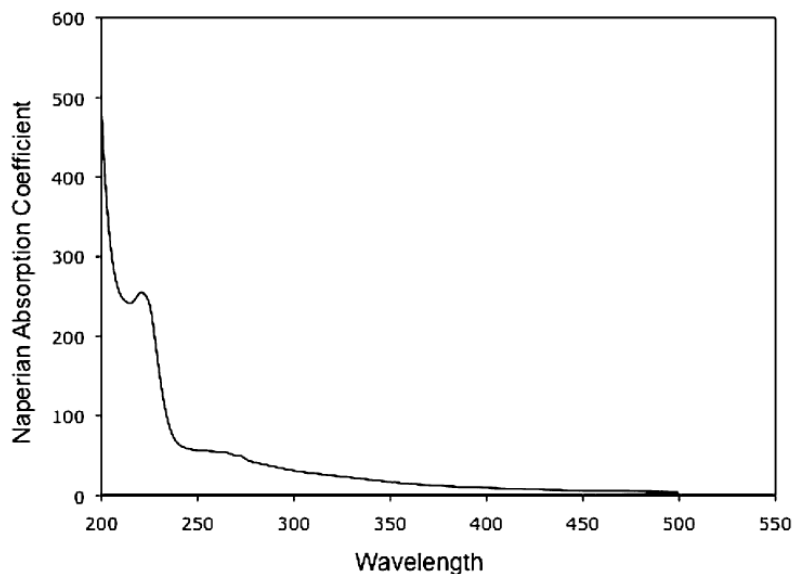
Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Nam et al. (2014) η παρουσία της ιβουπροφαίνης στα επιφανειακά νερά αυξομειώνεται ανάλογα με την περίοδο του χρόνου και την θερμοκρασία των υδάτων, (<7°C, μεγαλύτερη συγκέντρωση ουσιών). Σε δείγματα από την είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού που τροφοδοτείται από τον ποταμό Han της Σεούλ παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις την περίοδο του χειμώνα στα 17.2±21.6 ng/l, ενώ το καλοκαίρι στα 28.3±21.2 ng/l. Η διαφορά αυτή, δικαιολογείται εν μέρει, από την μακρά περίοδο ξηρασίας η οποία προηγήθηκε των δειγματοληψιών.

Σε μετρήσεις που πραγματοποίησε ο Ternes(1998) σε ποτάμια της Γερμανίας(ποταμός Main) βρήκε συγκεντρώσεις σε όρια μη ανιχνεύσιμα. Ωστόσο στον ποταμό Llobregat της Καταλονίας, αποδέκτης δύο ΕΕΛ, η IBF βρέθηκε σε συγκεντρώσεις από 2.7-868.0 ng/l. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορούν να δικαιολογηθούν από την ευρύτατη χρήση της ουσίας ως αναλγητικό, χωρίς την απαίτηση ιατρικής συνταγής (Osorio et al., 2012). Επίσης η εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων αιτιολογείται από τα ακραία πλημμυρικά φαινόμενα του μεσογειακού κλίματος και την επιρροή της θερμοκρασίας στους μηχανισμούς αποδόμησης των ουσιών (βιοαποδόμηση). Τις παραπάνω διαπιστώσεις επιβεβαιώνουν και με μετρήσεις τους οι Azzouz & Ballesteros (2013). Σε είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού που τροφοδοτείται από ποτάμι της Νοτιανατολικής Ισπανίας η IBF βρέθηκε στα 46(19-95)ng/l, 160(87-376)ng/l, 314(257-357)ng/l τον Ιούλιο, Οκτώβρη και Ιανουάριο αντίστοιχα (Azzouz & Ballesteros, 2013).

Στην Λουιζιάνα των ΗΠΑ οι Boyd et al., (2003) μέτρησαν τις συγκεντρώσεις της IBF. Στον ποταμό Μισισσιππή, στην λίμνη Pontchartrain και στον ποταμό Detroit του Καναδά οι συγκεντρώσεις ήταν σε μη ανιχνεύσιμες ποσότητες.

2.3.2.7 Φωτοδιάσπαση ιβουπροφαίνης

Το φυσικό φάσμα απορρόφησης της IBF διαλύματος συγκέντρωσης 10μM φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-4) που ακολουθεί. Κατά τους Packer et al. (2003) η IBF διασπάται σε μικρή ποσότητα σε απευθείας έκθεση σε Hg-vaapor lamp(450W) (5φορές δυνατότερη ένταση από το ηλιακό φως). Η φωτοσταθερότητά της εξηγείται από το μικρό εύρος απορρόφησης του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, η μέγιστη τιμή της οποίας βρίσκεται στα 223nm. Ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας για αρχική συγκέντρωση διαλύματος 75μM βρέθηκε να είναι $3.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, ρυθμός αρκετά μικρός, γεγονός που καθιστά την φωτοδιάσπαση ως δευτερεύοντα μηχανισμό, εξηγώντας έτσι και τις χαμηλές τιμές ανίχνευσής της στα επιφανειακά ύδατα.

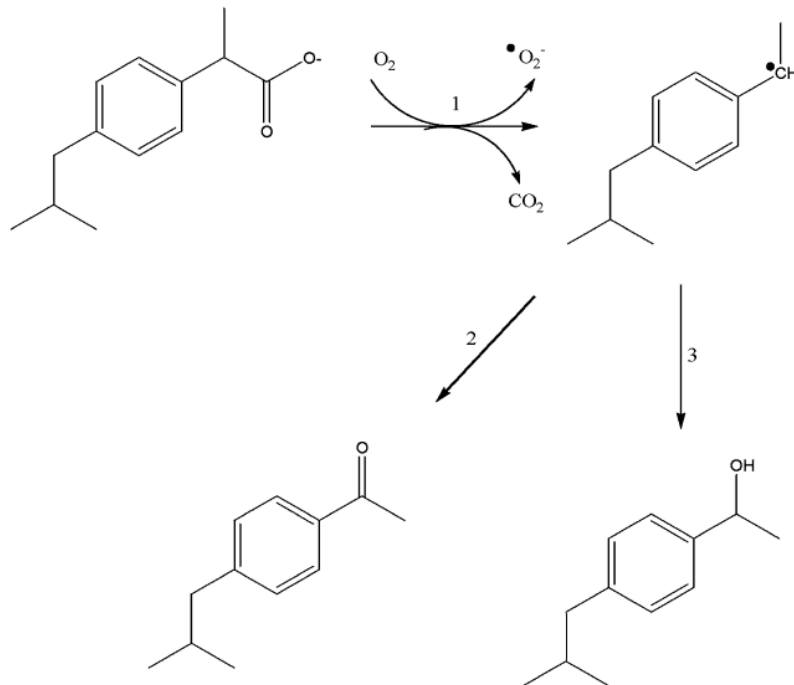


Εικόνα 2-4:UV-Ορατό φάσμα απορρόφησης διαλύματος συγκέντρωσης IBF 10μM Πηγή: Jacobs et al. (2011)

Οι Bayona et al. (2009) με τη χρήση Xenon lamp (300-800nm) για διάλυμα αποσταγμένου νερού συγκέντρωσης 10-40mg/l, pH 7 έβγαλαν ρυθμό απομάκρυνσης της τάξης των 0.17 h^{-1} και χρόνο ημιζωής στις 4.00h. Σε θαλασσινό νερό και κάτω από τις ίδιες συνθήκες ο ρυθμός μειώθηκε στα 0.014 h^{-1} ενώ ο χρόνος ημιζωής αυξήθηκε στις 4.81h. Για νερά από τους ποταμούς Ebre και Besos οι ρυθμοί απομάκρυνσης και ο χρόνος ημιζωής προέκυψαν στα 0.16 h^{-1} και 4.44h, αντίστοιχα. Χωρίς τη χρήση Xenon lamp, αλλά έπειτα από έκθεση σε ηλιακό φως νερού από τον ποταμό Besos, ο ρυθμός απομάκρυνσης προέκυψε 0.002 h^{-1} και ο χρόνος ημιζωής 324h.

Στη μελέτη των Jacobs et al. (2011) ο ρυθμός απομάκρυνσης βρέθηκε να είναι 0.0025 h^{-1} και ο χρόνος ημιζωής 200h, για διάλυμα συγκέντρωσης IBF 10μM, pH 7, έπειτα από έκθεση σε

προσομοιωτή ηλιακού φωτός (500W Xenon lamp, 25°C). Τα παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης της IBF είναι τα isobutylacetophenone, 1-(4-isobutylphenyl)ethanol και ένα παράγωγο της φαινόλης, ο μηχανισμός αποδόμησης φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-5) που ακολουθεί.



Εικόνα 2-5: Παραπροϊόντα κατά την φωτοδιάσπαση της IBF Πηγή: Jacobs et al. (2011)

2.3.2.8 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

Οι Xu et al. (2011) πραγματοποίησαν πείραμα άμεσης φωτόλυσης σε υδατικό διάλυμα IBF συγκέντρωσης 100μg/l, στους 29°C και έπειτα από έκθεση σε προσομοιωτή ηλιακού φωτός (Xe short-arc lamp (1500 W) 765Wm⁻²). Διαλέγοντας διαφορετικές τιμές pH οι ρυθμοί απομάκρυνσης δεν βρέθηκαν να είναι σε μετρήσιμα επίπεδα άλλα ούτε να επηρεάζονται από την αύξηση της τιμής του pH από 6 σε 7.5, 9, 11.

2.3.3 Ναπροξένη-Naproxen (NPX)

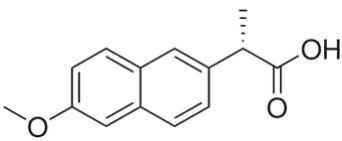
2.3.3.1 Η ουσία

Η ναπροξένη (naproxen) είναι ένα μη ναρκωτικό φάρμακο με σημαντική αντιφλεγμονώδη, αντιπυρετική δράση και με ευρεία χρήση για την θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας. Χρησιμοποιείται ωστόσο και στην κτηνιατρική (Arany et al., 2013). Στην Ουγγαρία είναι το πιο διαδεδομένο φάρμακο ως προς τη χρήση του, ενώ συνταγογραφούνται ετησίως 9t (Arany et al., 2013).

2.3.3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-5) παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ναπροξένης (NPX).

Πίνακας 2-5:Φυσικοχημικές ιδιότητες NPX

Ναπροξένη-Naproxen (NPX)	
Χημική Δομή	
Μοριακός τύπος	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
Είδος	Φαρμακευτική ουσία
Χρήση	Αναλγητικό
Μοριακό βάρος	230.26
Σημείο τήξης	155°C
Τάση ατμών	1.89 10 ⁻⁶ mm Hg στους 25°C
Διαλυτότητα στο νερό	15.9mg/L στους 25°C
Πυκνότητα	1.197gr/cm ³
LogK _{ow}	3.18
LogK _{oc}	2.5
pKa	4.15
Σταθερά Henry	6.08×10 ⁻¹² atm·m ³ /mole στους 25°C

(Wijekoon et al., 2013), (htt9)

2.3.3.3 Τοξικότητα Naproxen

Τα αποτελέσματα μετρήσεων των Martín et al. (2012) σε 4 ΕΕΛ στη Ισπανία ως προς την τοξικότητα της ουσίας, έδειξαν ως δείκτη επικινδυνότητας RQ=0,2 στις εξόδους των ΕΕΛ κατά μέσο όρο ενώ στη χωνεμένη ιλύ η τιμή του δείκτη ήταν αμελητέα. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε και η μελέτη των Yu et al. (2013), από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε 5 ΕΕΛ στη Καλιφόρνια των ΗΠΑ. Έρευνα του Li M.H. (2013) που πραγματοποίησε για τον έλεγχο της τοξικότητας της NPX στο ασπόνδυλο *Dugesia japonica* έδειξε θνησιμότητα LC₅₀ έπειτα από έκθεση σε διάλυμα <10mg/l για 48 ή 96 ώρες. Τοξικότητα της ουσίας αποδείχθηκε από τους Arany et al. (2013) και στο *vibrio fischeri* με EC₅₀=21.2μgL⁻¹.

Οι Kawabata et al. (2013) παρατήρησαν αύξηση της τοξικότητας της NPX σε βακτήρια φωταύγειας (*photobacterium phosphoreum*) πριν και μετά από έκθεση σε UVB ακτινοβολίας για 6h (πριν EC₅₀=13,31±1.01 mg/l, μετά EC₅₀=18,93±0.78). Τοξικολογικά τεστ που πραγματοποίησαν οι Martín et al. (2012) στο ασπόνδυλο *H. Attenuata* έδειξαν EC₅₀=2.62mg/l σε 96h.

2.3.3.4 Συγκεντρώσεις Naproxen σε εξόδους ΕΕΛ

Οι Nakada et al. (2006) παρατήρησαν ότι εξαιτίας της χαμηλής υδροφοβικότητας της ουσίας (logK_{ow}≤3) δεν επιτυγχάνεται μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης στις ΕΕΛ, <50%. Οι Yu et al. (2013) σε μετρήσεις που πραγματοποίησαν σε 5 ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ ανέδειξαν συγκεντρώσεις της NPX στην είσοδο των εγκαταστάσεων στα 35.7μg/l και στην

έξοδο στα 30.3ng/l κατά μέσο όσο. Μάλιστα ιδιαίτερα ψηλές συγκεντρώσεις 210μg/l παρατηρήθηκαν κατά την χειμερινή περίοδο, περίπου 3.5 φορές περισσότερο από αντίστοιχες της θερινής περιόδου, γεγονός που δικαιολογείται από την χρήση της ουσίας ως αναλγητικό και αντιπυρετικό. Αποτελέσματα από μελέτη των Martín et al. (2012) σε 4 ΕΕΛ στην Ισπανία δείχνουν τιμές συγκέντρωσης της ουσίας κατά την είσοδο στις εγκαταστάσεις, από 2.54-4.09μg/l και στην έξοδο 0.99-2.58μg/l, ποσοστό δηλαδή απομάκρυνσης περίπου 50%.

2.3.3.5 Συγκεντρώσεις Naproxen στην ιλύ

Οι Yu et al. (2013) σε επεξεργασμένη ιλύ από 5 ΕΕΛ στην Καλιφόρνια βρήκαν κατά μέσο όρο συγκεντρώσεις της τάξης των 19.1 ng/g, ενώ οι Martín et al. (2012) ανιχνεύσιμη ποσότητα της τάξεως των δεκάδων μg/kg βρήκαν μόνο σε πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασμένη ιλύ.

2.3.3.6 Συγκεντρώσεις Naproxen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Οι Boyd et al., (2003) σε επιφανειακά νερά στη Λουιζιάνα των ΗΠΑ ανίχνευσαν την παρουσία της NPX. Στον ποταμό Μισσισιππή και στη λίμνη Pontchartrain οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν 39ng/l και 107 ng/l αντίστοιχα. Στην είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού στην Λουιζιάνα, η οποία τροφοδοτείται από τον Μισσισιππή, η NPX βρέθηκε στα 65 ng/l και στον ποταμό Detroit του Οντάριο του Καναδά στα 63ng/l. Κατά την έξοδο των λυμάτων στον Μισσισιππή, από την ΕΕΛ η συγκέντρωση της NPX βρέθηκε να είναι από 81-106ng/l.

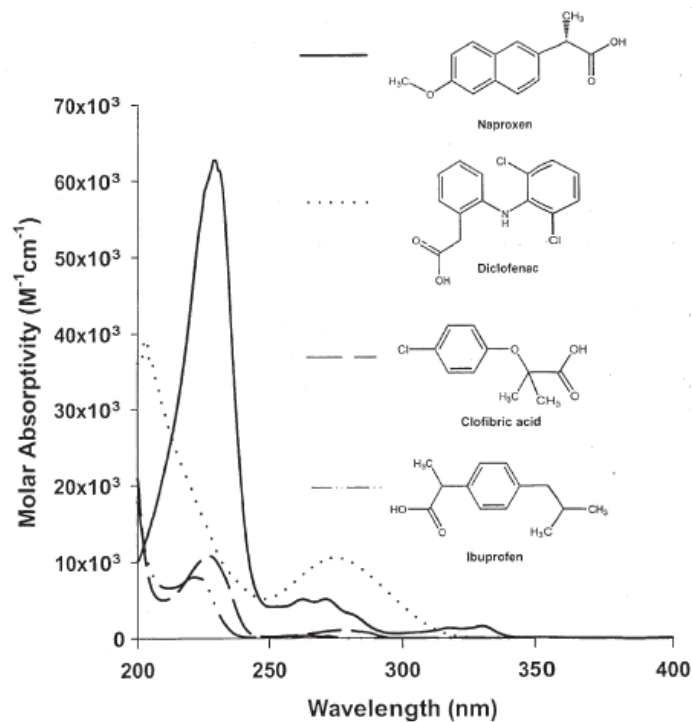
Οι Nam et al. (2014) στην είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού που τροφοδοτείται από τον ποταμό Han στην Σεούλ της Ν. Κορέας, παρατήρησαν συγκεντρώσεις της NPX στην είσοδο της εγκατάστασης στα 18.9±6 ng/l και στα 16.9±18.2 ng/l την χειμερινή και θερινή περίοδο αντίστοιχα. Οι Azzouz & Ballesteros (2013) ανέλυσαν δείγματα από είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού η οποία τροφοδοτείται από ποτάμι της Νοτιανατολικής Ισπανίας, σε τρεις διαφορετικές περιόδους του έτους. Το καλοκαίρι η συγκέντρωση της NPX κυμάνθηκε στα 21ng/l κατά μέσο όρο, ενώ το φθινόπωρο και το χειμώνα στα 49 ng/l και 164ng/l αντίστοιχα. Το χειμώνα δηλαδή η συγκέντρωση είναι περίπου 3 φορές μεγαλύτερη από το φθινόπωρο και 8 φορές από το καλοκαίρι. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η NPX βιοαποδομείται ευκολότερα στα θερμότερα νερά του καλοκαιριού και του φθινοπώρου, η ηλιακή ακτινοβολία είναι σε υψηλότερα επίπεδα και ταυτόχρονα κατά την θερινή περίοδο παρατηρείται χαμηλότερη κατανάλωση.

2.3.3.7 Φωτοδιάσπαση Naproxen

Το φάσμα απορρόφησης της NPX φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-6) που ακολουθεί. Η κυρίαρχη μέγιστη τιμή είναι τα 230nm, ωστόσο η NPX απορροφάται στις μέγιστες τιμές των 273 και 330nm. Η NPX απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία και σύμφωνα με έρευνες που πραγματοποίησαν οι Packer et al. (2003), ο χρόνος ημιζωής υδατικού διαλύματος φυσικού νερού (Mississippi river water) συγκέντρωσης 50μmolL⁻¹, pH=7 έπειτα από έκθεση σε ηλιακό

φως θερινής περιόδου, γεωγραφικού πλάτους 45° είναι 42 min. Σε γεωγραφικό πλάτος 30° σε ηλιακό φως καλοκαιρινών συνθηκών ο χρόνος ημιζωής προέκυψε 79 min και σε χειμερινές συνθήκες αυξήθηκε σε 3 h.

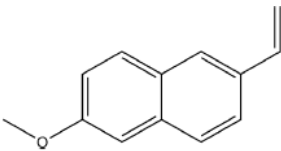
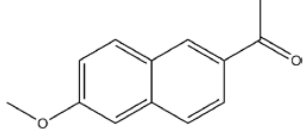
Αντίστοιχα σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Arany et al. (2013) στην Ουγγαρία ο χρόνος αποδόμησης της NPX (για ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα συγκέντρωσης $c_0=1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 7.4) προέκυψε ίσος με 8 min για UV/VUV(254/185nm) ακτινοβολία, 10 min για VUV(172nm) και 20 min για UV(254nm). Παρατηρήθηκε μάλιστα ότι η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος επηρεάζει τον ρυθμό αποδόμησης της NPX, όπως επίσης και το διαλυμένο οξυγόνο, άλλα μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις. Οι Kawabata et al. (2013) παρατήρησαν ότι λιγότερο από 50% της NPX αποδομείται κάτω από UV-B, UV-C ακτινοβολία. Τα παραπροϊόντα της φωτοαποδόμησης της NPX φαίνονται στον πίνακα (Πίνακας 2-6) που ακολουθεί.



Εικόνα 2-6:Μοριακό φάσμα απορρόφησης της NPX (συνεχόμενη γραμμή) Πηγή:Packer et al. (2003)

Πίνακας 2-6:Παραπροϊόντα φωτοαποδόμησης της NPX

Όνομα	Μοριακό βάρος	Δομή
1-(6-methoxynaphthalene-2-yl)ethylhydroperoxide	218	

Όνομα	Μοριακό βάρος	Δομή
2-methoxy-6-vinylnaphthalene	184	
1-(2-Methoxynaphthalene-6-yl)ethanone	200	

(Arany et al., 2013)

2.3.3.8 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

Οι Molinari et al. (2006) μελέτησαν το κατά πόσο μεταβάλλεται ο ρυθμός αποδόμησης της NPX με την αλλαγή της τιμής του pH. Σε αρχικό υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg/L NPX, παρουσία καταλύτη $C_{TiO_2} = 1\text{g/L}$, θερμοκρασίας 30°C , 125W Hg lamp, 230nm, οι ρυθμοί απομάκρυνσης προέκυψαν $7.86 \cdot 10^{-2}\text{min}^{-1}$, $4.91 \cdot 10^{-1}\text{min}^{-1}$ για τιμές pH 3 και 11 αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή στους ρυθμούς οφείλεται στο γεγονός ότι μεταβάλλοντας το αρχικό pH του διαλύματος, διαφορετικά ιόντα της NPX είναι παρούσα στο διάλυμα, επιπλέον αυξάνοντας το pH από 3 σε 11 εμφανίζεται περίσσεια ανιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη επηρεάζοντας και τον ρυθμό φωτοαποδόμησης. Καταλήγουν λοιπόν στο συμπέρασμα ότι όχι μόνο η φύση της ουσίας, αλλά και η παρουσία άλλων ιόντων (όξινων ή βασικών) στο διάλυμα παίζουν καθοριστικό ρόλο στα στάδια της φωτοαντιδραστικότητας.

2.3.4 Κετοπροφαίνη-Ketoprofen(KFN)

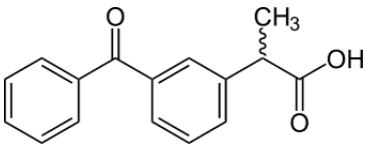
2.3.4.1 Η ουσία

Η κετοπροφαίνη είναι μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο με αναλγητικές και αντιπυρετικές ιδιότητες. Η KFN είναι υπόλευκη έως λευκή, άοσμη, μη υγροσκοπική, λεπτή έως κοκκώδης, σκόνη. Είναι ευδιάλυτη στην αιθανόλη, το χλωροφόρμιο, την ακετόνη και τον αιθέρα και διαλυτή στο βενζένιο και σε ισχυρά αλκάλια, αλλά πρακτικά αδιάλυτη σε νερό θερμοκρασίας 20°C (htt).

2.3.4.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα (Πίνακας 2-7) που ακολουθεί παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της κετοπροφαίνης(KFN).

Πίνακας 2-7: Φυσικοχημικές ιδιότητες KFN

Κετοπροφαίνη-Ketoprofen(KFN)	
Χημική Δομή	
Μοριακός τύπος	C ₁₆ H ₁₄ O ₃
Είδος	Φαρμακευτική ουσία
Χρήση	Μη στεροειδή ,αντιφλεγμονώδη
Μοριακό βάρος	254.28
Σημείο τήξης	93-96°C
Τάση ατμών	0mmHg at 25°C
Διαλυτότητα στο νερό	51mg/L στους 22°C
Πυκνότητα	1.20 g/cm ³
LogK _{ow}	3.00
LogK _{oc}	0.2
pKa	4.45
Σταθερά Henry	1.92×10 ⁻¹³ atm·m ³ /mole στους 25°C

(Wijekoon et al., 2013), (htt10), (htt11)

2.3.4.3 Τοξικότητα Ketoprofen

Σε τεστ τοξικότητας το οποίο πραγματοποίησαν οι Martín et al. (2012) σε πανεπιστήμιο της Σεβίλλης, το βακτήριο *V.fischeri* έδειξε EC₅₀=15min, ενώ ο δείκτης RQ πρόεκυψε πολύ μικρότερος από την μονάδα τόσο σε δείγματα εξόδου από τέσσερις ΕΕΛ, όσο και στη χωνεμένη λύ. Η μειωμένη αυτή τιμή σε προηγούμενες μελέτες αιτιολογήθηκε από την αραίωση που επιτυγχάνετε κατά την απόθεση στους υδάτινους αποδέκτες. Πολύ μικρότερος από την μονάδα πρόεκυψε ο δείκτης RQ και στην μελέτη των Yu et al. (2013).

2.3.4.4 Συγκεντρώσεις Ketoprofen σε εξόδους ΕΕΛ

Οι Yu et al. (2013) πραγματοποίησαν μετρήσεις σε δύο περιόδους του χρόνου (χειμώνα και καλοκαίρι) σε πέντε ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ, οι οποίες εξυπηρετούν διαφορετικές περιοχές της πολιτείας και κατ' επέκταση τα στάδια επεξεργασίας των εγκαταστάσεων ποικίλουν. Η συγκέντρωση της ουσία στην είσοδο των εγκαταστάσεων βρέθηκε να είναι 0.563μg/l κατά μέσο όρο, και στην έξοδο 29ng/l, ποσοστό δηλαδή απομάκρυνσης της τάξης του 95%. Εποχική διακύμανση παρατηρήθηκε στη συγκέντρωση της ουσίας στις εγκαταστάσεις, ενώ το καλοκαίρι ανιχνεύθηκε σε μία από τις πέντε εγκαταστάσεις. Η διαφορά αυτή φαίνεται να αντανακλά την επίδραση της αυξημένης θερμοκρασίας στην διαδικασία της βιοαποδόμησης στα στάδια της εγκατάστασης.

Ωστόσο οι Nakada et al. (2006), σε μετρήσεις που πραγματοποίησαν σε 5 ΕΕΛ στο Τόκυο, έδειξαν χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης της KFN έπειτα από δευτεροβάθμια επεξεργασία

περίπου 45%, με μεγάλη όμως ποικιλία (0%-80%). Στην είσοδο των εγκαταστάσεων η KFN παρουσιάζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις της τάξης των δέκα με εκατό ng/l. Το μεγάλο γενικά ποσοστό απομάκρυνσης σχετίζεται με την αερόβια βιοαποδόμηση κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία, το χαμηλό λοιπόν ποσοστό απομάκρυνσης της KFN αποδίδεται στη χαμηλή υδροφοβικότητα της ουσίας ($\log K_{ow}=3$), παρόλο το όξινο του χαρακτήρα της.

Έπειτα από την αναερόβια διαδικασία σε τέσσερις ΕΕΛ στην Ισπανία τα επίπεδα συγκέντρωσης της KFN μειώθηκαν σε τιμές 0,91μg/l, κατά μέσο όρο, τέσσερις φορές μικρότερη συγκέντρωση απ' ότι στην είσοδο των λυμάτων (Martín et al., 2012).

2.3.4.5 Συγκεντρώσεις Ketorprofen στην ιλύ

Αποτελέσματα μετρήσεων στην ιλύ από τέσσερις εγκαταστάσεις επεξεργασίας στην Ισπανία έδειξαν συγκεντρώσεις κατά μέσο όρο σε μη ανιχνεύσιμες ποσότητες τόσο στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασμένη ιλύ, όσο και στην χωνεμένη ιλύ (Martín et al., 2012). Σε 5 ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ οι Yu et al. (2013) βρήκαν στην επεξεργασμένη ιλύ συγκεντρώσεις της KFN πολύ μικρές, της τάξης των 8ng/g.

2.3.4.6 Συγκεντρώσεις Ketorprofen σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Σε μετρήσεις που πραγματοποίησε ο Ternes(1998) στην Γερμανία δεν βρήκε ποσότητες κετοπροφαίνης σε μετρήσιμα επίπεδα, όπως επιβεβαιώνει δειγματοληψία που έγινε σε διαφορετικές χιλιομετρικές αποστάσεις κατά την είσοδο του ποταμού Main στον ποταμό Rhine. Σε πρόσφατη μελέτη που ολοκληρώθηκε από τους Osorio et al. (2012) στην Ισπανία μετρήθηκε η συγκέντρωση της KFN στον κεντρικό ποταμό Llobregat στην Καταλονία (BA Ισπανία). Ο ποταμός αυτός εξυπηρετεί 3 εκατομμύρια πληθυσμό, καθότι λεκάνη απορροής των επεξεργασμένων λυμάτων τους και παράλληλα υδροδοτεί την πόλη της Βαρκελώνης. Αποτελεί επίσης τυπικό παράδειγμα ποταμού μεσογειακού κλίματος με μειωμένη ροή και έντονα πλημμυρικά επεισόδια. Τα επίπεδα συγκέντρωσης εξαρτώνται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, συγκεκριμένα όπως παρατηρήθηκε για τους μήνες Οκτώβριο-Δεκέμβριο, η συγκέντρωση μειώνονταν όταν αυξάνονταν η παροχή του ποταμού (πλημμύρα). Οι συγκεντρώσεις της ουσίας κυμάνθηκαν από 0,7- 224,9 ng/l.

Στην είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού, που τροφοδοτείται από ποτάμι, μετρήθηκαν από τους Azzouz & Ballesteros (2013) οι συγκεντρώσεις της ουσίας σε διαφορετικές περιόδους του χρόνου, άνοιξη- καλοκαίρι, φθινόπωρο, χειμώνα στην Ισπανία. Αυξημένη συγκέντρωση παρατηρείται ιδιαίτερα κατά την περίοδο του χειμώνα, η οποία μπορεί να δικαιολογηθεί από την επίδραση της θερμοκρασίας και της μειωμένης ηλιοφάνειας. Οι συγκεντρώσεις φαίνονται στον πίνακα(Πίνακας 2-8) που ακολουθεί.

Πίνακας 2-8: Συγκεντρώσεις της KFN σε εξόδους ΕΕΛ

Ουσία, pH=6.5-7.2	Άνοιξη-καλοκαίρι συγκέντρωση(ng/l) μ.ο.(min-max)	Φθινόπωρο συγκέντρωση(ng/l) μ.ο.(min-max)	Χειμώνας συγκέντρωση(ng/l) μ.ο.(min-max)
Ketoprofen	45(8-101)	100(78-112)	175(133-250)

(Azzouz & Ballesteros, 2013)

2.3.4.7 Φωτοδιάσπαση Ketoprofen

Το φάσμα απορρόφησης της KFN φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-1). Στη μελέτη των Salgado et al. (2013) χρησιμοποιήθηκαν λάμπες UV ακτινοβολίας και μέσης πίεσης (LP Hg lamp, μονοχρωματικής ακτινοβολίας στα 254 nm) σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού συγκέντρωσης KFN 1mgL^{-1} . Ο ρυθμός αποδόμησης προέκυψε $0,00018\text{s}^{-1}$, 150 min και ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 78% έπειτα από έκθεση σε δόση ακτινοβολίας $1500\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Από το παραπάνω διάλυμα, 2 ml χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των παραπροϊόντων της φωτοδιάσπασης και αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 2-10) που ακολουθεί.

Πείραμα που πραγματοποιήθηκε από τους Bayona et al. (2009) σε συνθήκες ηλιοφάνειας στην πόλη της Βαρκελώνης ($41^{\circ}23' \text{N}, 2^{\circ}6' \text{E}$) κατά το χρονικό διάστημα 2-27 Μαΐου του 2007 έδωσε χρόνο ημιζωής στα $t_{1/2}=2.4\text{min}$ (για υπερκάθαρο νερό, pH=7, συγκέντρωσης KFN 10-40mg/l). Χρησιμοποιώντας προσομοιωτή ηλιακού φωτός (Xenon lamp, 507.5Wm^{-2} , 300-800nm, 45°C) ο χρόνος ημιζωής προέκυψε 0,009h (0.54min) για υπερκάθαρο νερό (pH=7, συγκέντρωσης KFN 10-40mg/l) και θαλασσινό νερό και μειώθηκε σε 0,008h για νερό ποταμού (Ebre river, Besos river). Κατά την διαδικασία της φωτοδιάσπασης εντοπίστηκαν τα ενδιαμέσα στάδια, παραπροϊόντα της KFP τα οποία αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 2-10) που ακολουθεί.

2.3.4.8 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

Σύμφωνα με τους Martínez et al. (2013) οι χρόνοι ημιζωής και οι ρυθμοί αποδόμησης για υδατικό διάλυμα KFN διαφορετικών τιμών pH φαίνονται στον πίνακα (Πίνακας 2-9) που ακολουθεί. Παρατηρήθηκε ότι ταχύτερη αντίδραση παρατηρείται σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι υψηλές τιμές pH επιταχύνουν την φωτοαποδόμηση ακόμη και αν δεν ευνοείται η προσρόφηση των υδροξυλίων KFN πάνω στον καταλύτη.

Πίνακας 2-9: Χρόνοι ημιζωής της KFN για διαφορετικές τιμές pH

Πηγή φωτός	Συγκέντρωση (mM)	Καταλύτης	%O ₂	pH	$k \times 10^4 (\text{s}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$
UVA-vis (366 nm)	59	1g/l σκόνη TiO ₂	21	5.5	1.33 ± 0.07	86.5
				2.4	1.8 ± 0.2	63.9
				11.4	24.2 ± 0.8	4.8

(Martínez et al., 2013)

Πίνακας 2-10: Παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης KFN

Παραπροϊόντα κατά (Bayona et al., 2009)	Παραπροϊόντα κατά (Salgado et al., 2013)
Ketoprofen(m/z=254)	2-(3-benzoylphenyl)propanoic acid (C ₁₆ H ₁₄ O ₃ (MW254))(m/z=255)
(3-ethylphenyl)(phenyl)methanone(m/z=210)	2-[3-carboxycarbonylphenyl]-3-hydroxypropanoic acid (C ₁₁ H ₁₂ O ₆ (MW240) (m/z=241)
(3-(1-hydroxyethyl)phenyl)(phenyl)methanone	2-(3-(carboxy(hydroxy)methyl)phenyl)propanoic acid(C ₁₁ H ₁₂ O ₅ (MW224))(m/z=225)
benzophenone(m/z=182)	(carboxyoxomethyl)-phenyl)propanoic acid (C ₁₁ H ₁₀ O ₅)(MW222)(m/z=223)
1-phenylethanone(m/z=120)	

2.4 Ενδοκρινικοί διαταράκτες

Τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες μεγάλο ενδιαφέρον της πανεπιστημιακής κοινότητας κινείται γύρω από τις πιθανές βλάβες στην υγεία του άνθρωπου από την παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs) στο περιβάλλον, σε επιφανειακά νερά, σε προϊόντα κατανάλωσης και σε τρόφιμα. Μεγάλη ανησυχία έχει δημιουργηθεί εξαιτίας του γεγονότος ότι έχουν συσχετιστεί με την εμφάνιση προβλημάτων στην αναπαραγωγική διαδικασία, στην εμφάνιση καρκίνων του μαστού, του θυρεοειδούς αδένα, καρκίνο του προστάτη, νευροενδοκρινολογικές διαταραχές, διαταραχές του μεταβολισμού, επέκταση της παχυσαρκίας και των καρδιαγγειακών νοσημάτων (Diamanti-Kandarakis, et al., 2009).

2.4.1 Τρικλοζάνη-Triclosan (TCS)

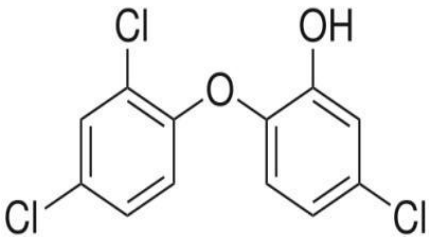
2.4.1.1 Η ουσία

Το TCS είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος αντιμικροβιακός και αντιβακτηριακός παράγοντας που χρησιμοποιείται ως συντηρητικό σε προϊόντα προσωπικής υγιεινής, όπως οδοντόπαστες, στοματικά διαλύματα, αποσμητικά, αντιβακτηριακά ιατρικά σαπούνια, καθαριστικά (Aranami & Readman, 2007),(Sanchez-Prado et al., 2006). Η τρικλοζάνη είναι λευκή κρυσταλλική σκόνη με χημική ονομασία 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol κατά την IUPAC. Η ουσία έχει κατηγορηθεί για την πρόκληση βλαβών στον ανθρώπινο οργανισμό. Έρευνες τη σχετίζουν με την εμφάνιση χαμηλών ορίων σε ορμόνες όπως του θυρεοειδούς και της τεστοστερόνης (Croftona et al., 2007).

2.4.1.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα (Πίνακας 2-11) που ακολουθεί παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του TCS.

Πίνακας 2-11: Φυσικοχημικές ιδιότητες TCS

Τρικλοζάνη-Triclosan (TCS)	
Χημική Δομή	
Μοριακός τύπος	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Είδος	Ενδοκρινικός διαταράκτης
Χρήση	Αντιμικροβιακό-αντιβακτηριαδικό
Μοριακό βάρος	289.54
Σημείο Βρασμού	280-290°C
Σημείο τήξης	54-57.3°C
Τάση ατμών	$4.6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg στους 20°C

Τρικλοζάνη-Triclosan (TCS)	
Διαλυτότητα στο νερό	10mg/L στους 20°C
Πυκνότητα	1.55 10 ³ kg/m ³ στους 22° C
LogK _{ow}	4.76
LogK _{oc}	4.3
pKa	7.9
Σταθερά Henry	1.5 10 ⁻⁷ atm·m ³ /mole στους 25°C

(Gowda, 2008)

2.4.1.3 Τοξικότητα Triclosan

Κατά τους Sanchez-Prado et al. (2006) το TCS παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του απομακρύνεται κατά την διαδικασία επεξεργασίας των λυμάτων, ωστόσο το πρόβλημα έγκειται στη δομή της ουσίας, η οποία παρουσιάζει ομοιότητες με τη δομή των διοξινών και την πιθανότητα να μετατραπεί σε τέτοιου είδους βλαβερό συστατικό. Η τρικλοζάνη είναι τοξική έπειτα από χρόνια έκθεση για τους υδρόβιους οργανισμούς, όπως για την ιριδίζουσα πέστροφα. Η μέση συγκέντρωση η οποία επηρεάζει την θνησιμότητάς της (EC₅₀) κυμαίνεται στα 350μg/l, ενώ για τις άλγες *Scenedesmus subspicatus* ο δείκτης NOEC(no observed effect concentration) κυμάνθηκε στα 500ng/l (Aranami & Readman, 2007). Όσον αφορά την τοξικότητα της TCS ο δείκτης RQ προέκυψε μικρότερος της μονάδος σε μελέτη από τους Yu et al. (2013) στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ.

2.4.1.4 Συγκεντρώσεις Triclosan σε εξόδους ΕΕΛ

Εξαιτίας της ευρέως διαδεδομένη χρήση της ουσίας, το TCS έχει ανιχνευθεί σε αστικά λύματα (Sanchez-Prado et al., 2006). Σε ΕΕΛ στην Λουιζιάνα των ΗΠΑ κατά την έξοδο της εγκατάστασης μετρήθηκαν συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 10 έως 21 ng/l (Boyd et al., 2003). Η μελέτη των Yu et al. (2013) κατά την είσοδο των λυμάτων σε 5 ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ έδειξε συγκεντρώσεις των 2.30 μg/l κατά μέσο όρο και 48.4 ng/l στην έξοδο, απομάκρυνση δηλαδή της τάξης του 98%. Αποτελέσματα έρευνας που πραγματοποιήθηκαν από τους Sabaliunas et al. (2003) σε δύο ΕΕΛ στο Ηνωμένο Βασίλειο έδειξαν απομάκρυνση της τάξης του 95% κατά τα στάδια επεξεργασίας των λυμάτων, στο Ohio των ΗΠΑ η απομάκρυνση κυμάνθηκε από 58-86%, ενώ στο Stretford (H.B.) στα 79%. Σε μελέτη από πέντε ΕΕΛ στην Ιαπωνία ο βαθμός απομάκρυνσης κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα με παραπάνω, από 45-93% (Nakada et al., 2006).

Σε ΕΕΛ στην Θεσσαλονίκη κατά την είσοδο στη εγκατάσταση η συγκέντρωση βρέθηκε να είναι από 304-760ng/l και κατά την έξοδο 15-290ng/l, ποσοστό δηλαδή απομάκρυνσης της τάξης του 62- 95% (Pothitou & Voutsas, 2008). Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων υφαντουργίας και βυρσοδεψίας η συγκέντρωση της TCS κυμάνθηκε στα 0.085μg/l, 0.188μg/l στην είσοδο των εγκαταστάσεων και στην έξοδο στα 0.082μg/l και 0.025μg/l, αντίστοιχα (Pothitou & Voutsas, 2008). Οι Gatidou et al. (2007) πραγματοποίησαν μετρήσεις σε δείγματα από τρεις ΕΕΛ στην πόλη, στο νοσοκομείο και στο Πανεπιστήμιο της Λέσβου. Η TCS ανιχνεύτηκε κατά την είσοδο των λυμάτων σε 0.28 μg/l, 9.07μg/l, 0.79μg/l αντίστοιχα. Κατά την έξοδο η τιμή της συγκέντρωσης αυξήθηκε σε 0.43μg/l για την

εγκατάσταση στην πόλη της Λέσβου, ενώ στις άλλες δυο εγκαταστάσεις οι τιμές των συγκεντρώσεων μειώθηκαν σε 1.12μg/l και 0.23μg/l αντίστοιχα.

2.4.1.5 Συγκεντρώσεις Triclosan στην ιλύ

Σε δείγματα λυματολάσπης από ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ η συγκέντρωση της ουσίας κυμάνθηκε στα 1505ng/g, αρκετά υψηλή συγκέντρωση σε σχέση με την παρουσία άλλων ουσιών (Yu et al., 2013). Το ίδιο περίπου εύρος τιμών με παραπάνω ανίχνευσαν και οι Gatidou et al. (2007) όταν σε δείγματα επεξεργασμένης ιλύς από την ΕΕΛ της πόλης της Λέσβου η συγκέντρωση της TCS προέκυψε ίση με 1.84μg/g. Οι Pothitou & Voutsas (2008) σε ΕΕΛ στην Θεσσαλονίκη βρήκαν συγκεντρώσεις της TCS στην επεξεργασμένη ιλύ στα 461±178ng/g.

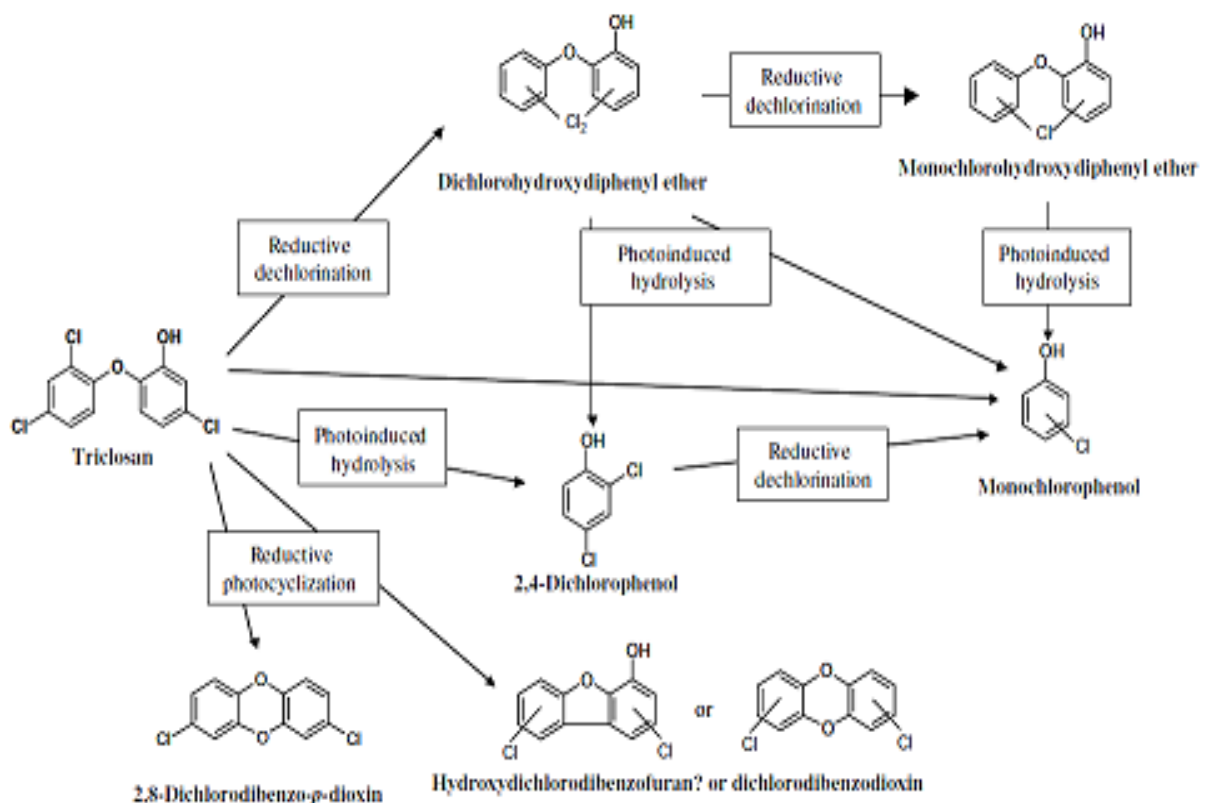
2.4.1.6 Συγκεντρώσεις Triclosan σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Συγκεντρώσεις της ουσίας έχουν παρατηρηθεί σε επιφανειακά νερά και ποτάμια (Sanchez-Prado et al., 2006). Στη Λουιζιάνα των ΗΠΑ οι Boyd et al. (2003) δεν βρήκαν ανιχνεύσιμες ποσότητες του TCS σε επιφανειακά νερά (Mississippi river, lake Pontchartrain). Στην είσοδο εγκατάστασης επεξεργασίας νερού που προέρχεται από ποτάμια της Ισπανίας, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις των 35ng/l το καλοκαίρι, 56ng/l το φθινόπωρο και 89ng/l το χειμώνα, κατά μέσο όρο (Azzouz & Ballesteros, 2013). Παρόμοιες συγκεντρώσεις επιβεβαιώνουν τις παρούσες μετρήσεις, καθώς ο αντιβακτηριδιακός παράγοντας βρέθηκε και σε ποτάμια στην Ρουμανία (38-57ng/l) (Azzouz & Ballesteros, 2013).

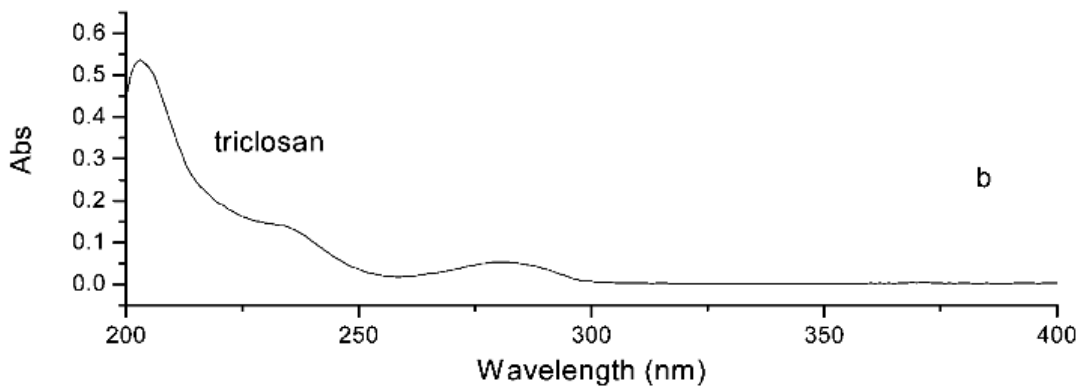
2.4.1.7 Φωτοδιάσπαση Triclosan

Το φάσμα απορρόφησης του TCS φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-8) που ακολουθεί. Η φωτόλυση της ουσίας είναι ένας από τους κυρίαρχους δρόμους αποδόμησης του TCS, ωστόσο σχετίζεται και με την παραγωγή του προϊόντος με την ονομασία 2,8-DCDD (Aranami & Readman, 2007), (Sanchez-Prado et al., 2006). Η παρουσία ιόντων μετάλλων και οργανικών ουσιών πιθανόν να επηρεάζει τη φωτοευαισθησία της τρικλοζάνης. Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε από τους Aranami & Readman (2007) στο Ηνωμένο Βασίλειο, δείγματα νερού θαλασσινού (pH 8.0, θερμοκρασία 7.8°C), απιονισμένου και πόσιμου (pH 7.5, θερμοκρασία 7.8°C) εκτέθηκαν σε πηγή τεχνικού φωτός (λάμπα φθορισμού, 15°C) και σε συνθήκες συσκότισης, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοδιάσπαση είναι λιγότερη στο απιονισμένο νερό, ενώ ήταν παντελώς απύσχα στο σκοτάδι. Οι χρόνοι ημιζωής της ουσίας (σε διάλυμα συγκέντρωσης 9.4mg/l) προέκυψαν για το πόσιμο νερό σε 8 μέρες και για το θαλασσινό σε 4 μέρες. Η διαφορά στους χρόνους ημιζωής της TCS πιθανόν να προκαλείται από την διαφορετική τιμή του pH του διαλύματος και τη σύστασή του, ιόντα μετάλλων και οργανικά, τα οποία καθορίζουν τον διαχωρισμό της TCS στην φωτοαποδομήσιμη και φαινολική (μη φωτοαποδομήσιμη) μορφή της. Τα παραπροϊόντα με ονομασία DCDD ήταν ανιχνεύσιμα τόσο στο πόσιμο όσο και στο θαλασσινό νερό, ωστόσο τα επίπεδα αυτά παρέμειναν αμελητέα στο απιονισμένο και στα δείγματα που δεν εκτέθηκαν στο φως (Aranami & Readman, 2007).

Έπειτα από μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Sanchez-Prado et al. (2006) χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά τη μέθοδο της photo-SPME, υδατικά διαλύματα, με το χαμηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης σε ng/l TCS, φωτοδιασπάστηκαν τόσο υπό Hg, όσο και υπό Xe λάμπας. Κατά τα πρώτα 30 min υπήρξε μείωση της συγκέντρωσης με την αύξηση της ακτινοβολίας, έπειτα όμως επήλθε λιγότερη ανταπόκριση στην αύξηση του φωτός. Οι χρόνοι ημιζωής σε ακτινοβολούμενο δείγμα μη εμπλουτισμένου (απιονισμένου) νερού προέκυψαν 3.9min για ηλιακό φώς και 4.8min για UV (Sanchez-Prado et al., 2006). Ο μηχανισμός φωτοαποδόμησης φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-7)που ακολουθεί. Συμφωνά με την Gowda (2008) ο χρόνος ημιζωής σε ρυθμιστικό φωσφορικό υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 4.42mg/l (pH=7) ακτινοβολούμενο με προσομοίωση ηλιακού φωτός από xenon lamp (200-300nm, για 250 μέρες) έγκειται στα 41 min, με ρυθμό αποδόμησης στα $k=1.68 \times 10^{-2}/\text{min}$. Σε επιφανειακά νερά ο χρόνος ημιζωής του TCS εκτιμήθηκε από τους Sabaliunas et al. (2003) σε λιγότερο από ώρα, περίπου 15 min, ενώ ο ρυθμός της φωτόλυσης αποδείχθηκε ότι εξαρτάται από διάφορους φυσικούς παράγοντες, όπως το pH, το βάθος του νερού καθώς και την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας.



Εικόνα 2-7:Μηχανισμός φωτοαποδόμησης TCS Πηγή: Jacobs et al. (2011)



Εικόνα 2-8: Μοριακό φάσμα απορρόφησης του Triclosan Πηγή: *Ma et al. (2014)*

2.4.1.8 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

Το pH των επιφανειακών νερών ασκεί μεγάλη επιρροή στην ειδογένεση της TCS (Sabaliunas et al., 2003). Η ίδια η υδρόλυση της τρικλοζάνης αλλάζει το pH του νερού, αυξάνοντας έτσι το ρυθμό φωτοαποδόμησης (Aranami & Readman, 2007). Κατά τους (Sanchez-Prado et al., 2006) η φωτοαποδόμηση είναι ταχύτερη σε βασικό περιβάλλον από τι σε όξινο, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι η ανιονική μορφή της είναι φωτοευαίσθητη σε σχέση με τη φαινολική.

Κατά τους Lester et al. (2012) το pH του διαλύματος επηρεάζει έντονα τον ρυθμό αποδόμησης της TCS, έτσι μειώνοντας το pH του διαλύματος από 8 σε 5, μειώνεται και ο ρυθμός αποδόμησης της ουσίας. Μάλιστα για επιθυμητή απομάκρυνση της τάξης του 90% για pH 5 απαιτείται δόση UV στα 400mJcm^{-2} , αυξάνοντας όμως την τιμή του pH η απαιτούμενη δόση μειώνεται στα 160mJcm^{-2} . Η τιμή του pKa της TCS είναι 7.9, γεγονός που επηρεάζει τον ρυθμό αποδόμησης και την τιμή pH.

2.4.2 Δισφαινόλη A-Bisphenol A (BPA)

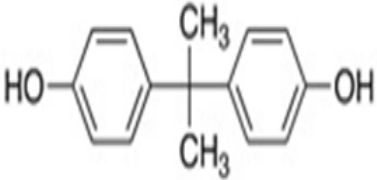
2.4.2.1 Η ουσία

Η Δισφαινόλη A-Bisphenol A 4,49-(1-Methylethylidene)bisphenol κατά τους Boyd et al. (2003) και 4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol κατά την IUPAC, συντέθηκε για πρώτη φορά το 1891 και χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα (παράγονται 8 δισεκατομμύρια λίτρα ετησίως) σε καταναλωτικά προϊόντα και αγαθά, όπως πολυανθρακικά σκεύη φαγητών, υλικά συσκευασίας τροφίμων και ποτών, οδοντιατρικά στεγανωτικά υλικά και εποξειδικές ρητίνες (Mboula et al., 2013), (Chang et al., 2013). Εξαιτίας της πολύ διαδεδομένης χρήσης του μια μεγάλη ποσότητα της ουσίας ελευθερώνεται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα την απανταχού παρουσία της BPA στο φυσικό νερό (Chang et al., 2013). Τις τελευταίες δεκαετίες η BPA έγινε αντικείμενο παγκόσμιας ανησυχίας καθότι αναγνωρίστηκε ως ενδοκρινικός διαταράκτης (Mboula, et al., 2013), (Chang et al., 2013). Η ουσία έχει κατηγορηθεί ότι προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό και την άγρια ζωή (Chang et al., 2013).

2.4.2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα (Πίνακας 2-12) που ακολουθεί παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA.

Πίνακας 2-12:Φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA

Δισφαινόλη A-Bisphenol A	
Χημική Δομή	
Μοριακός τύπος	$C_{15}H_{16}O_2$
Είδος	Ενδοκρινικός διαταράκτης
Χρήση	Χημικό βιομηχανίας
Μοριακό βάρος	228.12
Σημείο Βρασμού	220°C στα 4mm Hg
Σημείο τήξης	150-155°C
Τάση ατμών	3.99×10^{-8} mm Hg στους 20°C
Διαλυτότητα στο νερό	120mg/l στους 25°C
Πυκνότητα	1.195 στους 25° C
LogK_{ow}	3.4
LogK_{oc}	2.8-2.9
pKa	9.59
Σταθερά Henry	$<1 \times 10^{-8}$ atm·m ³ /mole στους 25°C

(Nam et al., 2014), (Boyd et al., 2003), (Thermal, 2012)

2.4.2.3 Τοξικότητα Bisphenol A

Ο δείκτης RQ(Risk Quotient) της ΕΕ για την BPA κυμάνθηκε σε τιμές κάτω της μονάδος. Με την τιμή των 0.7 της λύος να είναι δυνητικά πιο επικίνδυνη να αυξηθεί, με αποτέλεσμα την ανάγκη για περεταίρω μελέτες (Yu et al., 2013). Σύμφωνα όμως με τους (Huang et al., 2014) ο δείκτης PNEC (Predicted no-effect concentration) υπολογίσθηκε στα 0.82, ενώ στην ίδια μελέτη ο δείκτης RQ κατά την έξοδο λυμάτων από 5 ΕΕΛ στην Κίνα ξεπέρασε την μονάδα, σε δύο από τις πέντε εγκαταστάσεις. Η ερευνητική ομάδα των Song et al. (2014) πραγματοποίησε τοξικολογικά πειράματα στο *zebrafish* (*Danio rerio*), κατά τα οποία δεν παρουσιάστηκε καμία διαφορά στον ρυθμό και τον χρόνο εκκόλαψης όταν εκτέθηκαν στις εξής τρεις συγκεντρώσεις 0.5, 1.0 και 1.5mg/l. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση αυξήθηκε σε 10mg/l και έπειτα από 96 ώρες το 90% των εμβρύων πέθαναν, ενώ για συγκέντρωση 5mg/l επέζησαν για 144 ώρες. Αναπτυξιακές βλάβες (όπως οίδημα του περικαρδίου) παρατηρήθηκαν όταν η συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερη από 10 mg/l. Έτσι η χαμηλότερη

παρατηρούμενη συγκέντρωση (LOAEL, the lowest observed adverse effect level) η οποία ορίζει το όριο εκείνο πάνω από το οποίο επηρεάζεται η ανάπτυξη του *zebrafish* (*Danio rerio*) είναι τα 5 mg/l.

2.4.2.4 Συγκεντρώσεις Bisphenol A σε εξόδους ΕΕΛ

Δείγματα νερού από ΕΕΛ στην Λουιζιάνα των ΗΠΑ, τα οποία μετρήθηκαν βρέθηκαν αρνητικά στην παρουσία της BPA (Boyd et al., 2003). Στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ και έπειτα από μετρήσεις σε πέντε ΕΕΛ κατά την έξοδο των λυμάτων η συγκέντρωση κυμάνθηκε στα 12.6ng/l κατά μέσο όρο, ενώ κατά την είσοδο είχε βρεθεί ίση με 0.296 μg/l, απομάκρυνση δηλαδή της τάξεως του 95.7% (Yu et al., 2013), ωστόσο δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη εποχιακή διακύμανση. Η συγκέντρωση κατά την έξοδο βρέθηκε να είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη απ' ό τι στην είσοδο των εγκαταστάσεων (Yu et al., 2013). Οι συγκεντρώσεις σε BPA κατά την έξοδο από 6 ΕΕΛ, γύρω από την Dianchi lake στην Κίνα, κυμάνθηκαν στα 181.5ng/l, κατά μέσο όρο, σε σχέση με τα 924.3ng/l κατά την είσοδο των λυμάτων στις εγκαταστάσεις, δηλαδή ποσοστό απομάκρυνσης περίπου στα 80.3 % (Huang, et al., 2014).

Σε ΕΕΛ στην Θεσσαλονίκη κατά την είσοδο στη εγκατάσταση η συγκέντρωση βρέθηκε να είναι στα 468-857ng/l και κατά την έξοδο στα 20-48ng/l, ποσοστό δηλαδή απομάκρυνσης της τάξης του 85% (Pothitou & Voutsas, 2008). Το ποσοστό αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί, από την υψηλή διαλυτότητα της ουσίας και την πολικότητά της. Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων υφαντουργίας και βυρσοδεψίας η συγκέντρωση της BPA κυμάνθηκε στα 0.128μg/l, 0.83μg/l στην είσοδο των εγκαταστάσεων και στην έξοδο στα 0.035μg/l και 1.00μg/l, αντίστοιχα (Pothitou & Voutsas, 2008). Οι Gatidou et al. (2007) πραγματοποίησαν μετρήσεις σε δείγματα από τρεις ΕΕΛ στην πόλη, στο νοσοκομείο και στο Πανεπιστήμιο της Λέσβου. Η BPA ανιχνεύτηκε κατά την είσοδο των λυμάτων σε 0.16 μg/l, 1.01μg/l, <LOD αντίστοιχα. Κατά την έξοδο οριακά η τιμή της συγκέντρωσης αυξήθηκε σε 0.22μg/l για την εγκατάσταση στην πόλη της Λέσβου, ενώ στις άλλες δυο εγκαταστάσεις οι τιμές των συγκεντρώσεων μειώθηκαν σε 0.13μg/l και πάλι <LOD αντίστοιχα.

2.4.2.5 Συγκεντρώσεις Bisphenol A στην ιλύ

Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πέντε ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ, τα αποτελέσματα των οποίων δίνουν συγκεντρώσεις της τάξης των 111ng/g κατά μέσο όρο σε επεξεργασμένη ιλύ (Yu et al., 2013). Οι Huang, et al. (2014) σε μετρήσεις που έκαναν σε 6 ΕΕΛ στην περιοχή γύρω από την Dianchi lake στην Κίνα βρήκαν ότι η συγκέντρωση στην ιλύ κυμάνθηκε κατά μέσο όρο στα 197.9 ng/g. Οι Pothitou & Voutsas (2008) σε ΕΕΛ στην Θεσσαλονίκη βρήκαν συγκεντρώσεις της BPA στην επεξεργασμένη ιλύ στα 29.9±10.6ng/g, πιθανόν λόγω της λιποφιλικής φύσης της ουσίας. Σε δείγματα επεξεργασμένης ιλύς από την ΕΕΛ της πόλης της Λέσβου η συγκέντρωση της BPA προέκυψε ίση με 0.62μg/g (Gatidou et al., 2007).

2.4.2.6 Συγκεντρώσεις Bisphenol A σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Κατά τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από τους Boyd et al. (2003) σε επιφανειακά νερά στην πολιτεία της Λουϊζιάνας των ΗΠΑ οι ποσότητες BPA ανιχνεύθηκαν αλλά δεν προσδιορίζονται ποσοτικά, τα δείγματα ελήφθησαν από τον Μισσισιπιπή και την λίμνη Pontchartrain. Αντιθέτως άλλες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του Μισσισιπιπή βρήκαν συγκέντρωση της τάξης των 60 ng/l (Boyd et al., 2003). Σε δείγματα που λήφθησαν από τους Nam et al. (2014) από την είσοδο εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού η οποία τροφοδοτείται από τον ποταμό Han της Νοτίου Κορέας, η BPA ανιχνεύθηκε μόνο την περίοδο του καλοκαιριού και σε συγκεντρώσεις της τάξης του 88 ± 108 ng/l κατά μέσο όρο, πιθανόν εξαιτίας της χρήσης πλαστικών μπουκαλιών και ζιζανιοκτόνων το καλοκαίρι. Οι Kim, et al. (2014) σε δείγματα που ανέλυσαν από τον ποταμό Hyeongsan, της πόλης Pohang η BPA ανιχνεύτηκε σε συγκεντρώσεις υψηλότερες τον Ιούνιο του 2010 απ' ότι τον Φεβρουάριο του 2011, γεγονός που δικαιολογείται από το ύψος των κατακρημνίσεων. Οι Zhang et al. (2014) ανέλυσαν δείγματα από τον ποταμό Songhua της Βορειανατολικής Κίνας. Η BPA ήταν παρούσα σε 26 από τα 26 δείγματα και η συγκέντρωση της κατά μέσο όρο βρέθηκε να είναι 52 ng/l.

Στην λιμνοθάλασσα Formosa της Πορτογαλίας πραγματοποιήθηκαν από τους Rocha et al. (2013) εποχικές δειγματοληψίες σε τρεις ζώνες (επιφανειακά νερά), στις οποίες χωρίστηκε η περιοχή και έπειτα ανιχνεύτηκε η παρουσία της BPA σε συγκεντρώσεις οι οποίες φαίνονται στον πίνακα (Πίνακας 2-13) που ακολουθεί. Η BPA φαίνεται να είναι πανταχού σχεδόν σε όλες τις μετρήσεις σ' αυτή την λιμνοθάλασσα και περίπου με την ίδια συγκέντρωση 30 ng/l.

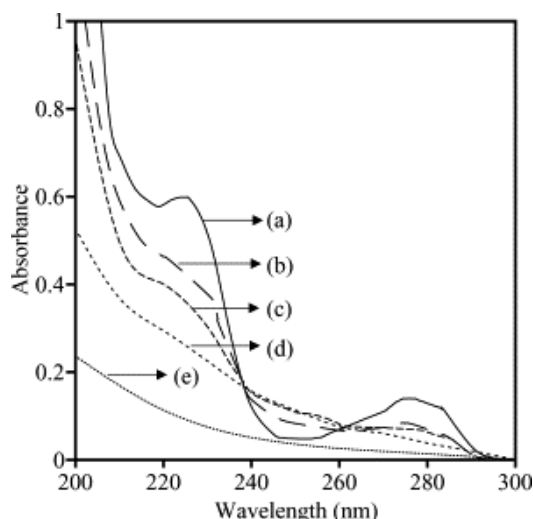
Πίνακας 2-13: Επίπεδα συγκέντρωσης της BPA στη λιμνοθάλασσα Ria Formosa

BPA	Χειμώνας(ng/l)	Άνοιξη(ng/l)	Καλοκαίρι(ng/l)	Φθινόπωρο(ng/l)
Ζώνη I	30±9	17.7±7.9	14.3±4.6	16.2±2.9
Ζώνη II	24±3	20±4	29±9.5	25±6
Ζώνη III	33±6	6.5±4.7	72±21	69±3

(Rocha et al., 2013)

2.4.2.7 Φωτοδιάσπαση Bisphenol A

Το μοριακό φάσμα απορρόφησης της BPA φαίνεται στη εικόνα (Εικόνα 2-9) που ακολουθεί:



Εικόνα 2-9 Μοριακό φάσμα απορρόφησης της BPA (καμπύλη α) Πηγή: (Katsumata et al., 2004)

Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Zacharakis et al. (2013), κατά την έκθεση διαλύματος απιονισμένου νερού συγκέντρωσης 100μg/l σε προσομοιωτή ηλιακού φωτός (εξοπλισμένο με 150 W Xenon ozon lamp, προσομοίωση του ηλιακού φωτός που προσπίπτει στην επιφάνεια του νερού σε 48.2° γεωγραφικό πλάτος), το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA δεν ξεπέρασε το 15% έπειτα από 90min. Στο ίδιο διάλυμα (100μg/l) με την χρήση καταλυτών TiO₂ (150.7mg/cm²) και ZnO (15.3mg) έπειτα από έκθεση για 90min επιτεύχθηκε απομάκρυνση (80% και 90%, αντίστοιχα) με αξιοσημείωτους ρυθμούς (15±1 10⁻³ min⁻¹, 11±1 10⁻³ min⁻¹ αντίστοιχα) οι οποίοι αυξάνονται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του προστιθέμενου καταλύτη (Zacharakis et al., 2013). Η ίδια ερευνητική ομάδα έλεγξε κατά πόσο επηρεάζει η σύσταση του διαλύματος την διαδικασία της φωτοαποδόμησης διατηρώντας όμως σταθερή τη συγκέντρωση του καταλύτη (15.3mg ZnO), καταλήγοντας στα συμπεράσματα στον πίνακα (Πίνακας 2-14) που ακολουθεί.

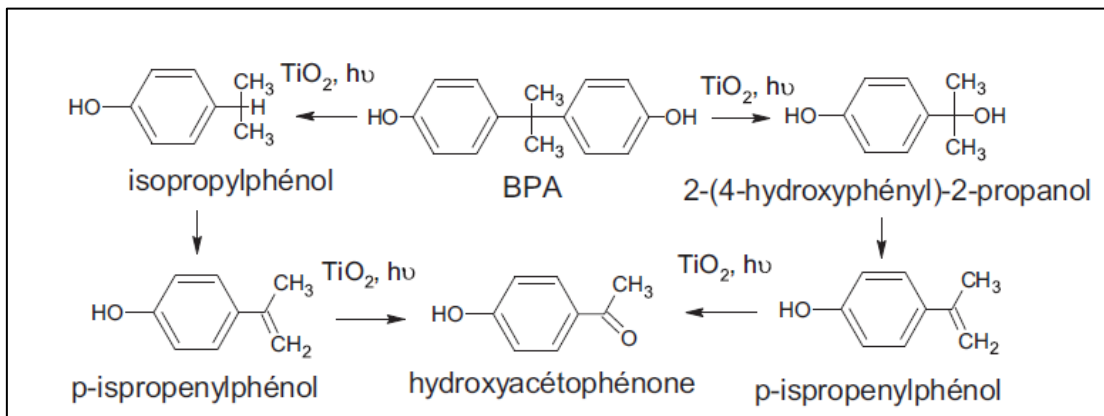
Πίνακας 2-14: Ποσοστά και ρυθμοί απομάκρυνσης της BPA με παρουσία του καταλύτη ZnO

	Ποσοστιαία απομάκρυνση(%)	Ρυθμός απομάκρυνσης(min ⁻¹)
Απιονισμένο νερό	93	0.342
Πόσιμο νερό	65	0.123
Υγρά απόβλητα	41	0.064

(Zacharakis et al., 2013)

Η ομάδα των Chang et al. (2013) πραγματοποίησε στη Κίνα μια ακολουθία πειραμάτων φωτοδιάσπασης της BPA , με την χρήση προσομοιωτή ηλιακού φωτός (350W xenon lamp με

ένταση φωτός στα 5.8mW/cm^2), χωρίς την παρουσία καταλύτη και με. Χωρίς την παρουσία καταλύτη σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 20mg/l BPA και $1\%v/v$ μεθανόλη, δύσκολα υπήρξε απομάκρυνση της BPA, ενώ με παρουσία καταλύτη (1.0g/l) και συσκότιση του δείγματος για 180min η απορρόφηση από τον καταλύτη ήταν λιγότερη από 4% (Chang et al., 2013). Η ίδια η ομάδα δημιούργησε έναν νέο καταλύτη με την ονομασία $\text{Pd/mprg-C}_3\text{N}_4$ ο οποίος σε συγκέντρωση 0.5g/l για 20mg/l BPA πέτυχε απομάκρυνση σχεδόν 100% , έπειτα από έκθεση σε προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας για 360min . Κατά τους Mboula et al. (2013) τα ενδιάμεσα στάδια φωτοαποδόμησης της BPA κάτω από τις ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας δεν είναι τα ίδια παρουσία διαφορετικών καταλυτών (ECT-1023t ή P25), επιβεβαιώνοντας έτσι ότι τα στάδια αποδόμησης εξαρτώνται από τον καταλύτη. Η ομάδα έδωσε δύο πιθανές εξηγήσεις: 1) τα αντιδρώντα που δημιουργούνται είναι διαφορετικά εξαιτίας του τύπου της ακτινοβολίας που δέχθηκαν ή 2) οι κινητικές αντίδρασης των αντίστοιχων ακτινοβολιών δεν είναι ίδιες. Ο μηχανισμός αποδόμησης της BPA παρουσία του καταλύτη TiO_2 φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-10) που ακολουθεί.



Εικόνα 2-10:Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης της BPA κατά την φωτοαποδόμηση παρουσία καταλύτη TiO_2 Πηγή:Mboula et al. (2013)

Σε πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Zhang & Li (2014) οι ρυθμοί απομάκρυνσης σε ιλύ από ΕΕΛ στην Σαγκάη της Κίνας για διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.07mg/g , 0.13mg/g , 0.26mg/g) της BPA και ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας (UV (χαμηλής πίεσης Hg λάμπα 75W , 253.7nm), $\text{pH } 7$) προέκυψαν ίδιοι στα 0.003min^{-1} .

2.4.2.8 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

Το κατά πόσο επηρεάζει το αρχικό pH του υδατικού διαλύματος (συγκέντρωση BPA 20mg/l , παρουσία καταλύτη $\text{Pd/mprg-C}_3\text{N}_4$ συγκέντρωσης 1g/l , έκθεση σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας για 180min) την φωτοαποδόμηση της BPA έγινε γνωστό μετά από πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποίησαν οι Chang et al. (2013). Για τιμές pH από 1.05 - 3.08 ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνονταν με την αύξηση του pH, ωστόσο από 3.08 - 11.00 η αποδόμηση παρέμεινε σταθερή, ενώ αυξάνοντας το pH πέραν της τιμής του 11 - 13.01 η αποδόμηση μειώθηκε. Προτάθηκε ο εξής μηχανισμός: τα μόρια της φαινόλης αντιδρούν με την επιφάνεια του καταλύτη, σε χαμηλό pH (<3.08) μεγάλα ποσά κατιόντων υδρογόνου απορροφούνται από την επιφάνειά του, αλληλεπιδρώντας με τα άτομα του αζώτου N. Έτσι

ο καταλύτης έχει χαμηλή καταλυτική δράση σε χαμηλό pH, ενώ για τιμές pH 3.08-11.00 ασκεί σταθερή απόδοση κατά την αποδόμηση της BPA. Καθώς το pH αυξάνεται πέραν της τιμής του pKa της BPA(9.6-11.3) δισφαινορικά ανιόντα ($O^{-}C_{15}H_{14}O^{-}$) μπορεί να δημιουργούνται λόγω αποπρωτονίωσης, μειώνοντας έτσι την φωτοαποδόμηση (Chang et al., 2013). Οι Zhang & Li (2014) ερεύνησαν το κατά πόσο επηρεάζει το pH τη φωτοαποδόμηση της BPA στην επεξεργασμένη ιλύ, σε δείγματα από ΕΕΛ στην Σαγκάη της Κίνας τα οποία ακτινοβολήθηκαν με UV ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι ο ρυθμός αποδόμησης αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH από 3 σε 5, περαιτέρω όμως αύξηση σε τιμές 7,9 και 11 οδήγησαν σε μείωση της τιμής του ρυθμού αποδόμησης.

2.4.3 Εννεύλοφαινόλη-4-Nonylphenol(NP)

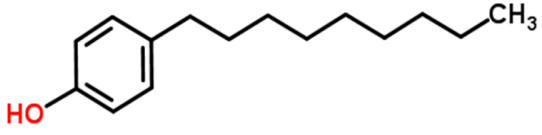
2.4.3.1 Η ουσία

Η Εννεύλοφαινόλη-4-Nonylphenol(NP) είναι μια χημική ουσία με ένα φαινολικό δακτύλιο δεσμευμένο με μια λιποφιλική γραμμική εννεύλο-αλυσίδα. Παρασκευάζεται βιομηχανικά με αλκυλίωση φαινόλης με μείγματα ισομερών πεντενίων υπό την παρουσία ενός όξινου καταλύτη (Li et al., 2013). Η χημική του ονομασία κατά την IUPAC είναι 4-(2,4-dimethylheptan-3-yl)phenol. Η Εννεύλοφαινόλη-4 έχει μεγάλη εμπορική, βιομηχανική και οικιακή χρήση, ωστόσο παρά την τοξικότητά της, την δημιουργία καρκινογενέσεων τράβηξαν την προσοχή των επιστημών οι ενδοκρινικές διαταραχές που προκαλεί (Bozkurt & Sanin, 2014). Η NP καταλήγει στο φυσικό περιβάλλον δια μέσου εκρών βιομηχανικής παραγωγής, εξόδου εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων αλλά και από απευθείας απόθεση (Neamtzu & Frimmel, 2006). Εξαιτίας της υδροφοβικότητάς της η ουσία συσσωρεύεται στην ιλύ (Bozkurt & Sanin, 2014).

2.4.3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα (Πίνακας 2-15) που ακολουθεί παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της NP.

Πίνακας 2-15: Φυσικοχημικές ιδιότητες της 4- NP

Εννεύλοφαινόλη-4-Nonylphenol(NP)	
Χημική Δομή	
Μοριακός τύπος	$C_{15}H_{24}O$
Είδος	Ενδοκρινικός διαταράκτης
Χρήση	Χημικό βιομηχανίας
Μοριακό βάρος	220,34
Σημείο Βρασμού	290 - 320 °C
Σημείο τήξης	-8 °C

Εννεύλοφαινόλη-4-Nonylphenol(NP)	
Τάση ατμών	0.109 Pa στους 25°C
Διαλυτότητα στο	7mg/l στους 25°C
Πυκνότητα	0.937 g/mL στους 25° C
LogK _{ow}	4.48
LogK _{oc}	4.4-4.7
pKa	10.3
Σταθερά Henry	3.4X10 ⁻⁵ atm-m ³ /mole στους 25°C

(htt3),(htt4), (htt5), (Nam et al., 2014)

2.4.3.3 Τοξικότητα 4-Nonylphenol

Σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από τους Yu et al. (2013) ως προς την τοξικότητα, λυμάτων και ιλύς από πέντε ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ, ο δείκτης RQ πρόεκυψε μεγαλύτερος από 0.7. Η τιμή αυτή μπορεί να είναι μικρότερη του ορίου της τιμής της μονάδος, ωστόσο δυνητικά υπάρχει η πιθανότητα για περαιτέρω αύξηση του τοξικολογικού κινδύνου της NP, εκτός και αν υπάρξει αποδόμηση της NP κατά την χρήση της επεξεργασμένης ιλύς ως εδαφοβελτιωτικό. Ο δείκτης RQ τόσο κατά την έξοδο των λυμάτων, όσο και στην επεξεργασμένη ιλύ σε έξι ΕΕΛ στην περιοχή της λίμνης Dianchi κυμάνθηκε σε τιμές μικρότερες της μονάδας (Huang et al., 2014).

Οι Balch & Metcalfe (2006) έλεγξαν την τοξικότητα της NP στη *Japanese medaka (Oryzias latipes)*. Κατά την πειραματική διαδικασία εξέθεταν τα εκκολαπτόμενα νεογνά για 100 μέρες σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της NP για να δουν την πορεία ανάπτυξης των δευτερευόντων χαρακτηριστικών του φύλου των ψαριών καθώς και την ανάπτυξη ερμαφρόδιτων χαρακτηριστικών. Στη συγκέντρωση των 29μg/l NP το 80% των εκκολαπτόμενων ψαριών ανέπτυξαν τα δευτερογενή χαρακτηριστικά του φύλου, 40% ανδρικά χαρακτηριστικά, ενώ το 100% των ψαριών υπέστη υπανάπτυξη των θηλών τους. Η παραπάνω μελέτη επιβεβαιώνει ότι η NP είναι μια οιστρογονική ένωση η οποία προκαλεί διαταραχές στη γοναδική ανάπτυξη (δευτερογενών χαρακτηριστικών του φύλου).

2.4.3.4 Συγκεντρώσεις 4-Nonylphenol σε εξόδους ΕΕΛ

Οι Gatidou et al. (2007) πραγματοποίησαν μετρήσεις σε δείγματα από τρεις ΕΕΛ στην πόλη, στο νοσοκομείο και στο Πανεπιστήμιο της Λέσβου. Η NP ανιχνεύτηκε κατά την είσοδο των λυμάτων σε 0.04 μg/l, <LOD, 0.09μg/l αντίστοιχα. Κατά την έξοδο οριακά η τιμή της συγκέντρωσης αυξήθηκε σε 0.07μg/l για την εγκατάσταση στην πόλη της Λέσβου, ενώ στις άλλες δυο εγκαταστάσεις οι τιμές των συγκεντρώσεων δεν ήταν ανιχνεύσιμες. Δειγματοληψία και μετέπειτα ανάλυση για την εύρεση της παρουσίας ή μη της NP κατά την είσοδο αλλά και την έξοδο των λυμάτων σε ΕΕΛ στην Θεσσαλονίκη πραγματοποίησαν οι Pothitou & Voutsas (2008). Οι τιμές των συγκεντρώσεων κατά την είσοδο κυμάνθηκαν στα 1574±1063ng/l και κατά την έξοδο σε 786±794ng/l, δηλαδή ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 50% σε ΕΕΛ που εξυπηρετεί αστική περιοχή. Σε δείγματα από ΕΕΛ που εξυπηρετούν βιομηχανίες υφαντουργίας και βυρσοδεψίας οι συγκεντρώσεις σε NP ήταν υψηλότερες. Κατά την είσοδο στην ΕΕΛ κυμάνθηκαν στα 1.16μg/l και 65μg/l αντίστοιχα ενώ κατά την έξοδο 0.54μg/l και 433μg/l. Δηλαδή στην ΕΕΛ που εξυπηρετεί την βιομηχανία της

υφαντουργίας υπήρξε απομάκρυνση κατά 53%, ενώ στην ΕΕΛ που εξυπηρετεί τη βιομηχανία της βυρσοδεψίας υπήρξε αύξηση της NP κατά 566%.

Η συγκέντρωση της NP σε 5 ΕΕΛ που εξυπηρετούν την ευρύτερη περιοχή της Καλιφόρνιας των ΗΠΑ, κατά μέσο όρο κυμάνθηκε στην είσοδο των λυμάτων στα 0.51μg/l και κατά την έξοδο στα 9ng/l (Yu et al., 2013). Κατά την έξοδο δηλαδή των λυμάτων η συγκέντρωση υπήρξε μια τάξη μεγέθους μικρότερη απ' ότι στην είσοδο των εγκαταστάσεων με ποσοστό απομάκρυνσης 98%. Σε αντίστοιχη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους (Huang et al., 2014) στις έξι ΕΕΛ που απορρέουν στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης Dianchi, στην Κίνα η συγκέντρωση της NP βρέθηκε κατά μέσο όρο στα 134.3 ng/l στην είσοδο των εγκαταστάσεων και στα 25.7ng/l στην έξοδο. Ποσοστιαία υπήρξε δηλαδή απομάκρυνση της τάξης του 81%.

2.4.3.5 Συγκεντρώσεις 4-Nonylphenol στην ιλύ

Σε δείγματα επεξεργασμένης ιλύος από την ΕΕΛ της πόλης της Λέσβου η συγκέντρωση της NP προέκυψε ίση με 0,11μg/g (Gatidou et al., 2007). Στα ίδια περίπου επίπεδα κυμάνθηκε η συγκέντρωση και σε ΕΕΛ στην πόλη της Θεσσαλονίκης στα 1089±215ng/g (Pothitou & Voutsas, 2008). Η μέση τιμή της συγκέντρωσης της NP σε ιλύ από πέντε ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ βρέθηκε από τους Yu et al. (2013) να είναι στα 111ng/g. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο το καλοκαίρι όσο και το χειμώνα, με την NP να είναι παρούσα σε μια από τις πέντε εγκαταστάσεις την περίοδο του καλοκαιριού. Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήθηκε πρόσφατα και σε έξι ΕΕΛ στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης Dianchi, στην Κίνα σύμφωνα με την οποία η συγκέντρωση της NP στην ιλύ υπήρξε στα 7.4ng/g, κατά μέσο όρο (Huang et al., 2014).

2.4.3.6 Συγκεντρώσεις 4-Nonylphenol σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Στην λιμνοθάλασσα Formosa της Πορτογαλίας πραγματοποιήθηκαν από τους Rocha et al. (2013) εποχικές δειγματοληψίες σε τρεις ζώνες (επιφανειακά νερά), στις οποίες χωρίστηκε η περιοχή και έπειτα ανιχνεύτηκε η παρουσία της NP σε συγκεντρώσεις οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα (Πίνακας 2-16) που ακολουθεί. Η αύξηση που παρατηρείται στην συγκέντρωση της NP την περίοδο της άνοιξης και του καλοκαιριού, μπορεί να δικαιολογηθεί από την μειωμένη εισροή νερών από τους παρακείμενους ποταμούς οι οποίοι τροφοδοτούν την λιμνοθάλασσα με καθαρό νερό.

Οι Nam et al. (2014) ανίχνευσαν την NP σε δείγματα από τον ποταμό Han στη Σεούλ της Ν. Κορέας. Οι τιμές των συγκεντρώσεων κυμάνθηκαν στα 41.5±55ng/l για την περίοδο του καλοκαιριού, ενώ το χειμώνα δεν ανιχνεύτηκε η NP στα δείγματα.

Πίνακας 2-16:Επίπεδα συγκέντρωσης της NP στη λιμνοθάλασσα Ria Formosa

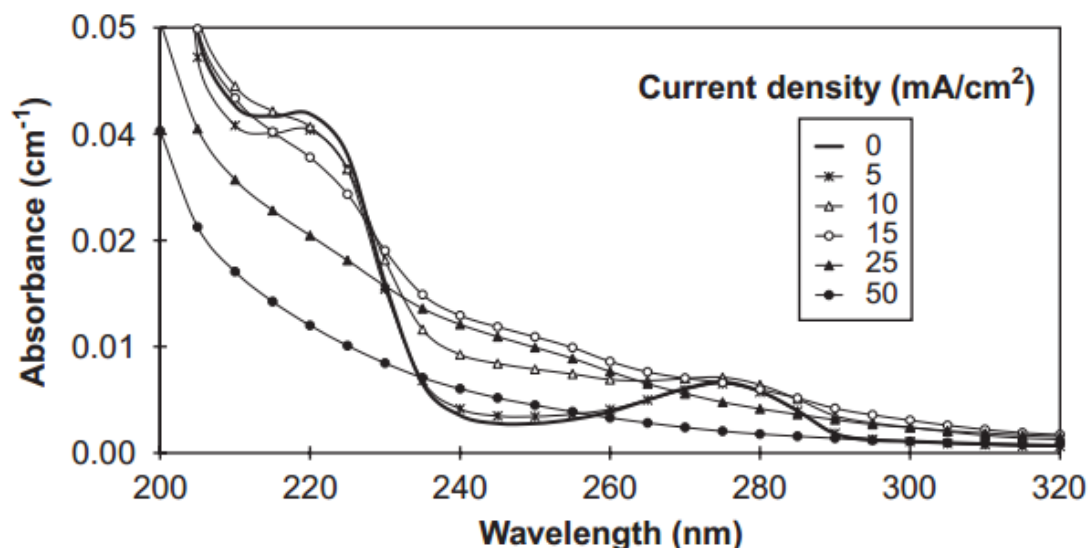
4-NP	Χειμώνας(ng/l)	Άνοιξη(ng/l)	Καλοκαίρι(ng/l)	Φθινόπωρο(ng/l)
Ζώνη I	17.8±2.6	474±97	450±106	206±41
Ζώνη II	12.2±0.7	192±57	511±94	164±20
Ζώνη III	15.1±1.8	315±236	547±68	203±25

(Rocha et al., 2013)

2.4.3.7 Φωτοδιάσπαση 4-Nonylphenol

Το μοριακό φάσμα απορρόφησης της 4-NP φαίνεται στη εικόνα (Εικόνα 2-11) που ακολουθεί. Από τις πρώτες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την διερεύνηση της τύχη της NP κατά την φωτόλυσή της ήταν και αυτή των Aher and al. (1994). Σε έκθεση φιλτραρισμένου φυσικού νερού λίμνης (NP,συγκέντρωση 0.39-1μmol/l) σε ηλιακό φως (0,705kW/m²) ο χρόνος ημιζωής προέκυψε ίσος με 10 -15 ώρες. Ο χρόνος αυτός αντιστοιχεί στην επιφάνεια του νερού καθότι μειώνεται περίπου μιάμιση φορά με την αύξηση του βάθους κατά 20 με 25 cm απ' την επιφάνεια του νερού.

Η ομάδα των Li et al. (2013) πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων με σκοπό να ελέγξει κατά πόσο παράγοντες όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας ή η σύσταση του διαλύματος επηρεάζουν το ρυθμό απομάκρυνσης της NP κατά την φωτοαποδόμησή της. Ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώθηκε καθώς η συγκέντρωση της NP αυξάνονταν όπως φαίνεται και από τον πίνακα (Πίνακας 2-17) που ακολουθεί.



Εικόνα 2-11: Μοριακό φάσμα απορρόφησης του 4-Nonylphenol(καμπύλη 0) Πηγή:Kim et al. (2005)

Πίνακας 2-17:Ρυθμοί απομάκρυνσης της NP για διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων

Συγκέντρωση της NP	Χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ (min)	Συνθήκες ακτινοβολίας	Βιβλιογραφική αναφορά
40(μg/l)	102.97	500W/m ² και 20°C	(Li et al., 2013)
400(μg/l)	206.25		
5.0(mg/l)	441.40	750W/m ² και 30°C	
	Ρυθμός απομάκρυνσης		
$1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$3.6 \times 10^{-2} (\text{h}^{-1})$	UV(200≤λ≤400nm),10°C, pH 5.4	(Neamțu & Frimmel, 2006)
$2.55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1.257 \times 10^{-2} (\text{h}^{-1})$		
0.08mg/g	0.001	UV(χαμηλής πίεσης Hg λάμπα 75W,253.7nm), pH 7	(Zhang & Li, 2014)
0.14mg/g	0.001		
0.31mg/g	0.001		

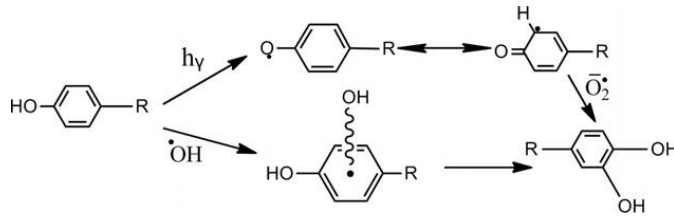
Η μεγαλύτερη συγκέντρωση της NP δρα σαν εσωτερικό φίλτρο το οποίο καθιστά το διάλυμα λιγότερο διαπερατό στην ηλιακή ακτινοβολία και επιπλέον τα ενδιάμεσα παραπροϊόντα που δημιουργούνται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανταγωνίζονται τα μόρια της NP και μειώνουν το ρυθμό απομάκρυνσης (Li et al., 2013). Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνει και προγενέστερη μελέτη των Neamțu & Frimmel (2006), τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στον πίνακα (Πίνακας 2-17).

Σε πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Zhang & Li (2014) οι ρυθμοί απομάκρυνσης σε ιλύ από ΕΕΛ στην Σαγκάη της Κίνας για διαφορετικές συγκεντρώσεις της NP προέκυψαν ίδιοι όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 2-17).

Κατά τους Neamțu & Frimmel (2006) με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος αυξάνεται και ο βαθμός απομάκρυνσης της NP στις ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας (προσομοίωση ηλιακής-UV ακτινοβολίας). Έπειτα από 10 ώρες έκθεσης και 10°C η απομάκρυνση από αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης $2.55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ NP σε υπερκάθαρο νερό υπήρξε 11%. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 25°C η απομάκρυνση αυξήθηκε στα 41%.

Στηριζόμενοι στην παραπάνω έρευνα η ομάδα των Li et al. (2013) πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης για διάλυμα φυσικού νερού συγκέντρωσης 40μg/l NP και ακτινοβολούμενο με 500W/m² είναι μεγαλύτεροι στους 20°C και 30°C απ' ότι στους 10°C, χωρίς ωστόσο να είναι ακριβώς σαφής η επίδραση της θερμοκρασίας. Γενικά μια αύξηση στη θερμοκρασία επιταχύνει τον ρυθμό κίνησης των μορίων της NP, αδυνατίζοντας έτσι τους χημικούς δεσμούς και αυξάνοντας τον ρυθμό απομάκρυνσης. Ωστόσο οι αντιδράσεις φωτόλυσης προάγονται από την ενέργεια του φωτός και όχι τόσο από την θερμική ενέργεια, για αυτό και η επιρροή της θερμοκρασία στη φωτόλυση είναι περιορισμένη (Li et al., 2013).

Όσο η ένταση της ακτινοβολίας αυξάνεται τόσο ο ρυθμός αποδόμησης αυξάνεται καθώς η μεγαλύτερη ένταση παρέχει περισσότερη ενέργεια στα μόρια της NP (Li et al., 2013). Η ίδια ομάδα εξέτασε και την φωτοαποδόμηση της NP σε φυσικό θαλασσινό νερό καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός αποδόμησης είναι μικρότερος σε σχέση με το απιονισμένο νερό. Η διαφορά αυτή στους ρυθμούς έγκειται στην παρουσία διαφόρων οργανικών και άλλων συστατικών του φυσικού θαλασσινού νερού και κατ' επέκταση στην αλληλεπίδραση τους με την NP. Ο μηχανισμός φωτοαποδόμησης της NP φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 2-12) που ακολουθεί.



Εικόνα 2-12:Μηχανισμός φωτοαποδόμησης της NP σε φυσικό θαλασσινό νερό Πηγή: Li et al., 2013)

Κατά την φωτοαποδόμηση της NP παρουσία του H_2O_2 , η HPLC ανάλυση έδειξε την εξάλειψη της NP και την δημιουργία δύο νέων προϊόντων, της φαινόλης και της 1,4-dihydroxybenzene(DHB) (Neamțu & Frimmel, 2006).

2.4.3.8 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

Έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Li et al. (2013) στην Κίνα σχετικά με το πόσο επηρεάζει η τιμή του pH του διαλύματος την φωτοαποδόμηση της NP κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η NP αποδομείται γρηγορότερα σε αλκαλικό περιβάλλον. Η πρόσφατη παραπάνω έρευνα επιβεβαίωσε προγενεστέρως αποτελέσματα των (Neamțu & Frimmel, 2006), οι οποίοι κατέληξαν σε ρυθμούς απομάκρυνσης της τάξης των $4.23 \times 10^{-2} h^{-1}$ για τιμή pH 5.4 και $1.25 \times 10^{-2} h^{-1}$ για τιμή pH 8.5 σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού συγκέντρωσης $2.55 \times 10^{-5} mol/l$ NP, $10^\circ C$ ακτινοβολούμενο από πηγή προσομοίωσης ηλιακής UV ακτινοβολίας. Σε αναλογία με άλλες φαινόλες μπορεί αν θεωρηθεί πιθανόν ότι οι αποπρωτονιωμένες ενώσεις της NP αντιδρούν μια τάξη μεγέθους γρηγορότερα από τις μη διαχωρισμένες ενώσεις. Το κατά πόσο η NP θα είναι διαχωρισμένη εξαρτάται από το pH του διαλύματος (Neamțu & Frimmel, 2006).

Οι Zhang & Li (2014) ερεύνησαν το κατά πόσο επηρεάζει το pH τη φωτοαποδόμηση της NP στην επεξεργασμένη ύλη, σε δείγματα από ΕΕΛ στην Σαγκάη της Κίνας τα οποία ακτινοβολήθηκαν με UV ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι ο ρυθμός αποδόμησης αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH από 3 σε 5 και έπειτα στα 7, περαιτέρω όμως αύξηση σε τιμές 9 και 11 οδήγησαν σε μείωση της τιμής του ρυθμού αποδόμησης.

2.4.4 Αιθοξυλικές εννεύλοφαινόλες-Ethoxylates Nonylphenol

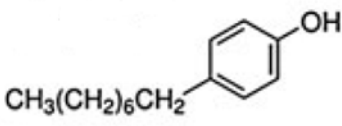
Οι αιθοξυλικές εννεύλοφαινόλες αντιπροσωπεύουν μια σημαντική ομάδα μη ιοντικών ενώσεων οι οποίες χρησιμοποιούνται παγκόσμια ως συστατικά σε έναν μεγάλο αριθμό σκευασμάτων οικιακής και εμπορικής χρήσης, όπως απορρυπαντικά, καλλυντικά, υδροχρώματα, μελάνια και προϊόντα κλωστοϋφαντουργίας (Birkett & Lester, 2003). Κατά την βιοαποδόμηση, οι υδρόφιλες αιθοξυλικές αλυσίδες αυτών των ενώσεων μετασχηματίζονται σε μονοαιθοξυλικές (NP₁EO) και διαιθοξυλικές (NP₂EO). Οι NP₁EO και NP₂EO έπειτα βιοαποδομούνται στη εννεύλοφαινόλη η οποία είναι περισσότερο λιποφιλική, τοξική και μη βιοδιασπάσιμη (Gatidou et al., 2007). Οι NP₁EO και NP₂EO έχουν κατηγορηθεί ότι προκαλούν πλήθος οιστρογονικών διαταραχών στους υδρόβιους οργανισμούς και έτσι κατηγοριοποιήθηκαν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες από αρκετούς παγκόσμιους οργανισμούς (Birkett & Lester, 2003).

2.4.5 Nonylphenol Monoethoxylate(NP₁EO)

2.4.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα (Πίνακας 2-18) που ακολουθεί παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της NP₁EO.

Πίνακας 2-18:Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP₁EO

Nonylphenol Monoethoxylate(NP ₁ EO)	
Χημική Δομή	
Μοριακός τύπος	C ₁₇ H ₂₈ O ₂
Είδος	Ενδοκρινικός διαταράκτης
Χρήση	Χημικό βιομηχανίας
Μοριακό βάρος	264.41
Σημείο Βρασμού	-
Σημείο τήξης	-
Τάση ατμών	-
Διαλυτότητα στο νερό	-
Πυκνότητα	-
LogK_{ow}	4.17
pKa	-
Σταθερά Henry	-

(Rocha et al., 2013)

2.4.5.2 Τοξικότητα NP₁EO

Η NP₁EO είναι σε χαμηλό ποσοστό οιστρογονικά τοξική στην Japanese medaka (*Oryzias latipes*), σε συγκέντρωση μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από την χαμηλότερη παρατηρούμενη ομόλογη της NP (Balch & Metcalfe, 2006).

2.4.5.3 Συγκεντρώσεις NP₁EO σε εξόδους ΕΕΛ

Οι Pothitou & Voutsas (2008) ερεύνησαν την παρουσία της NP₁EO σε ΕΕΛ που εξυπηρετεί την περιοχή της Θεσσαλονίκης. Η συγκέντρωσή της κατά την είσοδο μετρήθηκε στα 2224 ± 1772 ng/l και κατά την έξοδο στα 154 ± 242 ng/l, ποσοστιαία απομάκρυνση δηλαδή της τάξης του 93%. Σε εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται βιομηχανικά λύματα υφαντουργίας και βυρσοδεψίας η NP₁EO ανιχνεύτηκε σε μεγάλες ποσότητες κατά την είσοδο 7.9 μg/l και 15.4 μg/l και κατά την έξοδο σε 0.71 μg/l και 167 μg/l. Επήλθε δηλαδή αύξηση της συγκέντρωσης αντί για μείωση (Pothitou & Voutsas, 2008).

Σε δείγματα από έξι ΕΕΛ που απορρέουν στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης Dianchi στην Κίνα, ανιχνεύτηκε η NP₁EO στην είσοδο των εγκαταστάσεων στα 1034.0 ng/l, και στην έξοδο στα 239.2 ng/l κατά μέσο όρο (Huang et al., 2014). Σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από τους Gatidou et al. (2007) σε ΕΕΛ στην πόλη της Λέσβου, στο νοσοκομείο και στο πανεπιστήμιο, βρέθηκε η NP₁EO στην είσοδο της εγκατάστασης με τις κάτωθι συγκεντρώσεις των 0.75 μg/l, 2.63 μg/l, 0.79 μg/l και στην έξοδο με 0.56 μg/l, 5.22 μg/l, <LOD αντίστοιχα. Στη μία δηλαδή από τις τρεις εγκαταστάσεις υπήρξε αύξηση της NP₁EO μετά από τα στάδια επεξεργασίας της εγκατάστασης.

2.4.5.4 Συγκεντρώσεις NP₁EO στην ιλύ

Η NP₁EO αποτελεί το κύριο προϊόν κατά την αποδόμηση των αιθοξυλικών εννεύλοφαινολών (NPnEOs). Για αυτό και παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης στην επεξεργασμένη ιλύ. Σε λυματολάσπη από έξι ΕΕΛ στην περιοχή της λίμνης Dianchi, στην Κίνα η συγκέντρωση της NP₁EO καταλαμβάνει ένα εύρος τιμών από 651.9-4386.0 ng/g (Huang, et al., 2014). Σε επεξεργασμένη ιλύ από ΕΕΛ στην Θεσσαλονίκη η συγκέντρωση της NP βρέθηκε να είναι στα 1080 ± 371 ng/g (Pothitou & Voutsas, 2008).

2.4.5.5 Συγκεντρώσεις NP₁EO σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Οι Zhang et al. (2014) ανέλυσαν δείγματα από τον ποταμό Songhua της Βορειανατολικής Κίνας. Η NP₁EO ήταν παρούσα σε 26 από τα 26 δείγματα και η συγκέντρωσή της κατά μέσο όρο βρέθηκε να είναι 50 ng/l. Στην περιοχή της λιμνοθάλασσας Ria Formosa, της Πορτογαλίας οι Rocha et al. (2013) ανέλυσαν δείγματα από τρεις ζώνες και οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν φαίνονται στον πίνακα (Πίνακας 2-19) που ακολουθεί.

Πίνακας 2-19: Επίπεδα συγκεντρώσεις της NP₁EO στη λιμνοθάλασσα της Ria Formosa

NP1EO	Χειμώνας(ng/l)	Άνοιξη(ng/l)	Καλοκαίρι(ng/l)	Φθινόπωρο(ng/l)
Ζώνη I	171±25	279±150	135±89	76±3
Ζώνη II	117±6	81±27	79±17	65±19
Ζώνη III	145±17	41±9	102±17	121±23

(Rocha et al., 2013)

2.4.5.6 Φωτοδιάσπαση NP₁EO

Από τις πρώτες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την διερεύνηση της τύχης της NP κατά την φωτόλυσή της ήταν και αυτή των AheI et al. (1994). Σε έκθεση φιλτραρισμένου φυσικού νερού λίμνης σε ηλιακό φως (0,705kW/m²) η συγκέντρωση της NP₁EO παρέμεινε, πρακτικά αμετάβλητη. Αλλάζοντας τις συνθήκες της ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας Hg-λάμπα 700W και αποσταγμένο νερό στο διάλυμα, με αρχική συγκέντρωση της NP₁EO στα 1μmol/l ο ρυθμός απομάκρυνσης προέκυψε 0.06h⁻¹.

2.4.5.7 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

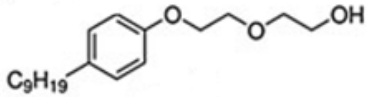
Μέχρι τώρα για την NP₁EO υπάρχει περιορισμένη βιβλιογραφία διότι η επιστημονική έρευνα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο.

2.4.6 Nonylphenol Diethoxylate(NP₂EO)

2.4.6.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον πίνακα (Πίνακας 2-20) που ακολουθεί παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της NP₂EO.

Πίνακας 2-20: Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP₂EO

Nonylphenol Diethoxylate(NP ₂ EO)	
Χημική Δομή	
Μοριακός τύπος	C ₁₉ H ₃₂ O ₃
Είδος	Ενδοκρινικός διαταράκτης
Χρήση	Χημικό βιομηχανίας
Μοριακό βάρος	308.47
Σημείο Βρασμού	-
Σημείο τήξης	-

Τάση ατμών	9.14×10 ⁻⁹ mmHg στους 25°C
Nonylphenol Diethoxylate(NP₂EO)	
Διαλυτότητα στο νερό	1.051mg/l στους 25°C
Πυκνότητα	-
LogK_{ow}	4.20
pKa	-
Σταθερά Henry	2.56×10 ⁻⁹ atm·m ³ /mole στους 25°C

(Rocha et al., 2013)

2.4.6.2 Τοξικότητα NP₂EO

Μέχρι τώρα για την NP₂EO υπάρχει περιορισμένη βιβλιογραφία διότι η επιστημονική έρευνα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο.

2.4.6.3 Συγκεντρώσεις NP₂EO σε εξόδους ΕΕΛ

Σε μετρήσεις που πραγματοποίησαν οι Pothitou & Voutsas (2008) σε ΕΕΛ με αστικά λύματα, στην Θεσσαλονίκη ανίχνευσαν την παρουσία της NP₂EO τόσο στην είσοδο, όσο και στην έξοδο της εγκατάστασης, σε συγκεντρώσεις που το εύρος τους κυμαίνεται στα 1479±1093ng/l και 87±78ng/l αντίστοιχα. Η ποσοστιαία δηλαδή απομάκρυνση που επιτυγχάνεται στην ΕΕΛ είναι στα 94%. Σε λύματα ωστόσο που προέρχονται από βιομηχανικές εγκαταστάσεις υφαντουργίας και βυρσοδεψίας οι συγκεντρώσεις σε NP₂EO στην είσοδο αλλά και στην έξοδο των ΕΕΛ κυμάνθηκαν στα 10.5μg/l, 0.61μg/l, 12.5μg/l, 52μg/l αντίστοιχα. Στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης Dianchi απορρέουν έξι ΕΕΛ, η συγκέντρωση της NP₂EO κυμάνθηκε κατά μέσο όρο στην είσοδο των εγκαταστάσεων στα 1225.0ng/l και στη έξοδο στα 238.4ng/l (Huang et al., 2014). Σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από τους Gatidou et al. (2007) σε ΕΕΛ στην πόλη της Λέσβου, στο νοσοκομείο και στο πανεπιστήμιο, βρέθηκε η NP₂EO στην είσοδο της εγκατάστασης με τις κάτωθι συγκεντρώσεις των 0.68μg/l, 3.60μg/l, 1.75μg/l και στην έξοδο με 1.05μg/l, 3.43μg/l, 0.68μg/l αντίστοιχα. Στη μία δηλαδή από τις τρεις εγκαταστάσεις υπήρξε αύξηση της NP₂EO μετά από τα στάδια επεξεργασίας της εγκατάστασης.

2.4.6.4 Συγκεντρώσεις NP₂EO στην ιλύ

Η συγκέντρωση της NP₂EO στην επεξεργασμένη ιλύ από ΕΕΛ στην πόλη της Θεσσαλονίκης βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης (Pothitou & Voutsas, 2008). Οι Huang et al. (2014) πραγματοποίησαν μετρήσεις σε δείγματα επεξεργασμένης ιλύς από έξι ΕΕΛ στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης Dianchi, στην Κίνα. Η συγκέντρωσή της κυμάνθηκε στα 1660.0ng/g κατά μέσο όρο.

2.4.6.5 Συγκεντρώσεις NP₂EO σε επιφανειακά και υπόγεια νερά

Οι Zhang et al. (2014) ανέλυσαν δείγματα από τον ποταμό Songhua της Βορειανατολικής Κίνας. Η NP₂EO ήταν παρούσα σε 26 από τα 26 δείγματα και η συγκέντρωσή της κατά μέσο όρο βρέθηκε να είναι 50 ng/l. Στην περιοχή της λιμνοθάλασσας Ria Formosa, της

Πορτογαλίας οι Rocha et al. (2013) ανέλυσαν δείγματα από τρεις ζώνες και οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν φαίνονται στον πίνακα (Πίνακας 2-21) που ακολουθεί. Η αύξηση που παρατηρείται την περίοδο του καλοκαιριού και της άνοιξης αιτιολογείται από την αύξηση του πληθυσμού λόγω τουρισμού καθώς και την αύξηση της θερμοκρασία των υδάτων.

Πίνακας 2-21:Συγκεντρώσεις της NP₂EO στη λιμνοθάλασσα της Ria Formosa

NP ₁ EO	Χειμώνας(ng/l)	Άνοιξη(ng/l)	Καλοκαίρι(ng/l)	Φθινόπωρο(ng/l)
Ζώνη I	99±23	749±128	780±212	166±29
Ζώνη II	49±6	543±65	678±62	237±134
Ζώνη III	75±16	503±85	749±135	474±105

(Rocha et al., 2013)

2.4.6.6 Φωτοδιάσπαση NP₂EO

Μέχρι τώρα για την NP₂EO υπάρχει περιορισμένη βιβλιογραφία διότι η επιστημονική έρευνα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο.

2.4.6.7 Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοαποδόμηση

Μέχρι τώρα για την NP₂EO υπάρχει περιορισμένη βιβλιογραφία διότι η επιστημονική έρευνα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο.

Κεφάλαιο 3^ο

Πειραματικό Μέρος

3.1 Προετοιμασία δειγμάτων για την εκτέλεση των πειραμάτων

3.2 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία

3.3 Προετοιμασία δειγμάτων για την μέτρηση τους στον αέριο φασματογράφο

3.4 Περιγραφή της λειτουργίας του αέριου φασματοφωτόμετρου

3. Πειραματικό μέρος

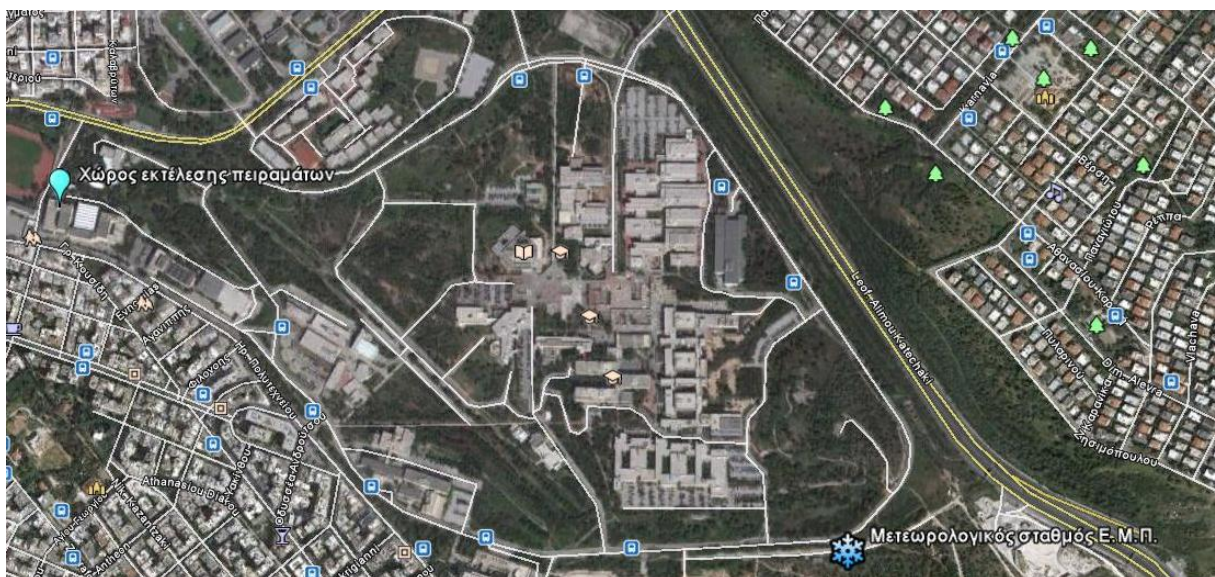
3.1 Προετοιμασία δειγμάτων για την εκτέλεση των πειραμάτων

3.1.1 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 103οC μέχρι να στεγνώσουν, ενώ τα πλαστικά τα αφήνουμε να στεγνώσουν.

3.2 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κατά τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία

Τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν στην ταράτσα του κτηρίου εργαστηρίου υγειονομικής τεχνολογίας με συντεταγμένες 37°58'44.49"B, 23°46'25.06"A, υψόμετρο 180m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας. Παράλληλα για τον έλεγχο της υδρόλυσης των υπό εξέταση ουσιών δείγματα τοποθετήθηκαν και σε σκοτεινό θάλαμο των εγκαταστάσεων του εργαστηρίου υγειονομικής τεχνολογίας. Η ένταση της ακτινοβολίας παρέχονταν από τον μετεωρολογικό σταθμό του ΕΜΠ σε Watt/m^2 . Στην εικόνα (**Εικόνα 3-1**) που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δύο τοποθεσίες.



Εικόνα 3-1: Χώρος εκτέλεσης πειραμάτων και μετεωρολογικός σταθμός ΕΜΠ

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία. Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε την περίοδο 20 Ιανουαρίου μέχρι 6 Φεβρουαρίου 2014 και παρατηρήθηκε ο βαθμός φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών σε pH 7. Το δεύτερο πείραμα έλαβε χώρα από τις 28 Απριλίου έως τις 5 Μαΐου 2014 και παρατηρήθηκε ο

βαθμός της υδρόλυσης των υπό εξέταση ουσιών σε τρία χαρακτηριστικά pH, στο 6, στο 7 και στο 8. Το τελευταίο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δύο ξεχωριστές ημέρες, στις 5 Ιουνίου του 2014 για την εύρεση των παραπροϊόντων φωτοδιάσπασης της κετοπροφαίνης και στις 6 Ιουνίου του 2014 για την εύρεση των παραπροϊόντων φωτοδιάσπασης της δικλοφαινάκης.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για το πρώτο πείραμα αναφέρεται αναλυτικά παρακάτω. Τα ποτήρια ζέσεως ήταν συνολικού όγκου 2.2 λίτρων και αρχικά καλύπτονταν περιμετρικά με αλουμινοχαρτο, 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 2000ng/l έκαστη, 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. 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 περιγράφεται στο κεφάλαιο **3.3.1**. Για το δεύτερο πείραμα ακολουθήθηκε η ίδια περίπου διαδικασία ως προς την προετοιμασία των δειγμάτων με τη διαφορά ότι τα 3 ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν σε σκοτεινό θάλαμο του εργαστηρίου για τον έλεγχο της υδρόλυσης των εξεταζόμενων ουσιών υπό διαφορετικές συνθήκες pH καθώς και ότι το κάθε ποτήρι ζέσεως ρυθμίστηκε σε διαφορετική τιμή pH των 6, 7, 8 με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού (5ml, 6ml, 7ml αντίστοιχα). Για το 3^ο πείραμα και τις δύο μέρες χρησιμοποιήθηκαν 2 ποτήρια ζέσεως, το ένα τοποθετήθηκε σε σκοτεινό θάλαμο υπό κάλυψη και το δεύτερο πανομοιότυπο δείγμα τοποθετήθηκε στην ταράτσα του εργαστηρίου. Τα ποτήρια ζέσεως πληρώθηκαν με 50 ml διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH₃COONH₄) συγκέντρωσης 10mM με ρυθμισμένο pH 7.03. Η συγκέντρωση τόσο της κετοπροφαίνης όσο και της δικλοφαινάκης ήταν στα 4mg/l.

- Απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών μέσω φωτοδιάσπασης (20 Ιανουαρίου-6 Φεβρουαρίου)

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 έντεκα (11) δειγματοληψίες, αναλυτικά περιγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί. Ανά δύο δειγματοληψίες πραγματοποιούνταν έλεγχος του pH και ρύθμισή του. Οι κώδικες

ονομασίες των ποτηριών ζέσεως ήταν SunI, SunII και SunIII για τα ποτήρια που δέχονταν την ηλιακή ακτινοβολία και DarkI, DarkII και DarkIII για τα υπό σκίαση ποτήρια. Οι συνολική ακτινοβολία που δέχθηκαν τα δείγματα και οι συνθήκες στις οποίες διενεργήθηκε το πείραμα αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 3-1) που ακολουθεί.

Πίνακας 3-1:Αναλυτικά δεδομένα των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν για το 1^ο πείραμα

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη(hr)	Θεμοκρασία(°C)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία(W/m ²)
1η	20/1/2014	12:00μ.μ.	0	18.1	0
2η		12:30μ.μ.	0.5		982
3η		13:00μ.μ.	1		2.354
4η		14:30μ.μ.	2.5		5.855
5η		16:30μ.μ.	4.5		8.371
6η	21/1/2014	13:00μ.μ.	25		16.923
7η	22/1/2014	14:00μ.μ.	50	17.1	35.295
8η	23/1/2014	13:00μ.μ.	73	16.1	47.311
9η	24/1/2014	13:00μ.μ.	97	12.6	56.724
10η	28/1/2014	13:00μ.μ.	193	8.6	91.391
11η	6/2/2014	13:00μ.μ.	409	11.2	175.572

- Επίδραση του pH στην υδρόλυση των υπό εξέταση ουσιών (28 Απριλίου – 5 Μαΐου)

Τοποθετήθηκαν τρία ποτήρια ζέσεως σε σκοτεινό θάλαμο των εγκαταστάσεων του εργαστηρίου υγειονομικής τεχνολογίας έτσι ώστε να επιτευχθούν συνθήκες πλήρους συσκότισης για τα τρία ποτήρια. Πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH σε 6, 7 και 8 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, προθέτοντας αντίστοιχα 5ml, 6ml, 7ml αντίστοιχα. Στις συνολικά οκτώ ημέρες που διήρκεσε το πείραμα πραγματοποιήθηκαν εννέα (9) δειγματοληψίες, στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται αναλυτικά. Ανά δύο δειγματοληψίες πραγματοποιούνταν έλεγχος του pH και ρύθμισή του. Οι κωδικές ονομασίες των ποτηριών ζέσεως ήταν D(ark)I(pH 6), DII(pH 7) και DIII(pH 8). Οι αναλυτικές συνθήκες στις οποίες διενεργήθηκε το πείραμα αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 3-2) που ακολουθεί.

- Ενδιάμεσα παραπροϊόντα κατά την φωτοδιάσπαση των φαρμακευτικών ουσιών diclofenac και ketoprofen (5 και 6 Ιουνίου)

Για την εύρεση των ενδιάμεσων σταδίων της φωτοαποδόμησης των δύο ουσιών πραγματοποιήθηκαν δύο ξεχωριστά πειράματα κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Το πρώτο στις 5 Ιουνίου ήταν για τα παραπροϊόντα της κετοπροφαίνης, με την εισαγωγή (spike) 200μl κετοπροφαίνης σε 50ml, άρα συγκέντρωση 4mg/l, ρυθμισμένου pH 7.03 διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH₃COONH₄, συγκέντρωσης 10mM), κατασκευασμένο στα εργαστήρια του τμήματος της Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Τα πρώτο από τα δύο ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκε σε σκοτεινό θάλαμο του εργαστηρίου

Υγειονομικής Τεχνολογίας για την επίτευξη συνθηκών πλήρους συσκότισης και πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες με διαφοράς 120min. Παράλληλα ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως ίδιων ακριβώς συνθηκών με παραπάνω τοποθετήθηκε στην ταράτσα του εργαστηρίου σε περιοχή που δέχονταν την ηλιακή ακτινοβολία ανεμπόδιστα και δειγματοληψίες λήφθηκαν σε χρόνους οι οποίοι αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 3-3) που ακολουθεί. Παρόμοιες συνθήκες πειράματος ακολουθήθηκαν και για την εύρεση των παραπροϊόντων της δικλοφαινάκης με την μόνη διαφορά ότι οι δύο δειγματοληψίες για το σκοτεινό δείγμα πραγματοποιήθηκαν με διαφορά 6 ωρών μεταξύ τους. Για το ακτινοβολούμενο δείγμα οι αναλυτικές συνθήκες ακτινοβολίας και οι χρόνοι δειγματοληψίας αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 3-4) που ακολουθεί.

Πίνακας 3-2:Συνθήκες 2^{ου} πειράματος

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη(hr)	Θεμοκρασία(°C)
1η	28/4/2014	11:15μ.μ.	0	21,5
2η		12:15μ.μ.	1	21
3η		13:15μ.μ.	2	
4η		14:45μ.μ.	3.5	
5η	29/4/2014	11:15μ.μ.	24	18,6
6η	30/4/2014	11:15μ.μ.	48	
7η	1/5/2014	11:15μ.μ.	72	
8η	2/5/2014	11:15μ.μ.	96	
9η	5/5/2014	11:15μ.μ.	168	

Πίνακας 3-3:Συνθήκες ακτινοβολίας 3^{ου} πειράματος, παραπροϊόντα KFN

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία(W/m ²)
1η	5/6/2014	11:20	0	0
2η		11:20	30sec	Απροσδιόριστη
3η		11:21	1min	
4η		11:22:30	2.5min	
5η		11:24	4min	
6η		11:26	6min	
7η		11:28	8min	
8η		11:31	11min	
9η		11:35	15min	845
10η		11:40	20min	1412,6
11η		12:00	40min	2592,9
12η		13:00	60min	6398,6
13η		14:00	120min	10834

Πίνακας 3-4:Συνθήκες ακτινοβολίας 3^{ου} πειράματος, παραπροϊόντα DCF

Αριθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Ώρα	Χρόνος από την έναρξη(min)	Συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία(W/m ²)
1η	6/6/2014	10:45	0	0
2η		10:55	10	762
3η		11:15	30	3087
4η		11:35	50	4745
5η		12:05	80	4795
6η		12:25	100	8004,4
7η		12:45	120	8671,6
8η		13:45	180	12193,4
9η		14:45	240	15660,5
10η		16:45	360	20893,9

3.3 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 διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε διαλυτό δείγμα.

3.3.1 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 (3.4). Στην εικόνα που βρίσκεται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 7) παρουσιάζονται η συσκευή κενού, οι στήλες ενεργοποίησης και η είσοδος της αντλίας.

3.4 Περιγραφή της λειτουργίας του αέριου φασματοφωτόμετρου

3.4.1 Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας

3.4.1.1 Παραγωγοποίηση

Μετά την διαδικασία της εκχύλισης ακολουθεί η παραγωγοποίηση των δειγμάτων. Αρχικά τα δείγματα υφίστανται εξάτμιση έως ότου ξεραθούν με τη βοήθεια αζώτου (N₂). 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.

3.4.1.2 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), καθλωμένου 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:

$$K=CS/CM$$

Όπου CS και CM είναι οι συγκεντρώσεις του συστατικού στην στατική και στην κινητή φάση αντίστοιχα.

- Στήλες

Όταν μια ουσία Α εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο, παρασυρόμενη από την κινητή φάση, εισέρχεται με αυτή στη στήλη. Στο θάλαμο 1, μέρος της ουσίας Α διαλύεται στην διαλυτή φάση με ταχύτατη αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (συντελεστής Κ). Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας Α, 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 Α 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 Κ 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, N₂, Ar, H₂, CO₂ 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) πίεσεως, 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 50–300oC, 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 ή 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. Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η DB5MS (30 m x 0,25 μm x 0,32 mm) από τη Supelco, USA. Το φέρον αέριο είναι το ήλιο (99,999 %) με μια σταθερή ροή 0,9 mL/min.

Κεφάλαιο 4^ο

Ανάλυση αποτελεσμάτων

4.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων 1ου πειράματος φωτοδιάσπασης, απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών υπό το φώς ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό

4.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων-Εποχιακή διακύμανση της ακτινοβολίας

4.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων 2ου πειράματος φωτοδιάσπασης, απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών υπό το φώς ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό σε διαφορετικές τιμές pH 6, 7 και 8

4.4 Ανάλυση αποτελεσμάτων 3ου πειράματος, ενδιάμεσα στάδια φωτοαποδόμησης των φαρμακευτικών ουσιών Diclofenac-Δικλοφαινάκη (DCF) και Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN)

4. Ανάλυση αποτελεσμάτων

Για την διερεύνηση της τύχης των τεσσάρων φαρμακευτικών ουσιών και των πέντε ενδοκρινικών διαταρακτών υπό το φώς ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα όπως αυτά περιγράφηκαν αναλυτικά στην παράγραφο 3.2 του προηγούμενου κεφαλαίου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

4.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων 1^{ου} πειράματος φωτοδιάσπασης, απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών υπό το φώς ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξέλιξη των συγκεντρώσεων των ουσιών αυτών στα διαλύματα, καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνσή τους σε πειραματική διαδικασία διάρκειας 408 ωρών και υπό σταθερή τιμή pH 7.3. Με τον όρο «ακτινοβολούμενο δείγμα» αναφέρεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης για την κάθε ουσία υπό ηλιακή ακτινοβολία, ενώ με τον όρο «σκοτεινό δείγμα» αναφέρεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης στα δείγματα που παρέμειναν και τις 408h σε πλήρη συσκότιση, έτσι ώστε να ελεγχθεί ο βαθμός υδρόλυσης.

4.1.1 Φαρμακευτικές ουσίες

4.1.1.1 Diclofenac-Δικλοφαινάκη (DCF)

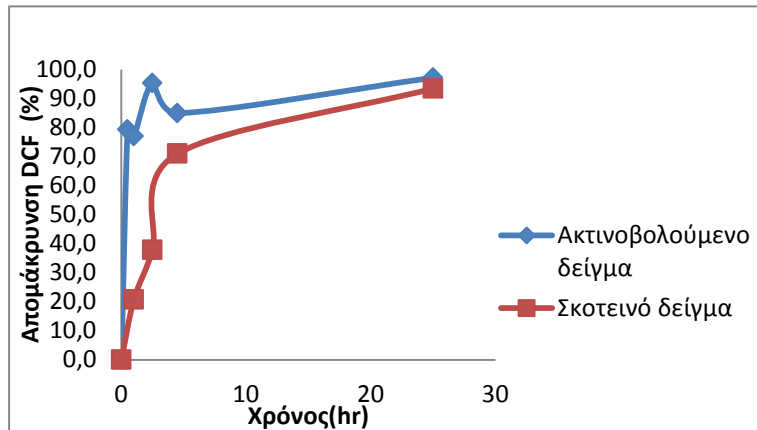
Μετά το πέρας της πρώτης μισής ώρας η απομάκρυνση της DCF έφτασε σε ποσοστό 79.3%. Το ποσοστό απομάκρυνσης συνέχισε να αυξάνεται στα 95.3%, έπειτα από 2.5h έκθεση, αγγίζοντας το 100%, στο τέλος των 50h. Το αρχικό ποσοστό απομάκρυνσης οφείλεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στην φωτοδιάσπαση της ουσίας καθότι μόνο το 20 % του συνολικού ποσοστού απομάκρυνσης οφείλεται στην υδρόλυση της. Με το πέρας των 25 ωρών τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω υδρόλυσης και αντίστοιχα του ακτινοβολούμενου δείγματος ταυτίζονται. Τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται και στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-1) που ακολουθεί.

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-2) η απομάκρυνση της ουσίας DCF ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτη τάξης (μέχρι το 95.3% της απομάκρυνσης του). Από τις εκθετικές συναρτήσεις

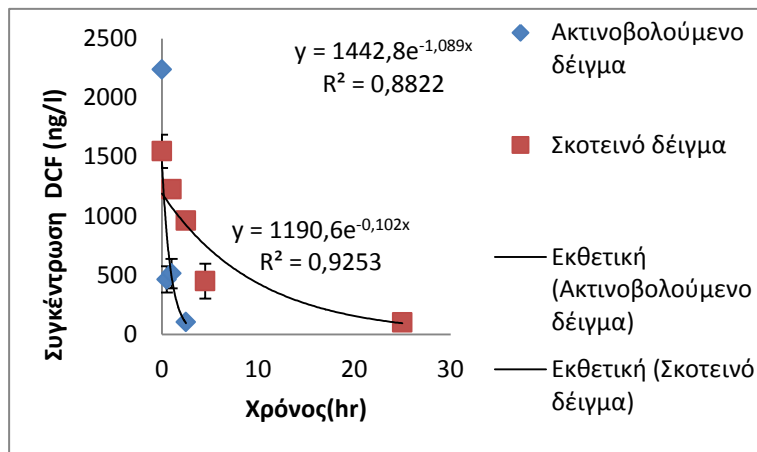
$$C = C_0 \times e^{-kt} \quad (4)$$

προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης ($k_d=0,102$), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας ($k_t=1,089$). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση προκύπτει ($k_{\text{PHOTO}}=0,987\text{h}^{-1}$) ως αποτέλεσμα της διαφοράς των παραπάνω.

$$k_{photo} = k_t - k_d \quad (5)$$



Διάγραμμα 4-1: Ποσοστό απομάκρυνσης DCF (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)



Διάγραμμα 4-2: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της DCF στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας προέκυψε $t_{1/2}=0,7h$, δηλαδή 42min, σύμφωνα με τον τύπο $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα διεθνών ερευνών αναφέρονται συγκεντρωτικά στον πίνακα (Πίνακας 4-1) που ακολουθεί, υποδεικνύοντας ότι η φωτοδιάσπαση είναι ο κυρίαρχος δρόμος αποδόμησης της DCF. Όπως καταγράφεται και στον πίνακα (Πίνακας 4-1) ο χρόνος ημιζωής της DCF εξαρτάται από το είδος της ακτινοβολίας καθώς και την συγκέντρωση του διαλύματος όπως αναφέρουν και οι Zhang et al. (2011). Αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης μειώνεται. Η παραπάνω μεταβολή στον ρυθμό απομάκρυνσης μπορεί να εξηγηθεί με τον παρακάτω μηχανισμό. Αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος ο διαθέσιμος αριθμός φωτονίων ανά μόριο DCF μειώνεται, μειώνοντας έτσι τον ρυθμό φωτοδιάσπασης. Αντίστοιχα σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης παίζει και το είδος της ακτινοβολίας. Η DCF έχει μεγάλο εύρος απορρόφησης στο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας (max 273nm,

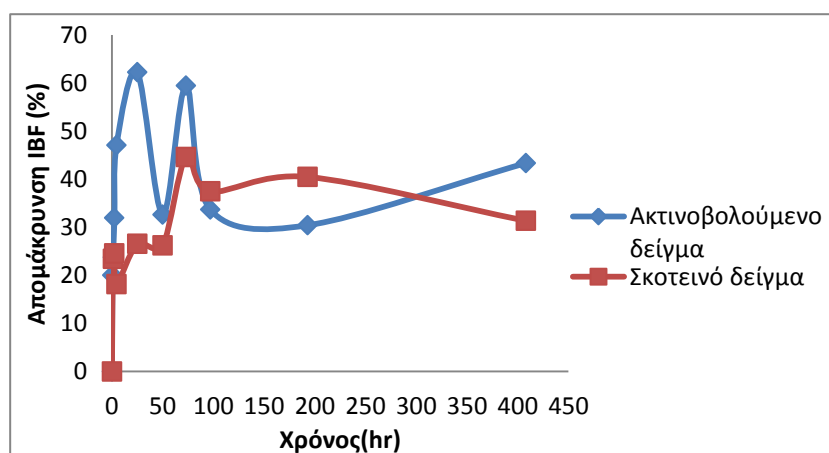
αλλά και μετά τα 300nm) αιτιολογοντάς έτσι τον ταχύτατο ρυθμό φωτοαποδόμησής της (Packer et al., 2003). Συγκριτικά λοιπόν με τα αποτελέσματα των διεθνών ερευνών ο χρόνος ημιζωής παρουσιάζεται αυξημένος, καθότι η συνολική ακτινοβολία, η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος και γενικά οι συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας διαφέρουν, ωστόσο κυμαίνονται σε παραπλήσια επίπεδα.

Πίνακας 4-1:Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της DCF σε φωτοδιάσπαση

Συνθήκες ακτινοβολίας	Συγκέντρωση διαλύματος	pH διαλύματος	Ρυθμός απομάκρυνσης	Χρόνος ημιζωής	Βιβλιογραφική αναφορά
350 W Xenon lamp	0.015mmol/l	Δεν αναφέρεται	Δεν αναφέρεται	15min	(Zhang et al., 2011)
φυσικό ηλιακό φως, Minneapolis, ΗΠΑ, 45° γεωγραφικό πλάτος	100 μM	7	Δεν αναφέρεται	39min	(Packer et al., 2003)
UV ακτινοβολία, 200-450nm	1mg/l	6.4	0.04s ⁻¹	μερικά λεπτά	(Salgado et al., 2013)

4.1.1.2 Ιβουπροφαίνη-Ibuprofen (IBF)

Μετά το πέρας της πρώτης μισής ώρας το ποσοστό απομάκρυνσης της IBF στο ακτινοβολούμενο δείγμα έφτασε μόνο το 20%, ενώ στο τέλος των 408 ωρών το ποσοστό απομάκρυνσης δεν ξεπέρασε τελικά σε ποσοστό το 43%. Ωστόσο στις πρώτες 25 ώρες παρατηρείται ένα ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 62%, ποσοστό που οφείλεται κυρίως στην φωτοδιάσπαση της ουσίας καθότι το αντίστοιχο ποσοστό του σκοτεινού δείγματος βρέθηκε να είναι 26%. Τα ποσοστά των απομακρύνσεων κατά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της υδρόλυσης, παρουσιάζονται στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-3) που ακολουθεί.

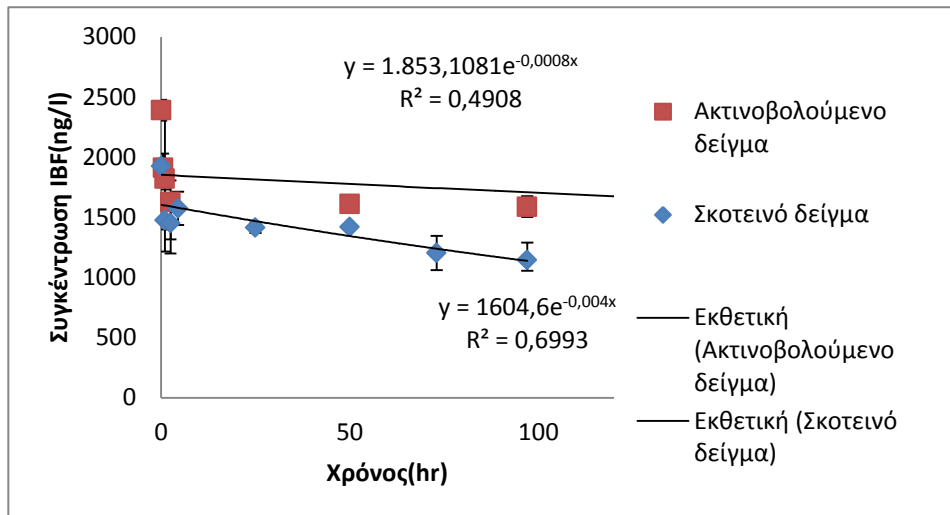


Διάγραμμα 4-3: Ποσοστό απομάκρυνσης IBF (υπερκαθαρό νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-4) η απομάκρυνση της ουσίας IBF ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτη τάξης. Από τις εκθετικές συναρτήσεις και τον τύπο (4) δεν εξήχθη

κάποιος ρυθμός απομάκρυνσης ούτε και ο χρόνος ημιζωής της ουσίας. Σύμφωνα με τον τύπο $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ δεν προέκυψε μετρήσιμος χρόνος ημιζωής για την IBF.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα διεθνών ερευνών αναφέρονται συγκεντρωτικά στον πίνακα (Πίνακας 4-2) που ακολουθεί. Οδηγείτε λοιπόν κανείς στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης εξαρτάται κυρίως από το είδος της ακτινοβολίας. Η φωτοσταθερότητα της εξηγείται από το μικρό εύρος απορρόφησης του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, υποδεικνύοντας τη φωτοδιάσπαση ως δευτερεύων μηχανισμός αποδόμησης της IBF



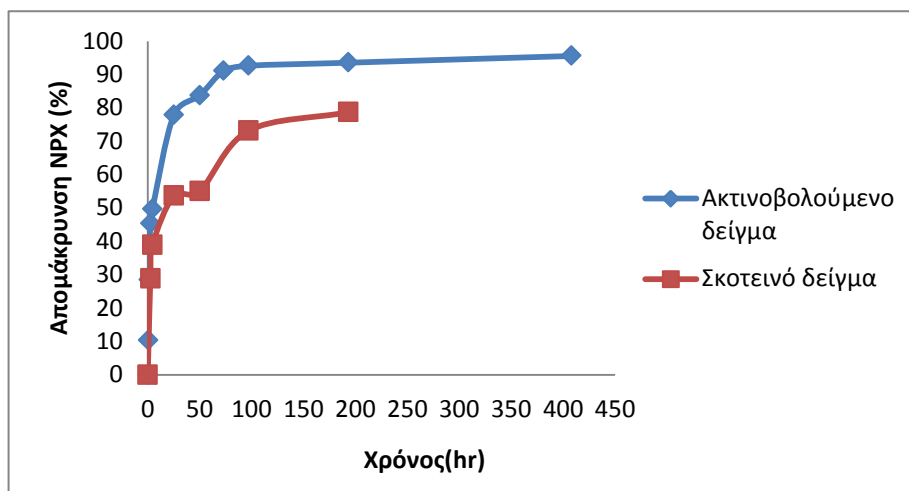
Διάγραμμα 4-4:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της IBF στο διάλυμα (υπερκαθαρό νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Πίνακας 4-2: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της IBF σε φωτοδιάσπαση

Συνθήκες ακτινοβολίας	Συγκέντρωση διαλύματος	pH διαλύματος	Ρυθμός απομάκρυνσης	Χρόνος ημιζωής	Βιβλιογραφική αναφορά
Hg-vapor lamp(450W)	75μM	Δεν αναφέρεται	$3.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	Δεν αναφέρεται	(Packer et al., 2003)
Xenon lamp (300-800nm)	10-40mg/l	7	0.17 h^{-1}	4.00h	(Bayona et al., 2009)
φυσικό ηλιακό φως, Βαρκελώνη, 41°23'N, 2°6'E, 270W/m ² κατά μέσω όρο	10-40mg/l, Besos river	7.84	0.002 h^{-1}	324h	
500W Xenon lamp, 25°C	10μM	7	0.0025 h^{-1}	200h	(Jacobs et al., 2011)

4.1.1.3 Ναπροξένη-Naproxen (NPX)

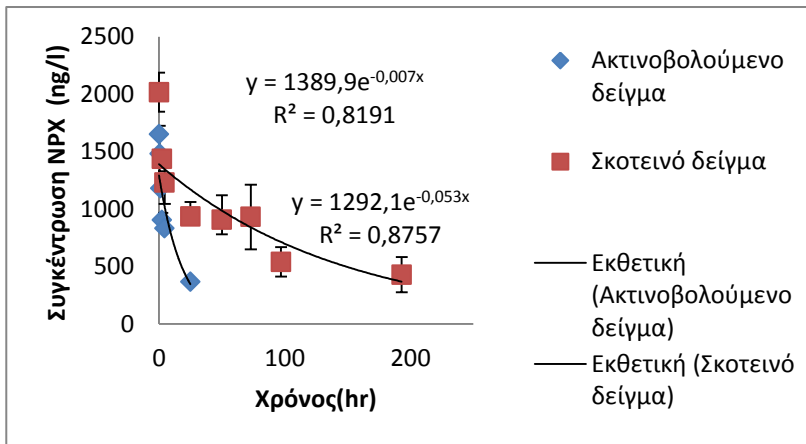
Κατά την φωτοδιάσπαση της ναπροξένης παρατηρήθηκε ένα ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 10% κατά την πρώτη δειγματοληψία της μισής ώρας και προοδευτικά παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης. Έτσι στις πρώτες 4.5 ώρες το ποσοστό φτάνει σχεδόν το 50%, ενώ από τις 73 ώρες και έπειτα το ποσοστό αυτό ξεπερνάει το 90%. Το αντίστοιχο ποσοστό υδρόλυσης βρέθηκε να είναι μόνο 50% τις πρώτες 73 ώρες, ενώ τελικά δεν ξεπέρασε το 78%. Τα παραπάνω ποσοστά φαίνονται και γραφικά στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-5) που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4-5: Ποσοστό απομάκρυνσης NPX (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-6) η απομάκρυνση της ουσίας NPX ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτη τάξης (μέχρι το 77% της απομάκρυνσης του). Από τις εκθετικές συναρτήσεις και τον τύπο (4), προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης ($k_d = 0,007$), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας ($k_t = 0,053$). Επομένως ο ρυθμός φωτοδιάσπασης προκύπτει ($k_{\text{PHOTO}} = 0,046 \text{h}^{-1}$) ως αποτέλεσμα του τύπου (5). Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας προέκυψε $t_{1/2} = 15,07 \text{h}$, σύμφωνα με τον τύπο $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα διεθνών ερευνών αναφέρονται συγκεντρωτικά στον πίνακα (Πίνακας 4-3) που ακολουθεί, υποδεικνύοντας ότι η φωτοδιάσπαση είναι ο πρωτεύον μηχανισμός αποδόμησης της NPX, ωστόσο εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τα συστατικά του διαλύματος και το είδος της ακτινοβολίας. Η άμεση φωτοδιάσπαση της NPX αιτιολογείται από το ευρύ φάσμα απορρόφησης της ορατής UV ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός, με μέγιστες τιμές εκείνες των 230nm. Έτσι ο χρόνος ημιζωής προέκυψε αρκετά μικρότερος από τον αντίστοιχο των Packer et al. (2003). Ο ρυθμός αποδόμησης παρουσιάζεται μειωμένος κυρίως εξαιτίας της παρουσίας και άλλων οργανικών συστατικών στο διάλυμα (φυσικό νερό ποταμού), τα οποία δεσμεύουν διαθέσιμα φωτόνια ανα μόρια NPX.



Διάγραμμα 4-6: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NPX στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Πίνακας 4-3: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NPX σε φωτοδιάσπαση

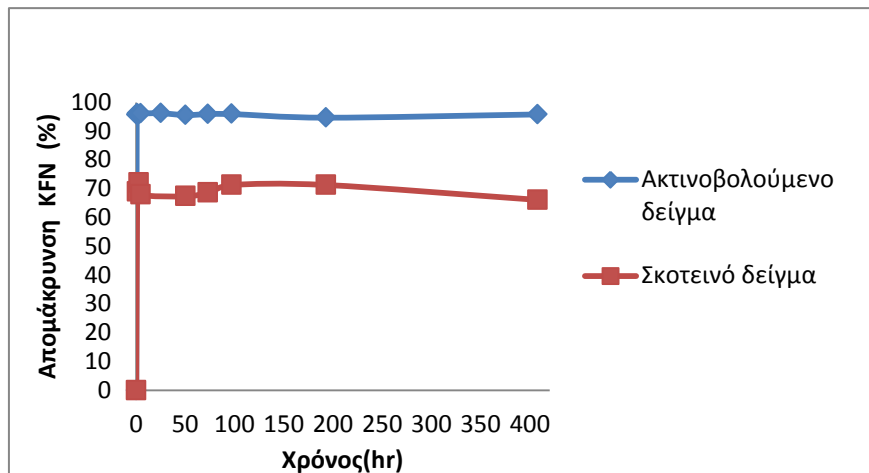
Συνθήκες ακτινοβολίας	Συγκέντρωση διαλύματος	pH διαλύματος	Ρυθμός απομάκρυνσης	Χρόνος ημιζωής	Βιβλιογραφική αναφορά
φυσικό ηλιακό φως θερινής περιόδου, 45° γεωγραφικό πλάτος	50μM, φυσικό νερό (Mississippi water)	8	1.64±0.54 (×10 ² min)	42min	(Packer et al., 2003)
	50μM, υπερκάθαρο νερό	7	2.08±0.14 (×10 ² min)	Δεν αναφέρεται	
UV/VUV(254/185nm) (26.1mWcm ⁻²)	1×10 ⁻⁴ M, ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα	7.4	Δεν αναφέρεται	8min	(Arany et al., 2013)
VUV(172nm) (Xenon lamp)			Δεν αναφέρεται	10min	
UV(254nm)			Δεν αναφέρεται	20min	

4.1.1.4 Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN)

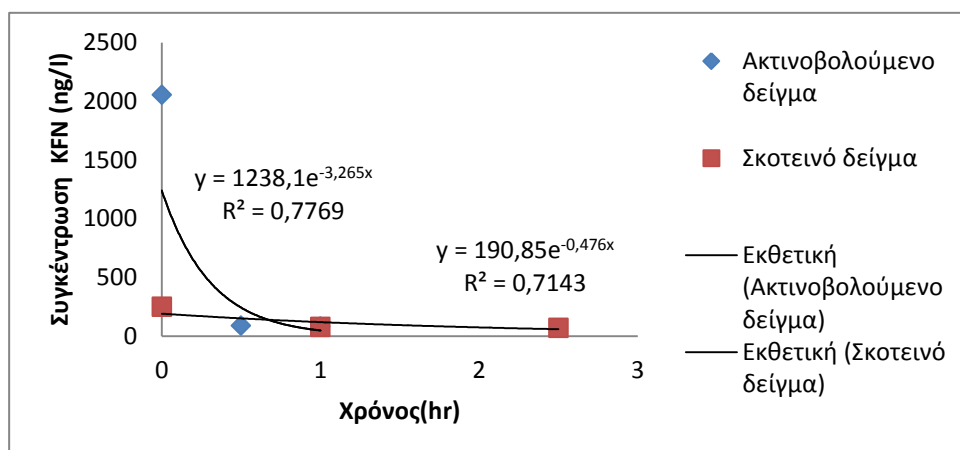
Έπειτα από έκθεση του διαλύματος στην ηλιακή ακτινοβολία στην πρώτη μισή ώρα παρατηρήθηκε απομάκρυνση σε ποσοστό 95.7%, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης μετά το πέρας της πρώτης ώρας για το μη ακτινοβολούμενο δείγμα ήταν μόλις 69%. Περίπου δηλαδή το 25% του ποσοστού απομάκρυνσης οφειλόταν στην φωτοαποδόμηση. Τα παραπάνω μπορούν να παρατηρηθούν και στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-7) που ακολουθεί.

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-8) η απομάκρυνση της ουσίας KFN ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτης τάξης. Από τις εκθετικές συναρτήσεις και τους τύπους (4) προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης ($k_d = 0,476$), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας ($k_t = 3,265$). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση προκύπτει ($k_{\text{PHOTO}} = 2,789\text{h}^{-1}$) ως αποτέλεσμα της διαφοράς των

παραπάνω σύμφωνα με τον τύπο (5). Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας προέκυψε $t_{1/2} = 0,25h$, δηλαδή 15min σύμφωνα με τον τύπο $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.



Διάγραμμα 4-7: Ποσοστό απομάκρυνσης KFN (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)



Διάγραμμα 4-8: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της KFN στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα διεθνών ερευνών αναφέρονται συγκεντρωτικά στον πίνακα (Πίνακας 4-4) που ακολουθεί, υποδεικνύοντας ότι η φωτοδιάσπαση είναι ο κυρίαρχος δρόμος αποδόμησης της KFN. Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης της ουσίας προέκυψε κατά πολύ μεγαλύτερος του ρυθμού υδρόλυσής της. Ωστόσο εξαρτάται και από το είδος της ακτινοβολίας, σε ίδιες συνθήκες πειράματος με διαφορετική πηγή φωτός ο χρόνος ημιζωής προέκυψε κατά πολύ μικρότερος ύστερα από έκθεση σε προσομοιωτή ηλιακού φωτός (Bayona et al., 2009).

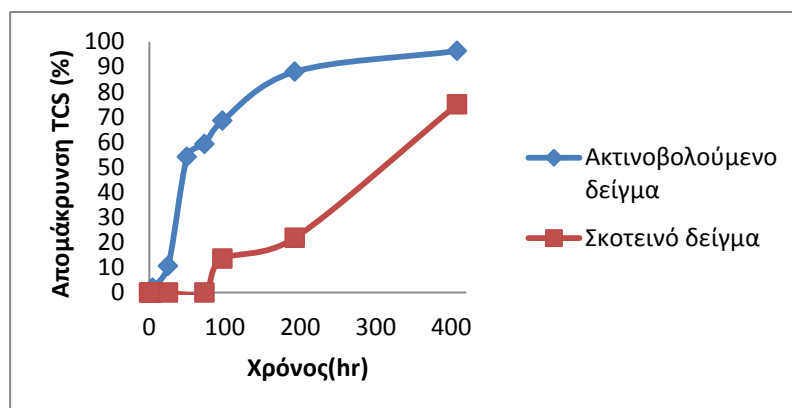
Πίνακας 4-4: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της KFN σε φωτοδιάσπαση

Συνθήκες ακτινοβολίας	Συγκέντρωση διαλύματος	pH διαλύματος	Ρυθμός απομάκρυνσης	Χρόνος ημιζωής	Βιβλιογραφική αναφορά
UV ακτινοβολία/ χαμηλής πίεσης (LP Hg lamp, μονοχρωματικής ακτινοβολίας στα 254 nm ($1500\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$))	1mgL^{-1}	6.4	$0,00018\text{s}^{-1}$	150 min (για 78% απομάκρυνση)	(Salgado et al., 2013)
φυσικό ηλιακό φως, θερινής περιόδου Βαρκελώνη (41°23' N, 2°6' E)	10-40mg/l	7	Δεν αναφέρεται	2.4min	(Bayona et al., 2009)
προσομοιωτής ηλιακού φωτός (Xenon lamp, 507.5Wm^{-2} , 300-800nm, 45°C)			0.987h^{-1}	0,009h (0.54min)	

4.1.2 Ενδοκρινικοί διαταράκτες

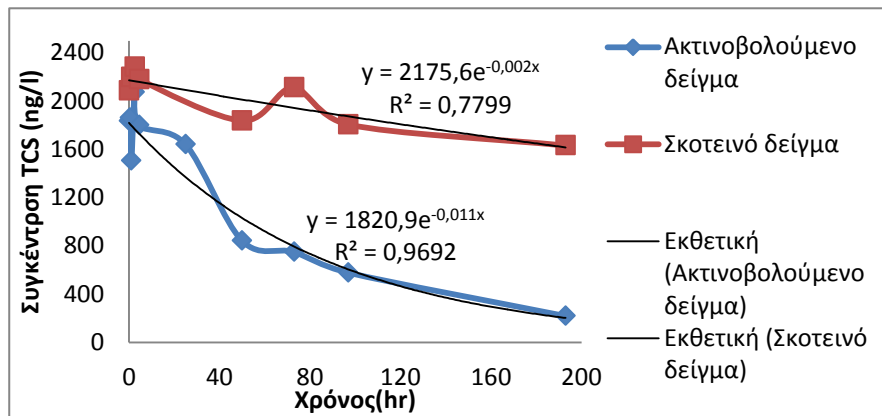
4.1.2.1 Τρικλοζάνη-Triclosan (TCS)

Κατά τις πρώτες ώρες έκθεσης της τρικλοζάνης στην ηλιακή ακτινοβολία παρατηρείται σχεδόν μηδενική απομάκρυνση, ωστόσο μετά το πέρας των 50 ωρών παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης της TCS στο διάλυμα περίπου κατά 54%, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το σκοτεινό δείγμα ήταν μόλις 11%, καταλήγοντας έτσι στο συμπέρασμα ότι περίπου το 40% της απομάκρυνσης οφείλεται στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και όχι στην υδρόλυση αυτής. Μετά το πέρας των 408 ωρών της πειραματικής διαδικασίας έχει επιτευχθεί ποσοστό απομάκρυνσης 96%, όπως προκύπτει και από το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-9) που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4-9: Ποσοστό απομάκρυνσης TCS (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-10) η απομάκρυνση της ουσίας TCS ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτη τάξης. Από τις εκθετικές συναρτήσεις και τον τύπο (4) προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης ($k_d=0,002$), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας ($k_t=0,011$). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση προκύπτει ($k_{\text{PHOTO}}=0,009\text{h}^{-1}$) ως αποτέλεσμα της διαφοράς των παραπάνω σύμφωνα με τον τύπο (5). Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας προέκυψε $t_{1/2}=77,02\text{h}$, σύμφωνα με τον τύπο $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.



Διάγραμμα 4-10: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της TCS στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

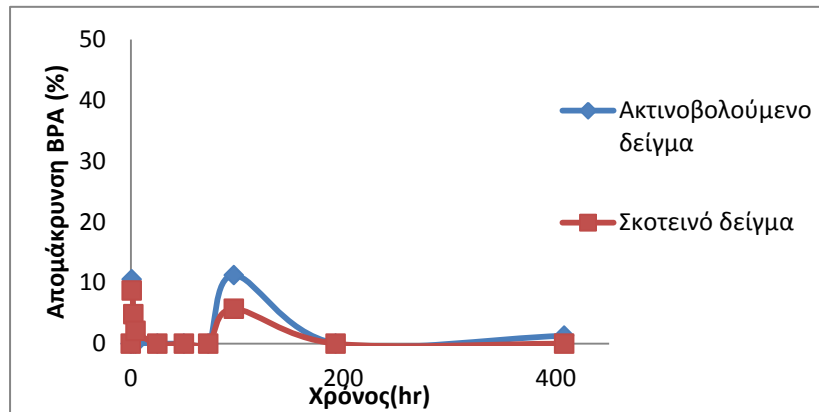
Τα αντίστοιχα αποτελέσματα διεθνών ερευνών αναφέρονται συγκεντρωτικά στον πίνακα (Πίνακας 4-5) που ακολουθεί, υποδεικνύοντας ότι η φωτοδιάσπαση είναι ο κυρίαρχος δρόμος αποδόμησης της TCS. Η TCS παρουσιάζεται αρκετά φωτοδιασπάσιμη στη φαινολινική μορφή της, τιμή pK_a 7.9 (Aranami & Readman, 2007) καθώς επίσης φαίνεται να επηρεάζεται και από το είδος της ακτινοβολίας στην οποία εκτίθεται.

Πίνακας 4-5: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της TCS σε φωτοδιάσπαση

Συνθήκες ακτινοβολίας	Συγκέντρωση διαλύματος	pH διαλύματος	Ρυθμός απομάκρυνσης	Χρόνος ημιζωής	Βιβλιογραφική αναφορά
λάμπα φθορισμού, 15°C	9.4mg/l, θαλασσινό νερό	8.0	Δεν αναφέρεται	4 μέρες ή 96 ώρες	(Aranami & Readman, 2007)
	9.4mg/l, πόσιμο νερό	7.5		8 μέρες ή 192 ώρες	
UV, Hg λάμπα 254nm, 35°C	5 ml δείγματος από ανεπεξέργαστα λύματα συγκέντρωσης 0.008ng/l	Δεν αναφέρεται	Δεν αναφέρεται	4.8min	(Sanchez-Prado et al., 2006)
Προσομοιωτής ηλιακού φωτός, Xe λάμπα, 550W/m ² , 35°C				3.9min	
προσομοιωτής ηλιακού φωτός, xenon lamp (200-300nm)	ρυθμιστικό φωσφορικό υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 4.42 mg/l	7	$1.68 \times 10^{-2}/\text{min}$	41min	(Gowda, 2008)

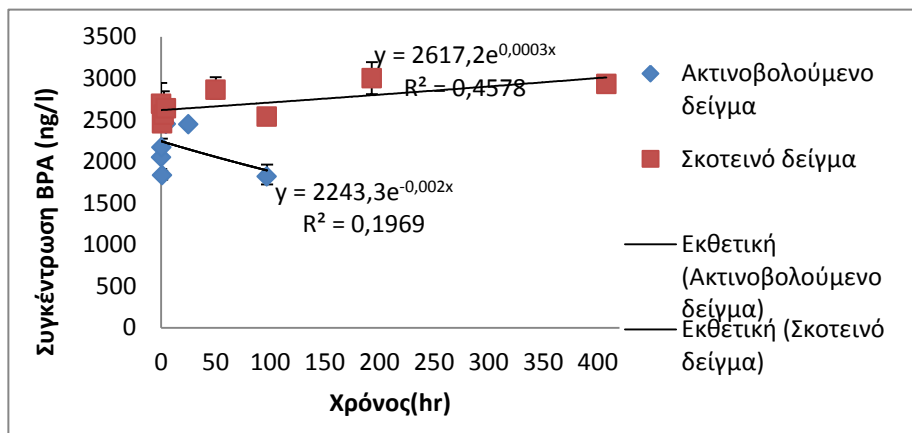
4.1.2.2 Δισφαινόλη A-Bisphenol A (BPA)

Κατά την έκθεση της BPA δεν παρατηρήθηκε σχεδόν καμία απομάκρυνση λόγω φωτοδιάσπασης, άλλα ούτε λόγω υδρόλυση, όπως προκύπτει και από το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4-11).



Διάγραμμα 4-11: Ποσοστό απομάκρυνσης BPA (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-12) η απομάκρυνση της ουσίας BPA ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτης τάξης. Από τις εκθετικές συναρτήσεις και τον τύπο (4), προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης ($k_d=0,0003$), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας ($k_t=0,002$). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση προκύπτει ($k_{\text{PHOTO}}=0,0017\text{h}^{-1}$) ως αποτέλεσμα της διαφοράς των παραπάνω σύμφωνα με τον τύπο (5). Δεν προέκυψε χρόνος ημιζωής για την BPA, σύμφωνα με τον τύπο $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$.



Διάγραμμα 4-12: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της BPA στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και σε διεθνές επίπεδο όπως προκύπτει και από τον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4-6). Η BPA δεν φωτοδιασπάται άλλα ούτε και υδρολύεται παρά μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό, αμελητέας σημασίας σύμφωνα και με την παρούσα μελέτη. Χρησιμοποιώντας παρόμοιες συνθήκες έκθεσης δεν προέκυψαν

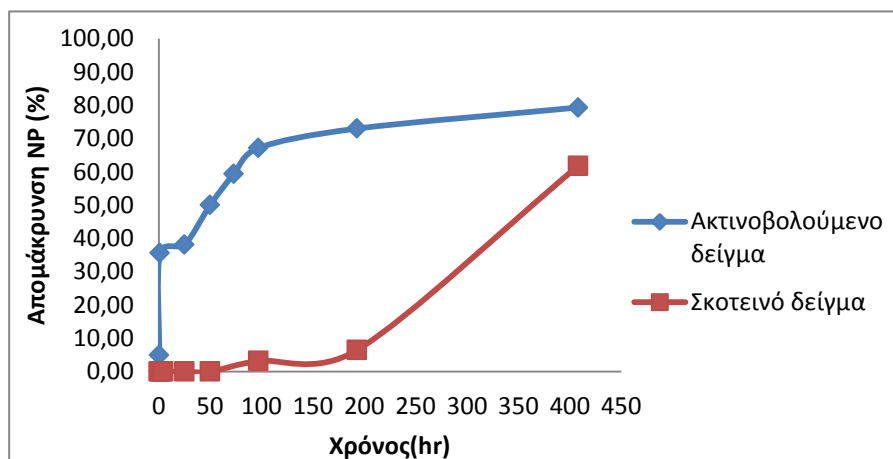
μετρήσιμοι χρόνοι ημιζωής και ρυθμοί φωτόλυσης από τους Zacharakis et al. (2013) και τους Chang et al. (2013).

Πίνακας 4-6: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της BPA σε φωτοδιάσπαση

Συνθήκες ακτινοβολίας	Συγκέντρωση διαλύματος	pH διαλύματος	Ρυθμός απομάκρυνσης	Χρόνος ημιζωής	Βιβλιογραφική αναφορά
προσομοιωτής ηλιακού φωτός, 48.2° γεωγραφικού πλάτους (εξοπλισμένο με 150 W Xenon ozon lamp),	100μg/l	6.1	μη μετρήσιμος	μη μετρήσιμος	(Zacharakis et al., 2013)
προσομοιωτής ηλιακού φωτός(350W xenon lamp με ένταση φωτός στα 5.8mW/cm ²)	20mg/l και 1%v/v μεθανόλη	6.28	μη μετρήσιμος	μη μετρήσιμος	(Chang et al., 2013)

4.1.2.3 Εννεϋλοφαινόλη-4-Nonylphenol(NP)

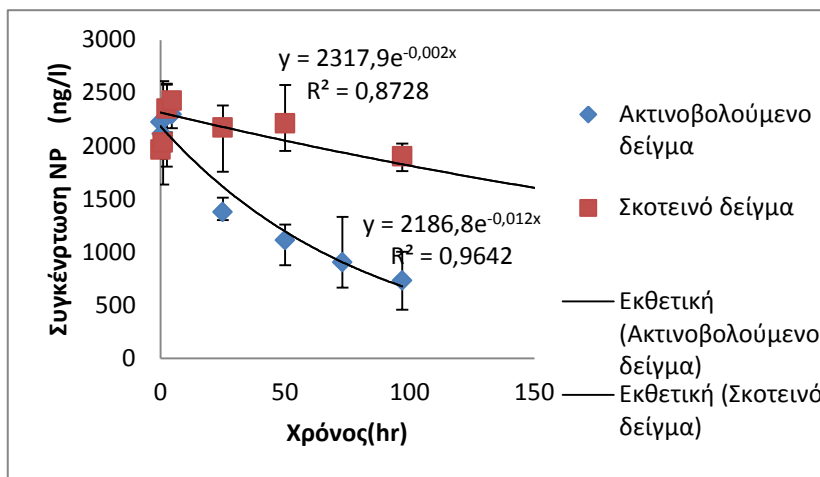
Κατά την έκθεση της εννεϋλοφαινόλης στην ηλιακή ακτινοβολία παρατηρήθηκε ποσοστό απομάκρυνσης 35.6% μετά από μία ώρα έκθεσης, ποσοστό το οποίο αυξάνεται προοδευτικά στα 50% έπειτα από 50 ώρες, αγγίζοντας το 79% στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Το παράλληλο πείραμα ελέγχου της υδρόλυσης δεν παρουσίασε σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης της NP. Τα παραπάνω παρουσιάζονται διαγραμματικά στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-13) που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4-13: Ποσοστό απομάκρυνσης NP (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-14) η απομάκρυνση της NP ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτη τάξης. Από τις εκθετικές συναρτήσεις και τον τύπο (4) προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης ($k_d=0,002$), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας ($k_t=0,012$). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση

προκύπτει από τον τύπο (5), ($k_{\text{PHOTO}}=0,01\text{h}^{-1}$) ως αποτέλεσμα της διαφοράς των παραπάνω. Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας προέκυψε $t_{1/2}= 69,3\text{h}$, σύμφωνα με τον τύπο $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.



Διάγραμμα 4-14: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

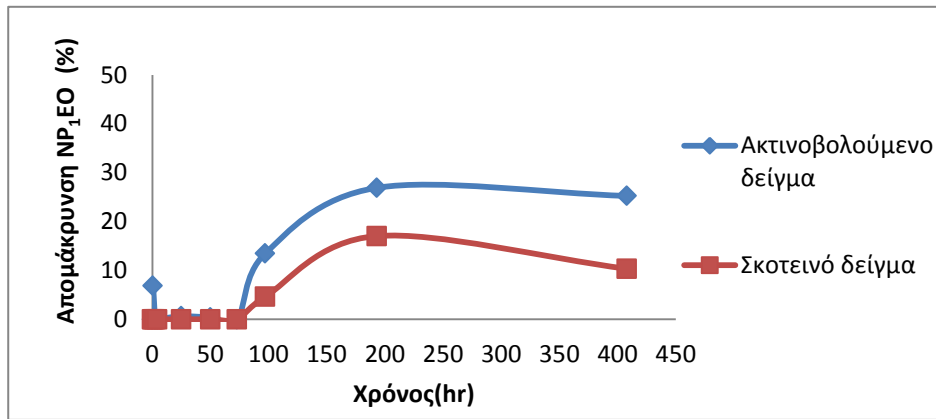
Τα αντίστοιχα αποτελέσματα διεθνών ερευνών αναφέρονται συγκεντρωτικά στον πίνακα (Πίνακας 4-7) που ακολουθεί. Όπως αναφέρεται και παρακάτω οι συνθήκες διενέργειας των πειραμάτων ποικίλουν σε σχέση με τις συνθήκες της παρούσας διπλωματικής γεγονός που τις καθιστά άμεσα μη συγκρίσιμες. Ωστόσο καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η φωτοαποδόμηση αποτελεί μηχανισμό απομάκρυνσης της NP σε υδατικό περιβάλλον.

Πίνακας 4-7: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NP σε φωτοδιάσπαση

Συνθήκες ακτινοβολίας	Συγκέντρωση διαλύματος	pH διαλύματος	Ρυθμός απομάκρυνσης	Χρόνος ημιζωής	Βιβλιογραφική αναφορά
500W/m ² και 20°C	40(μg/l)	Δεν αναφέρεται	0.00673	102.97 min	(Li et al., 2013)
	400(μg/l)		0.00336	206.97 min	
750W/m ² και 30°C	5.0(mg/l)		0.00157	441.40 min	
UV(200≤λ≤400nm), 10°C	1.5×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	5.4	3.6×10 ⁻² (h ⁻¹)	Δεν αναφέρεται	(Neamțu & Frimmel, 2006)
	2.55×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹		1.257×10 ⁻² (h ⁻¹)		
ηλιακό φως (0,705kW/m ²)	0.39-1μmol/l	φιλτραρισμένο φυσικό νερό λίμνης	Δεν αναφέρεται	10 -15 ώρες	(Ahel et al., 1994)

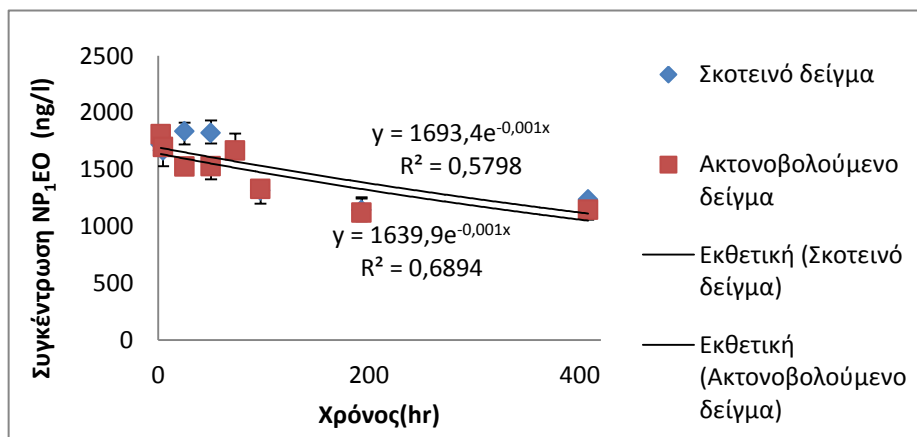
4.1.2.4 Nonylphenol Monoethoxylate (NP₁EO)

Κατά την έκθεση της NP₁EO σε ηλιακή ακτινοβολία χειμερινής περιόδου παρατηρήθηκε πολύ μικρή απομάκρυνση της ουσίας η οποία οφείλεται σε ποσοστό 10% στην υδρόλυσή της. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης της έφτασε μόνο το 25%, όπως προκύπτει και από το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4-15).



Διάγραμμα 4-15: Ποσοστό απομάκρυνσης NP₁EO(υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-16) η απομάκρυνση της NP₁EO ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτη τάξης. Από τις εκθετικές συναρτήσεις και τον τύπο (4) προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης ($k_d=0,006$), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας ($k_t=0,006$). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση προκύπτει ($k_{\text{PHOTO}}=0h^{-1}$) ως αποτέλεσμα του τύπου (5). Συνεπώς δεν είναι δυνατή η εξαγωγή αντίστοιχου χρόνου ημιζωής με τα παραπάνω δεδομένα. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα διεθνών ερευνών παρατίθενται στον πίνακα (Πίνακας 4-8) που ακολουθεί, επιβεβαιώνοντας και τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας της μη διάσπασης της NP₁EO υπό το φως της ηλιακής ακτινοβολίας.



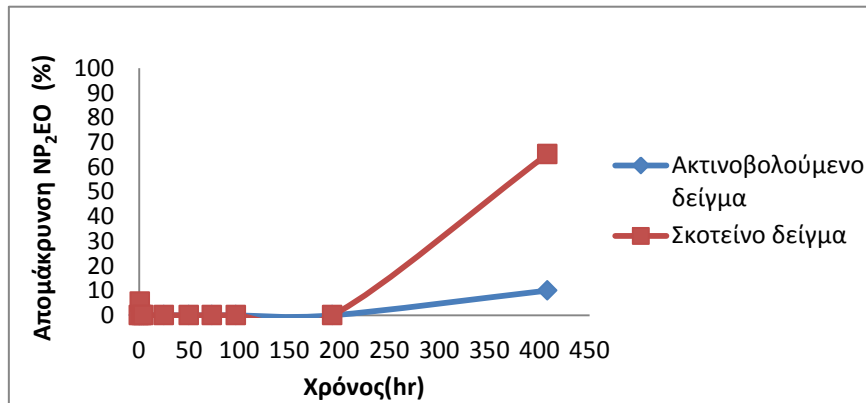
Διάγραμμα 4-16: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP₁EO στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Πίνακας 4-8: Ρυθμοί απομάκρυνσης της NP₁EO σε φωτοδιάσπαση

Συνθήκες ακτινοβολίας	Συγκέντρωση διαλύματος	pH διαλύματος	Ρυθμός απομάκρυνσης	Βιβλιογραφική αναφορά
φυσικό ηλιακό φως (0,705kW/m ²)	0.33-1μmol/l	φυσικό νερό λίμνης, 8.4	μη μετρήσιμος	(Ahel et al., 1994)
Hg-λάμπα 700W, λ>280nm	1μmol/l	αποσταγμένο νερό	0.06h ⁻¹	

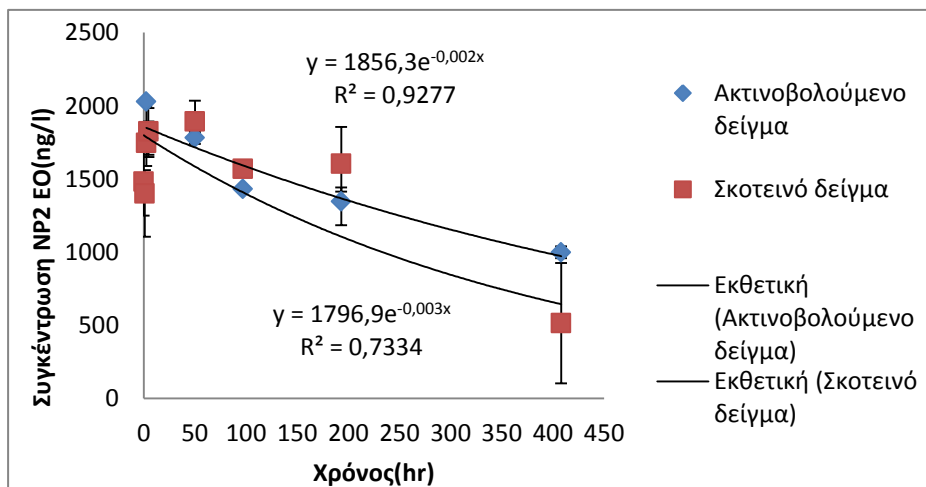
4.1.2.5 Nonylphenol Diethoxylate (NP₂EO)

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας η NP₂EO απομακρύνθηκε μόνο σε ποσοστό 10%, ποσοστό που μπορεί να οφείλεται και στην υδρόλυση της ουσίας όπως προκύπτει και από το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4-17).



Διάγραμμα 4-17: Ποσοστό απομάκρυνσης NP₂EO (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Διάγραμμα 4-18) η απομάκρυνση της NP₂EO ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτη τάξης.

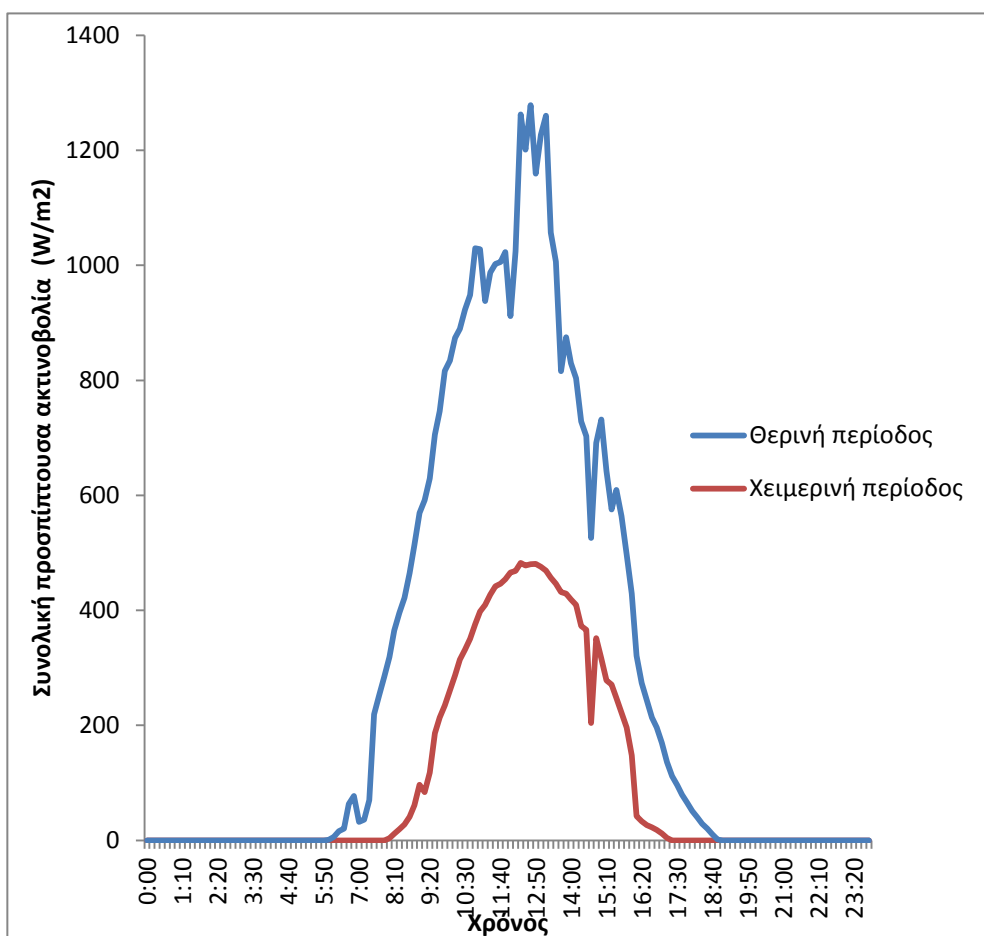


Διάγραμμα 4-18: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP₂EO στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 7.3, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Από τις εκθετικές συναρτήσεις και τον τύπο (4) προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης ($k_d=0,003$), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας ($k_i=0,002$). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση προκύπτει αρνητικός σύμφωνα με την εξίσωση (5). Συνεπώς δεν είναι δυνατή η εξαγωγή αντίστοιχου χρόνου ημιζώης με τα παραπάνω δεδομένα. Μέχρι τώρα για την NP₂EO υπάρχει πολύ περιορισμένη διεθνής βιβλιογραφία καθότι η έρευνα βρίσκεται σε πολύ πρώιμο στάδιο ακόμη, συνεπώς δεν είναι εφικτή η δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν.

4.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων-Εποχιακή διακύμανση της ακτινοβολίας

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε και κατά τους θερινούς μήνες του έτους 2013 στις ίδιες συνθήκες από τον μεταπτυχιακό φοιτητή Ευταξία Αλέξανδρο. Στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-19) που ακολουθεί παρουσιάζεται η σύγκριση της διακύμανσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά την διάρκεια της μέρας και για τους δύο κύκλους πειραμάτων. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, κατά τους χειμερινούς μήνες που πραγματοποιήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία η συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία ήταν σχεδόν η μισή σε σχέση με την αντίστοιχη της θερινής περιόδου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία των ακτινοβολούμενων δειγμάτων κατά τους θερινούς μήνες ήταν 10°C μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μετρήσιμη στον χειμερινό κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4-19: Σύγκριση συνολικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας θερινής-χειμερινής περιόδου για την πρώτη πειραματική διαδικασία

Στον πίνακα (Πίνακας 4-9) που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από του δυο κύκλους πειραμάτων. Κατά την θερινή περίοδο οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης υπήρξαν μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους αντίστοιχους της χειμερινής περιόδου εκτός από τον ρυθμό φωτοδιάσπασης της DCF, ωστόσο η διαφορά υπήρξε αμελητέα. Υπάρχει άμεση δηλαδή σύνδεση του ρυθμού φωτοδιάσπασης που αναπτύσσεται στο εκάστοτε διάλυμα και στη συνολικά προσπίπτουσα ακτινοβολία. Στους ενδοκρινικούς διαταράκτες οι ρυθμοί

απομάκρυνσης υπήρξαν σχεδόν διπλάσιοι κατά την εαρινή περίοδο, εκτός από την NP για την οποία ο χρόνος ημιζωής πρόεκυψε ταυτόσημος. Συγκεκριμένα η διάσπαση της TCS φαίνεται να επηρεάζεται από το σύνολο της ακτινοβολίας που δέχεται. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και σε αντίστοιχες μελέτες διεθνών ερευνών κατά τις οποίες χρησιμοποιούνται προσομοιωτές ηλιακής ακτινοβολίας με σχεδόν πενταπλάσια έντασης ακτινοβολία με την αντίστοιχη του φυσικού ηλιακού φωτός (Bayona et al., 2009).

Πίνακας 4-9:Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών φωτοδιάσπασης (h^{-1}) και χρόνων ημιζωής (h) των ουσιών έπειτα από έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία κατά την θερινή και χειμερινή περίοδο

		Ρυθμός φωτοδιάσπασης $k (h^{-1})$		Χρόνος ημιζωής $t_{1/2}(h)$	
		Χειμερινής περιόδου	Θερινής Περιοδου	Χειμερινής περιόδου	Θερινής Περιοδου
Φαρμακευτικές ουσίες	DCF	$9,87 \times 10^{-1}$	$7,54 \times 10^{-1}$	0,70	0,98
	IBF	-	2×10^{-3}	-	346
	NPX	$4,6 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-2}$	15,07	13,6
	KFN	2,79	-	0,25	<0,25
Ενδοκρινικοί διαταράκτες	TCS	9×10^{-3}	$5,4 \times 10^{-2}$	77,02	12,8
	BPA	$1,70 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	407,73	346
	NP-4	1×10^{-2}	1×10^{-2}	69,31	69,3
	NP ₁ EO	-	4×10^{-3}	-	173,3
	NP ₂ EO	-	-	-	-

4.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων 2^{ου} πειράματος φωτοδιάσπασης, απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών υπό το φώς ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό σε διαφορετικές τιμές pH 6, 7 και 8

Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων, ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνος ημιζωής χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα μετρήσεων που πραγματοποίησε ο μεταπτυχιακός φοιτητής Ευταξίας Αλέξανδρος στις ίδιες συνθήκες πειράματος υπό το φώς ηλιακής ακτινοβολίας.

4.3.1 Φαρμακευτικές ουσίες

4.3.1.1 Diclofenac- Δικλοφαινάκη (DCF)

Κατά την πειραματική διαδικασία ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος σε διαφορετικές τιμές, το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του ακτινοβολουμένου δείγματος δεν μεταβλήθηκε αλλάζοντας το pH του διαλύματος. Το ποσοστό απομάκρυνσης άγγιξε το 97% και στα τρία δείγματα έπειτα από 24 ώρες. Ωστόσο κατά την πρώτη δειγματοληψία μετά το πέρας της πρώτης ώρας, στα δείγματα ελέγχου της υδρόλυσης παρατηρήθηκε μια διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων με pH 6, 7 και σ' αυτό με pH διαλύματος 8. Το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 19.14%, 5.26% και 93.89% αντίστοιχα. Το ποσοστό υδρόλυσης εξαρτάται από το pH του διαλύματος και αυξάνεται όσο αλκαλικότερο είναι το διάλυμα.

Όπως παρατηρείται και στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 4-20) για διαφορετικές τιμές του pH προκύπτουν διαφορετικοί ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής.

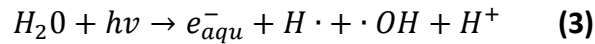
Από τις εκθετικές συναρτήσεις και την παρακάτω εξίσωση: $C = C_0 \times e^{-kt}$ (4)

προκύπτουν οι ρυθμοί της υδρόλυσης (k_d), καθώς και ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας (k_t). Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την φωτοδιάσπαση προκύπτει ως αποτέλεσμα της διαφοράς των παραπάνω: $k_{photo} = k_t - k_d$ (5). Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας προκύπτει σύμφωνα με τον τύπο $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, για κάθε τιμή του pH στον πίνακα (Πίνακας 4-10) που ακολουθεί.

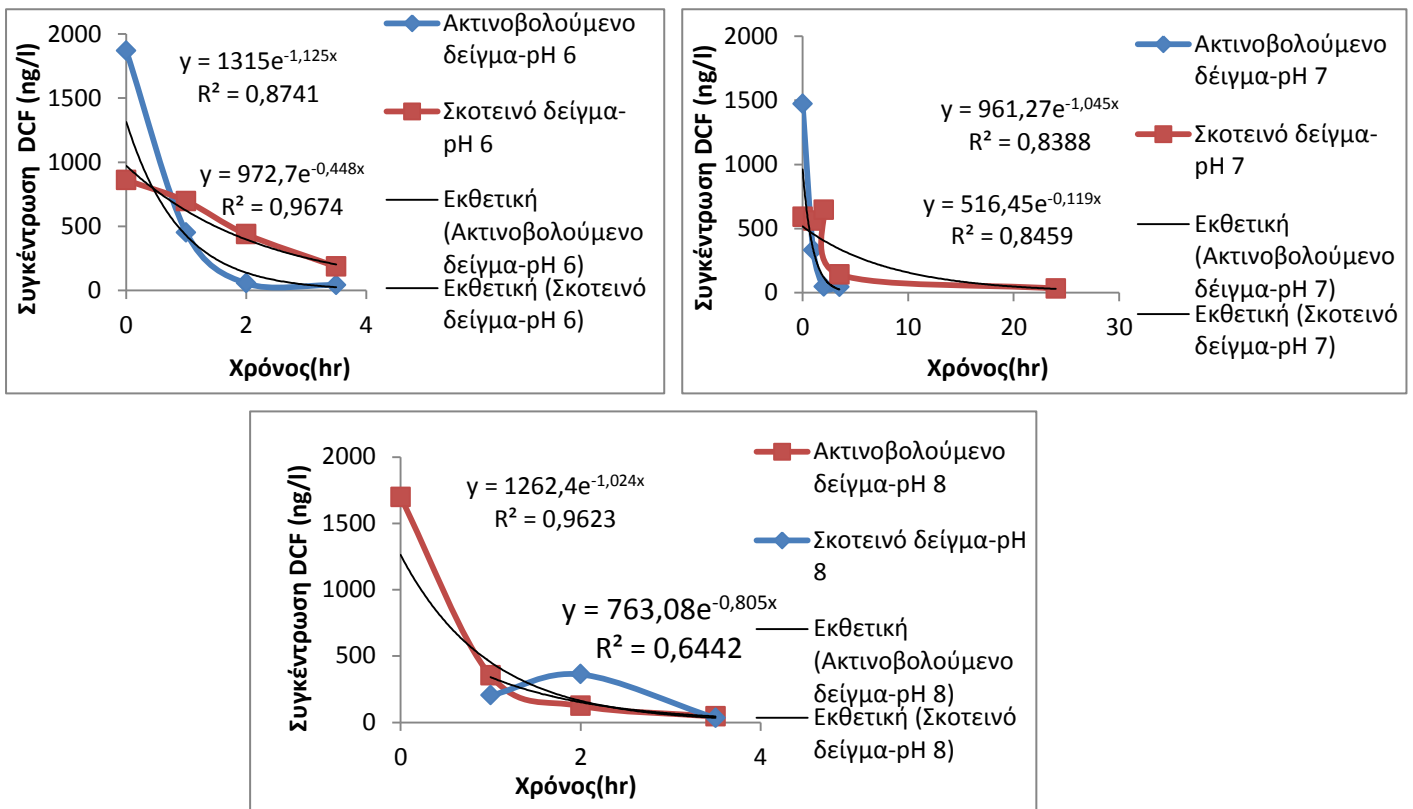
Με την αύξηση της τιμής του pH αυξάνεται ο χρόνος ημιζωής της ουσίας και μειώνεται ο ρυθμός φωτοδιάσπασής της, διότι αυξάνεται ο ρυθμός υδρόλυσής της. Παρόμοιες παρατηρήσεις έκαναν και οι Eroid et al. (2012), σύμφωνα με τους οποίους η DCF είναι αρκετά διαλυτή σε αλκαλικό περιβάλλον γεγονός που αυξάνει τον ρυθμό υδρόλυσής της. Ενώ οι Lester et al. (2012) παρατήρησαν ότι όσο αυξάνεται η τιμή του pH τόσο μειώνεται η απαιτούμενη δόση της ακτινοβολίας για να επιτευχθεί απομάκρυνση ποσοστού 90%.

Το κατά πόσο η τιμή του pH επηρεάζει τον ρυθμό αποδόμησης μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι επηρεάζει την δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου. Για pKa μεταξύ των τιμών pH 4-9, η DCF έχει τιμή 4.15, παρατηρείται στο διάλυμα παρουσία τόσο

πρωτονιομένων όσο και αποπρωτονιομένων μορίων της ουσίας. Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, τα μόρια του νερού δημιουργούν ρίζες OH[·], ελεύθερα ηλεκτρόνια(e⁻_{aqu}) και κατιόντα υδρογόνου (H⁺) κάτω από UV ακτινοβολία:



Σε όξινα διαλύματα η δημιουργία των ριζών υδροξυλίου γίνεται όπως περιγράφει η παραπάνω εξίσωση (3). Επιπλέον η παρουσία κατιόντων υδρογόνου απομακρύνει τις ρίζες υδροξυλίου μειώνοντας έτσι τον ρυθμό υδρόλυσης της ουσίας (Zhang & Li, 2014).



Διάγραμμα 4-20:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της DCF στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

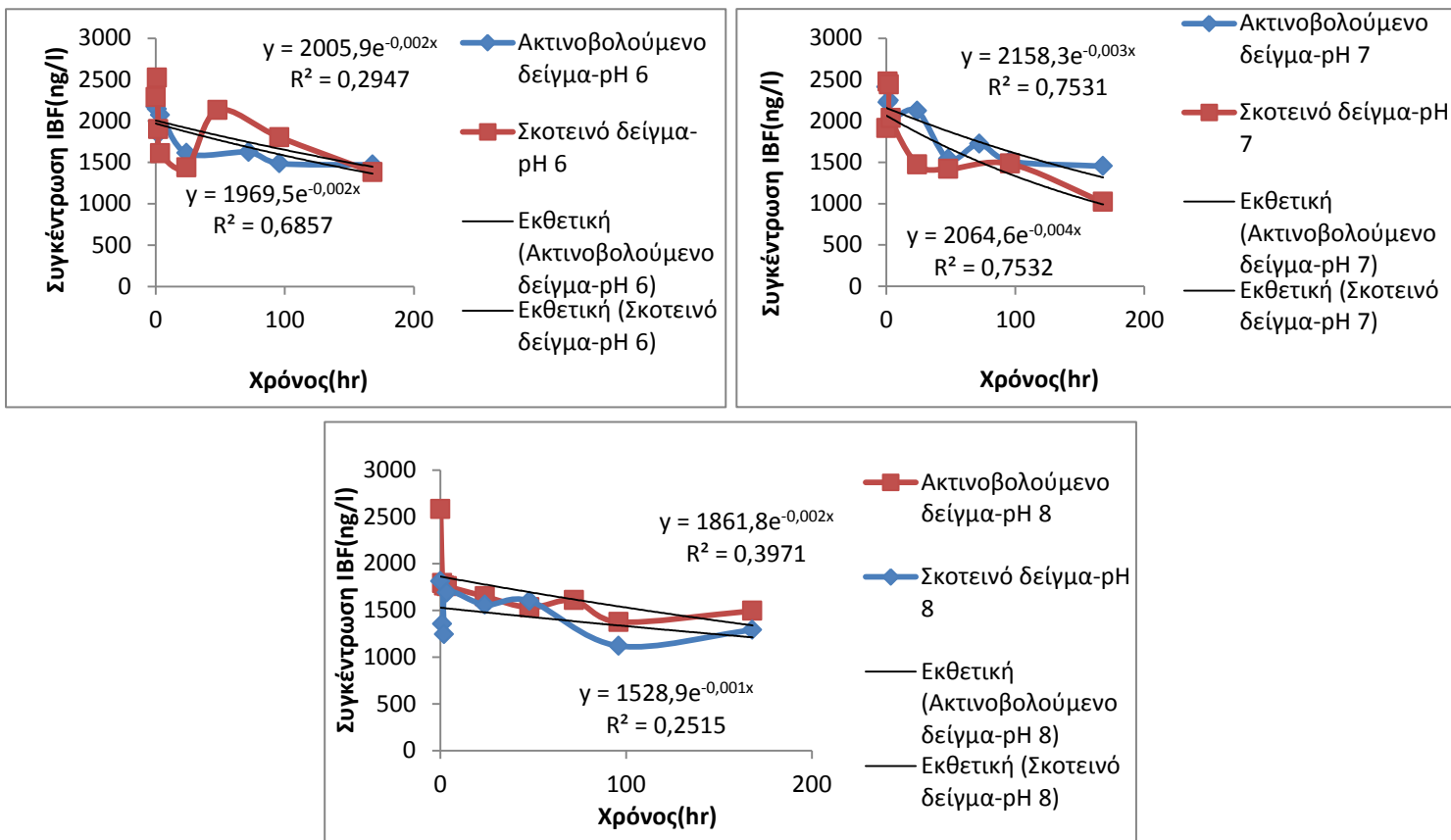
Πίνακας 4-10: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της DCF (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l,ηλιακή ακτινοβολία)

	pH 6	pH 7	pH 8
$k_t(h^{-1})$	1,125	1,045	1,024
$k_D(h^{-1})$	0,125	0,119	0,805
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	1,000	0,926	0,219
$t_{1/2}(h)$	0,69	0,75	3,17

4.3.1.2 Ιβουπροφαίνη-Ibuprofen (IBF)

Κατά την έκθεση της IBF σε ηλιακή ακτινοβολία σε ποικίλες τιμές pH δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στην εξέλιξη της πορείας του ποσοστού απομάκρυνσής της αλλάζοντας τις

τιμές του pH. Μετά το πέρας των 168 ωρών το ποσοστό απομάκρυνσης δεν ξεπέρασε σε ποσοστό το 50% και για τις τρεις τιμές του pH. Αντίστοιχα ποσοστά προέκυψαν και κατά τον έλεγχο της υδρόλυσης της IBF, ενισχύοντας έτσι την πεποίθηση ότι η φωτοδιάσπαση δεν αποτελεί πρωτεύοντα μηχανισμό απομάκρυνσης της IBF. Ακολουθώντας ψευδοκινητική πρώτης τάξης από τις εκθετικές συναρτήσεις και τους τύπους (4),(5) δεν πρόεκυψαν μετρήσιμοι χρόνοι ημιζωής για την IBF. Οι εκθετικές συναρτήσεις παρουσιάζονται στα διαγράμματα (Διάγραμμα 4-21) που ακολουθούν.



Διάγραμμα 4-21: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της IBF στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Στον πίνακα (Πίνακας 4-11) που ακολουθεί παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι ρυθμοί απομάκρυνσης για τις διαφορετικές τιμές του pH τόσο για το ακτινοβολούμενο δείγμα όσο και για το σκοτεινό (ρυθμός υδρόλυσης). Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Xu et al. (2011) ακόμη και αν χρησιμοποίησαν προσομοιωτή ηλιακού φωτός.

Πίνακας 4-11: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της IBF (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

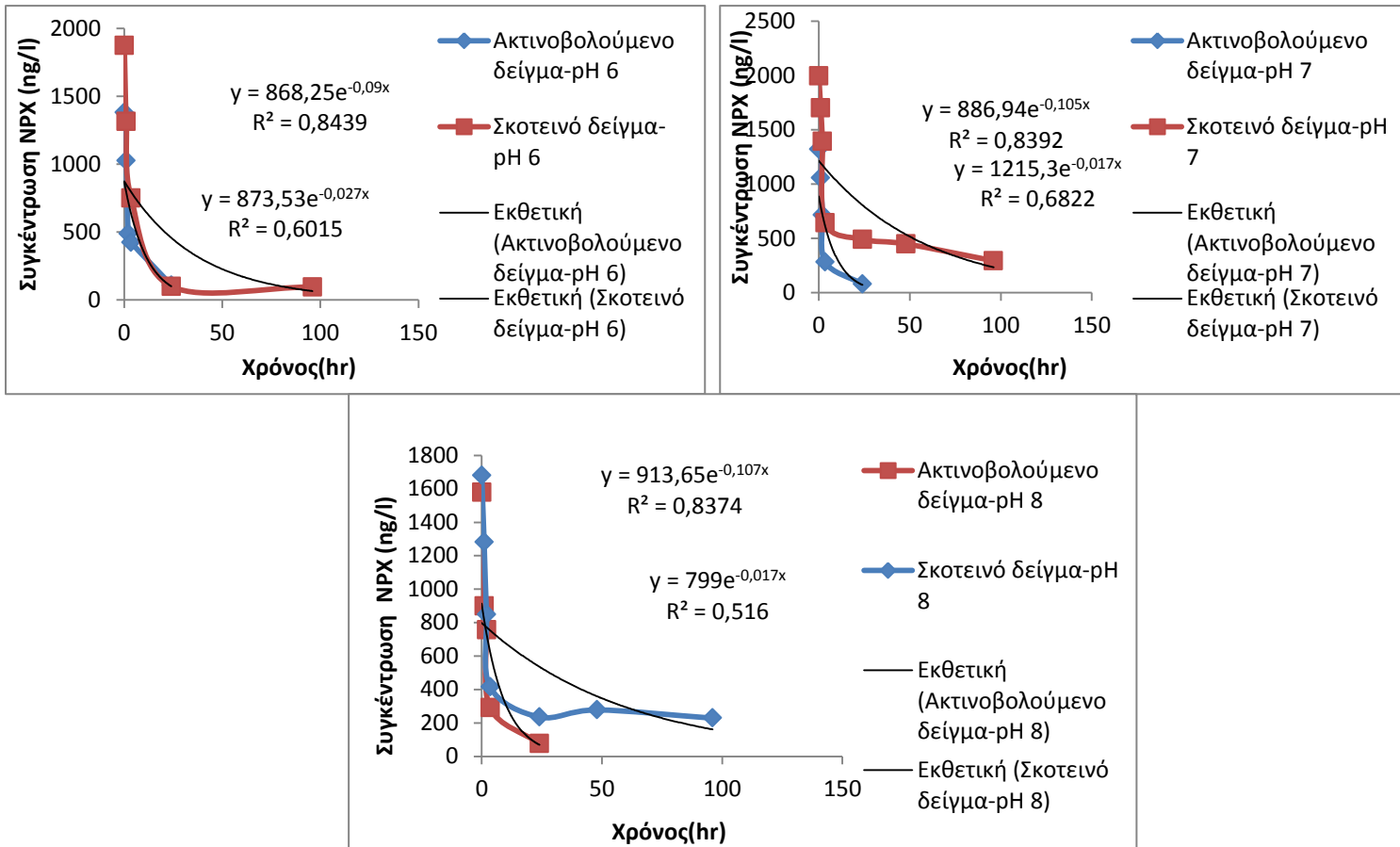
	pH 6	pH 7	pH 8
$k_t(h^{-1})$	0,002	0,003	0,002
$k_D(h^{-1})$	0,002	0,004	0,001
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	-	-	0,001
$t_{1/2}(h)$	-	-	-

4.3.1.3 Ναπροξένη-Naproxen (NPX)

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης της NPX παρουσιάζει τις ίδιες τιμές και για τις τρεις τιμές του pH, 96%. Ωστόσο παρατηρείται διαφορετική εξέλιξη της πορείας της απομάκρυνσης κατά την πρώτη ώρα της έκθεσης στο ηλιακό φως. Συγκεκριμένα για τη τιμή pH 8 το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε στα 43% την πρώτη ώρα ενώ για τις τιμές pH 6 και 7, 25.8% και 19.8% αντίστοιχα. Παρόμοια διακύμανση παρουσιάζει και το μη ακτινοβολούμενο δείγμα με αντίστοιχα ποσοστά 29.8%, 14.7%, 23.7% για τιμές pH 6,7 και 8. Ένα μικρό ποσοστό δηλαδή της απομάκρυνσης οφείλεται στην υδρόλυση της ουσίας κατά τις πρώτες ώρες έκθεσης της ουσίας, καθιστώντας την φωτοαποδόμηση ως πρωτεύοντα μηχανισμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Έτσι προέκυψαν διαφορετικοί ρυθμοί απομάκρυνσης όπως διαμορφώθηκαν από τις εκθετικές συναρτήσεις και τους τύπους (4),(5). Οι εκθετικές συναρτήσεις καθώς και η εξέλιξη της συγκέντρωσης της NPX παρουσιάζονται διαγραμματικά στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-22) που ακολουθεί. Για τον χρόνο ημιζωής χρησιμοποιήθηκε ο τύπος $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Αναλυτικά τα αποτελέσματα για τις διαφορετικές τιμές του pH στον πίνακα (Πίνακας 4-12) που ακολουθεί. Αυξάνοντας δηλαδή την τιμή του pH από 6 στο 8 βαθμιαία μειώνεται ο χρόνος ημιζωής και αυξάνεται ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης και ο ρυθμός φωτοδιάσπασης, ενώ ο ρυθμός υδρόλυσης μειώνεται. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν και οι Molinari et al. (2006) σε αντίστοιχη μελέτη τους. Σε αρχικό υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg/L NPX, παρουσία καταλύτη $C_{TiO_2} = 1\text{g/L}$, θερμοκρασίας 30°C, 125W Hg lamp, 230nm, οι ρυθμοί απομάκρυνσης προέκυψαν $7.86 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$, $4.91 \cdot 10^{-1} \text{min}^{-1}$ για τιμές pH 3 και 11 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4-22:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NPX στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Πίνακας 4-12:Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NPX (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

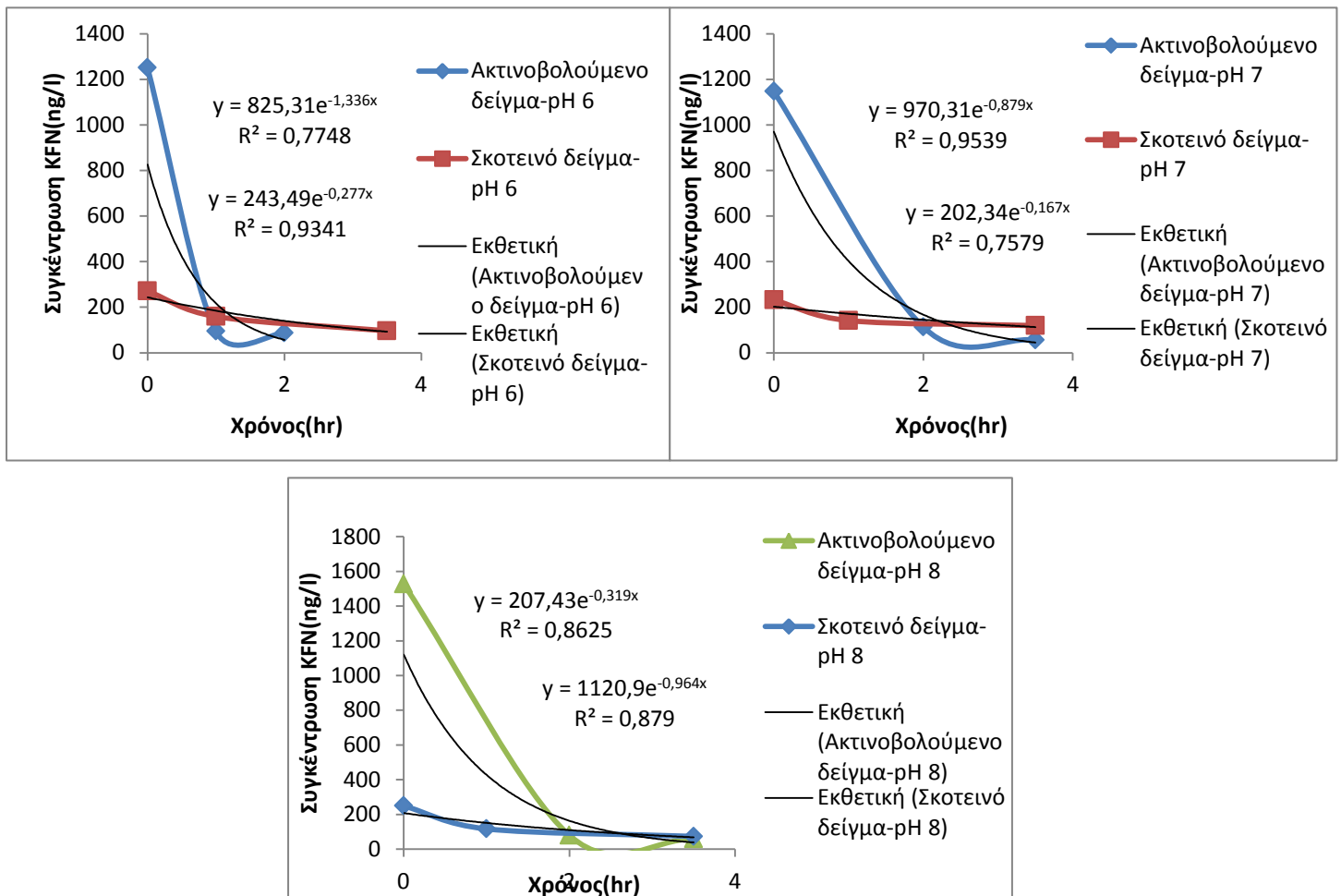
	pH 6	pH 7	pH 8
$k_i(h^{-1})$	0,090	0,105	0,107
$k_D(h^{-1})$	0,027	0,017	0,017
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	0,063	0,088	0,090
$t_{1/2}(h)$	11,00	7,88	7,70

Το κατά πόσο η τιμή του pH επηρεάζει τον ρυθμό αποδόμησης μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι επηρεάζει την δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου. Για pKa μεταξύ των τιμών pH 4-9, η NPX έχει τιμή 4.15, παρατηρείται στο διάλυμα παρουσία τόσο πρωτονιομένων όσο και αποπρωτονιομένων μορίων της ουσίας. Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, τα μόρια του νερού δημιουργούν ρίζες OH^- , ελευθέρως ηλεκτρόνια (e^-_{aqu}) και κατιόντα υδρογόνου (H^+) κάτω από UV ακτινοβολία. Σε όξινα διαλύματα η δημιουργία των ριζών υδροξυλίου γίνεται όπως περιγράφει η εξίσωση (3). Επιπλέον η παρουσία κατιόντων υδρογόνου απομακρύνει τις ρίζες υδροξυλίου μειώνοντας έτσι τον ρυθμό υδρόλυσης της ουσίας (Zhang & Li, 2014).

4.3.1.4 Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN)

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας δεν παρατηρήθηκε καμιά διαφοροποίηση στην τελική απομάκρυνση της KFN για τις τρεις τιμές του pH, το ποσοστό απομάκρυνσης ξεπερνάει το 92% κατά την πρώτη δειγματοληψία και για τις τρεις περιπτώσεις. Η τιμή του pH φαίνεται να επηρεάζει την υδρόλυση της KFN, ωστόσο σε μικρό ποσοστό της τάξης του 10%. Τα αντίστοιχα ποσοστά υδρόλυσης μετά το πέρας της πρώτης ώρας για τιμές pH 6, 7, 8 είναι 41.2%, 38.9% και 53.2%, αντίστοιχα.

Εξαιτίας λοιπόν του διαφορετικού ρυθμού υδρόλυσης της KFN παρουσιάζονται και διαφοροποιήσεις στους τελικούς ρυθμούς απομάκρυνσης κατά την φωτοδιάσπαση της ουσίας. Οι εκθετικές συναρτήσεις παρουσιάζονται στα διαγράμματα (Διάγραμμα 4-23) που ακολουθούν και οι αντίστοιχοι ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής προκύπτουν από την λύση των εξισώσεων (4),(5). Τα αποτελέσματα αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα (Πίνακας 4-13) που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4-23: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της KFN στο διάλυμα (υπερκαθαρό νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Πίνακας 4-13:Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της KFN (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

	pH 6	pH 7	pH 8
$k_t(h^{-1})$	1,336	0,879	0,964
$k_D(h^{-1})$	0,277	0,167	0,319
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	1,059	0,712	0,645
$t_{1/2}(h)$	0,65	0,97	1,07

Με την αύξηση της τιμής του pH αυξάνεται ο χρόνος ημιζωής της ουσίας και μειώνεται ο ρυθμός φωτοδιάσπασής της, διότι αυξάνεται ο ρυθμός υδρόλυσής της. . Για pKa μεταξύ των τιμών pH 4-9, η KFN έχει τιμή 4.45, παρατηρείται στο διάλυμα παρουσία τόσο πρωτονιομένων όσο και αποπρωτονιομένων μορίων της ουσίας. Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, τα μόρια του νερού δημιουργούν ρίζες OH^{\cdot} , ελευθέρα ηλεκτρόνια(e^-_{aqu}) και κατιόντα υδρογόνου (H^+) κάτω από UV ακτινοβολία. Σε όξινα διαλύματα η δημιουργία των ριζών υδροξυλίου γίνεται όπως περιγράφει η εξίσωση (3). Επιπλέον η παρουσία κατιόντων υδρογόνου απομακρύνει τις ρίζες υδροξυλίου μειώνοντας έτσι τον ρυθμό υδρόλυσης της ουσίας (Zhang & Li, 2014). Τα αποτελέσματα των Martínez et al. (2013) διαφέρουν καθότι εκείνα παρουσιάζουν μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης και μικρότερο χρόνο ημιζωής σε αλκαλικό περιβάλλον, ωστόσο η πειραματική διαδικασία έχει πραγματοποιηθεί σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολίας και παρουσία καταλύτη, ο οποίος αλλάζει τελείως το μηχανισμό διάσπασης των ουσιών.

4.3.2 Ενδοκρινικοί διαταράκτες

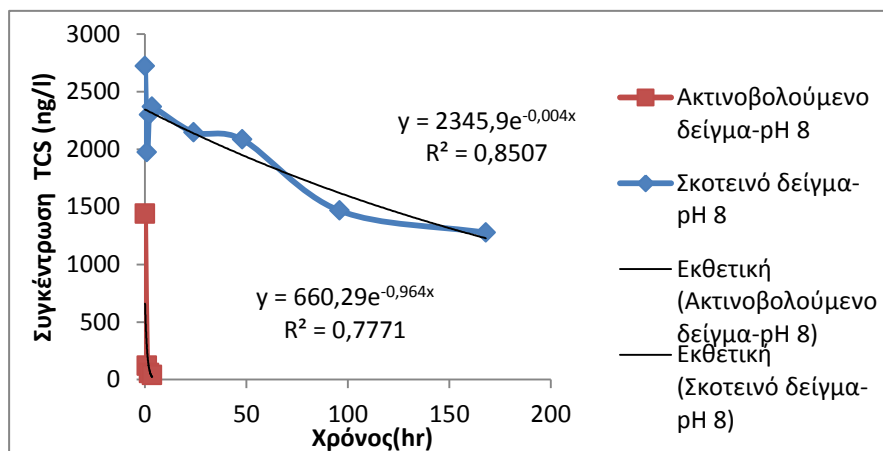
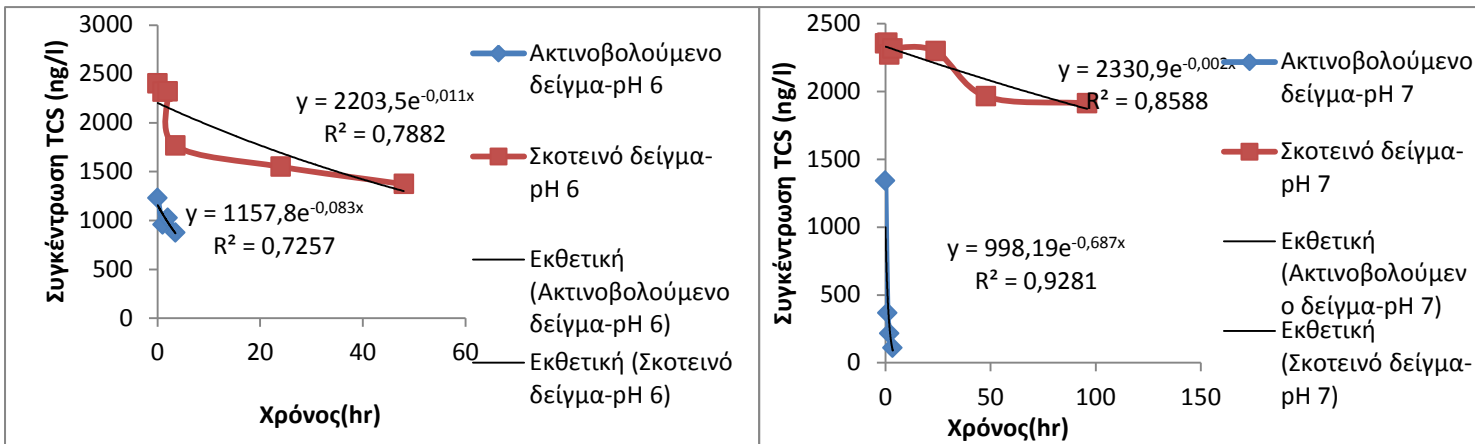
4.3.2.1 Τρικλοζάνη-Triclosan (TCS)

Με την αύξηση του pH του διαλύματος παρατηρείται ραγδαία αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης της TCS. Κατά την πρώτη δειγματοληψία μετά το πέρας της πρώτης ώρας ενδεικτικά τα ποσοστά απομάκρυνσης υπήρξαν 22.2%, 72.6% και 91.7% για τιμές pH 6, 7 και 8 αντίστοιχα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης οφείλεται στο μεγαλύτερο μέρος του στην φωτοδιάσπαση της ουσίας και όχι στην υδρόλυσή. Τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης κατά τον έλεγχο της υδρόλυσης βρέθηκαν κατά πολύ μειωμένα της τάξης του 3.5%, 0% και 27.4% αντίστοιχα. Για τιμές pH 7 και 8 η ποσοστιαία διαφορά είναι της τάξης του 70%.

Η συγκέντρωση της TCS ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτης τάξης και από τις εκθετικές συναρτήσεις (Διάγραμμα 4-24) και τους τύπους (4),(5) προκύπτουν οι ρυθμοί απομάκρυνσης και ο χρόνος ημιζωής για την TCS στις διαφορετικές τιμές του pH. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4-14).

Πίνακας 4-14:Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της TCS (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

	pH 6	pH 7	pH 8
$k_t(h^{-1})$	0,083	0,687	0,964
$k_D(h^{-1})$	0,011	0,002	0,004
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	0,072	0,685	0,960
$t_{1/2}(h)$	9,63	1,01	0,72



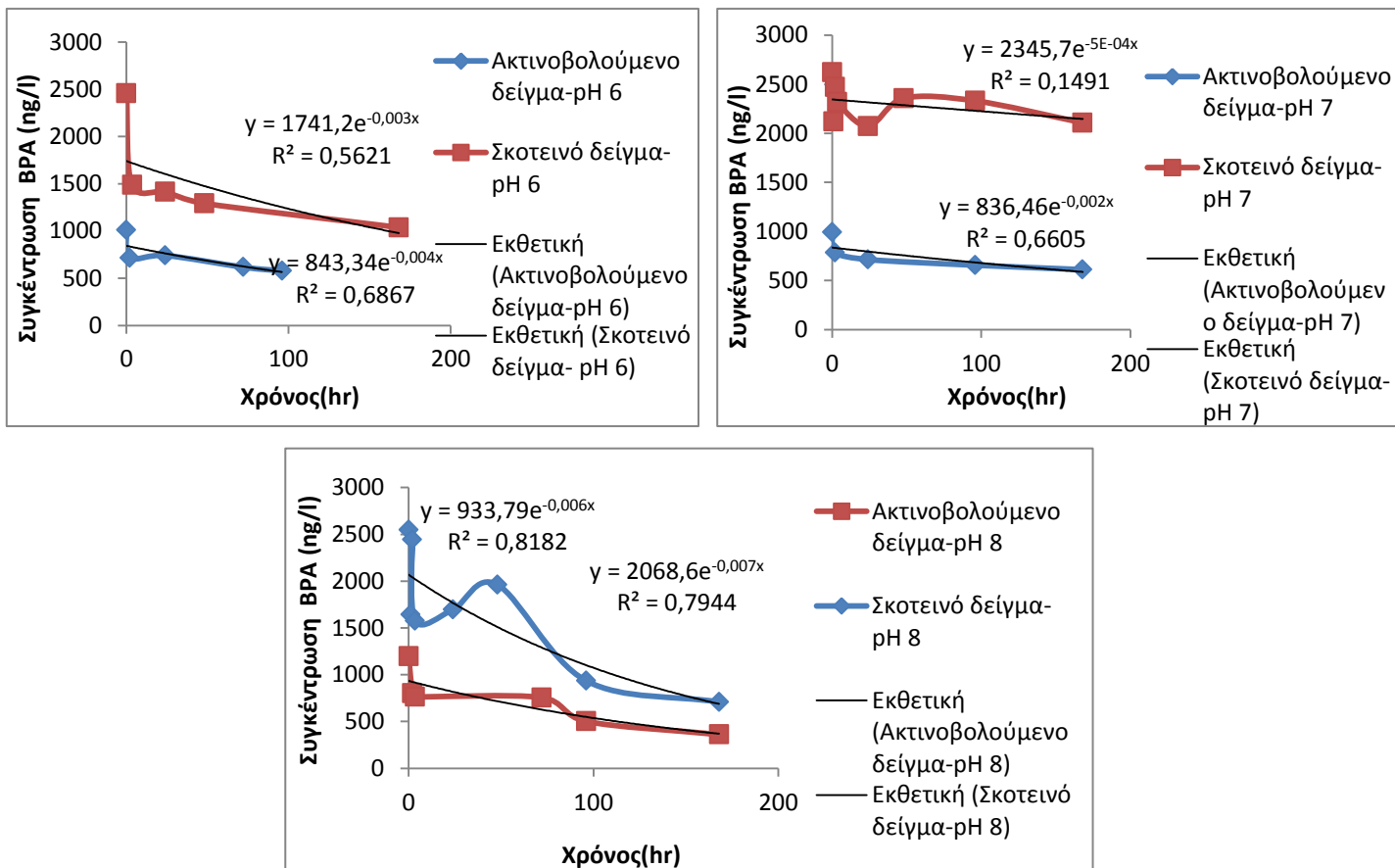
Διάγραμμα 4-24: Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της TCS στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Το κατά πόσο η τιμή του pH επηρεάζει τον ρυθμό αποδόμησης μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι επηρεάζει την δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου. Για pKa μεταξύ των τιμών pH 4-9 παρατηρείται στο διάλυμα παρουσία τόσο πρωτονιομένων όσο και αποπρωτονιομένων μορίων της ουσίας. Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, τα μόρια του νερού δημιουργούν ρίζες OH⁻, ελευθέρη ηλεκτρόνια(e⁻_{aq}) και κατιόντα υδρογόνου (H⁺) κάτω από UV ακτινοβολία. Σε όξινα διαλύματα η δημιουργία των ριζών υδροξυλίου γίνεται όπως περιγράφει η εξίσωση (3). Επιπλέον η παρουσία κατιόντων υδρογόνου απομακρύνει τις ρίζες υδροξυλίου μειώνοντας έτσι τον ρυθμό υδρόλυσης της ουσίας (Zhang & Li, 2014). Όσο το pH του διαλύματος πλησιάζει την τιμή pKa=7.9 της ουσίας τόσο μειώνεται ο ρυθμός υδρόλυσης, αυξάνεται ο ρυθμός συνολικής απομάκρυνσης στο διάλυμα, και κατ' επέκταση αυξάνεται ο ρυθμός φωτοδιάσπασης. Η αποδόμηση της TCS είναι ταχύτερη σε βασικό περιβάλλον, όπως επιβεβαιώνουν οι Sanchez-Prado et al. (2006) και οι Lester et al. (2012) σε αντίστοιχες μελέτες τους.

4.3.2.2 Δισφαινόλη A-Bisphenol A (BPA)

Η μεταβολή της τιμής του pH παρατηρήθηκε να επηρεάζει την υδρόλυση της BPA και συγκεκριμένα με την αύξηση της τιμής του pH αυξάνεται το ποσοστό υδρόλυσης της BPA. Κατ' επέκταση λοιπόν μεταβάλλεται και το ποσοστό απομάκρυνσης κατά την φωτοδιάσπαση με το τελικό ποσοστό να αγγίζει το 70% για pH 8, 38.4% για pH 7 και 41.1% για pH 6.

Ακολουθώντας ψευδοκινητική πρώτης τάξης από τις εκθετικές συναρτήσεις των παρακάτω διαγραμμάτων (Διάγραμμα 4-25) και τους τύπους (4),(5) προέκυψαν οι χρόνοι ημιζωής και οι ρυθμοί απομάκρυνσης του παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4-15).



Διάγραμμα 4-25:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της BPA στο διάλυμα (υπερκαθαρό νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

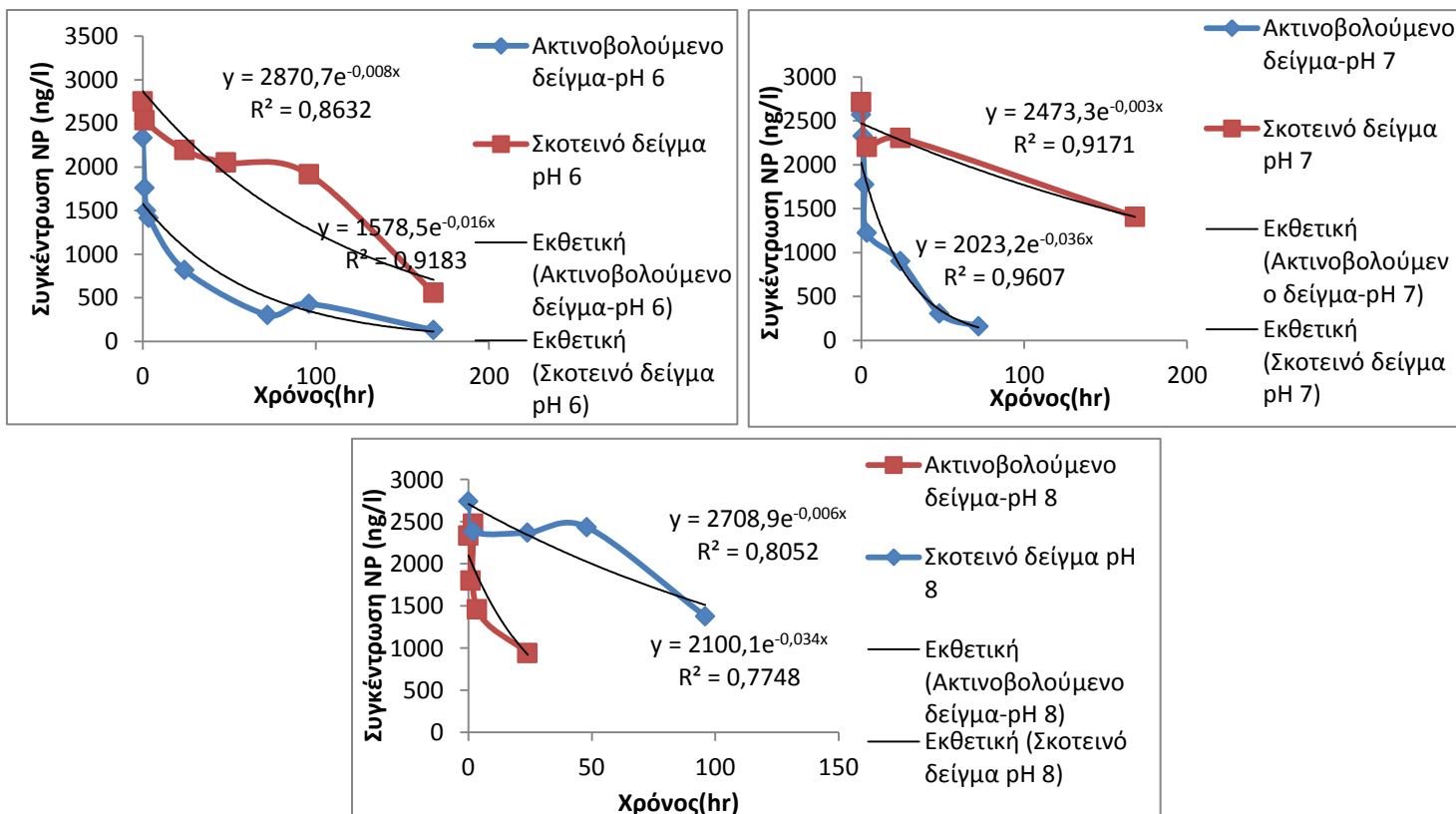
Τα αποτελέσματα διεθνών ερευνών δεν είναι συγκρίσιμα καθότι οι πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν παρουσία καταλύτη, και ο μηχανισμός φωτοδιάσπασης παρουσίας καταλύτη διαφέρει σε σχέση με την άμεση φωτοδιάσπαση η οποία μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ωστόσο και τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δεν δίνουν χρόνους ημιζωής σε επιτεύξιμα επίπεδα.

Πίνακας 4-15:Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της BPA (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

	pH 6	pH 7	pH 8
$k_i(h^{-1})$	0,004	0,002	0,006
$k_D(h^{-1})$	0,003	0,001	0,007
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	0,001	0,002	-0,001
$t_{1/2}(h)$	693,15	462,10	-

4.3.2.3 Εννεϋλοφαινόλη-4-Nonylphenol (NP)

Κατά την έκθεση της NP σε ηλιακό φως παρατηρήθηκε μετά το πέρας της διαδικασίας ένα ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 94.5% για pH 6, 93% για pH 7 και 60% για pH 8. Τα αντίστοιχα δείγματα ελέγχου της υδρόλυσης παρουσίασαν ένα ποσοστό της τάξης των 79.7% για pH 6 και 48% για pH 7 και 8. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι το μεγαλύτερο μέρος της NP υδρολύεται, σε ποσοστό περίπου 50%, για πιο αλκαλικά διαλύματα και 80% για τα όξινα. Ωστόσο παρότι η τελική απομάκρυνση είναι μεγαλύτερη για τιμή pH 6 κατά την πρώτη δειγματοληψία ταχύτερη απομάκρυνση βρέθηκε να έχει το αλκαλικότερο διάλυμα. Παρατηρήθηκε επίσης μια αύξηση της συγκέντρωσης της NP μετά την 48^η ώρα. Από τις εκθετικές συναρτήσεις των παρακάτω διαγραμμάτων (Διάγραμμα 4-26) και τους τύπους (4),(5) προκύπτουν οι ρυθμοί απομάκρυνσης και ο χρόνος ημιζωής της NP για κάθε τιμή pH. Παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα (Πίνακας 4-16) που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4-26:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Πίνακας 4-16: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NP (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

	pH 6	pH 7	pH 8
$k_t(h^{-1})$	0,016	0,036	0,034
$k_D(h^{-1})$	0,008	0,003	0,006
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	0,008	0,033	0,028
$t_{1/2}(h)$	86,64	21,00	24,76

Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH μειώνοντας έτσι και το χρόνο ημιζωής της NP. Η NP είναι αδύναμο οξύ και γι αυτό παρουσιάζεται στα υδατικά διαλύματα σε αποπρωτονιωμένη μορφή (Li et al., 2013). Σύμφωνα με τους Neamtu & Frimmel (2006) σε αλκαλικό διάλυμα οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης είναι σε ψηλότερα επίπεδα απ' ότι σε όξινο περιβάλλον. Λόγω λοιπόν της φύσης της NP φωτοαποδομείται ταχύτερα σε αλκαλικό περιβάλλον.

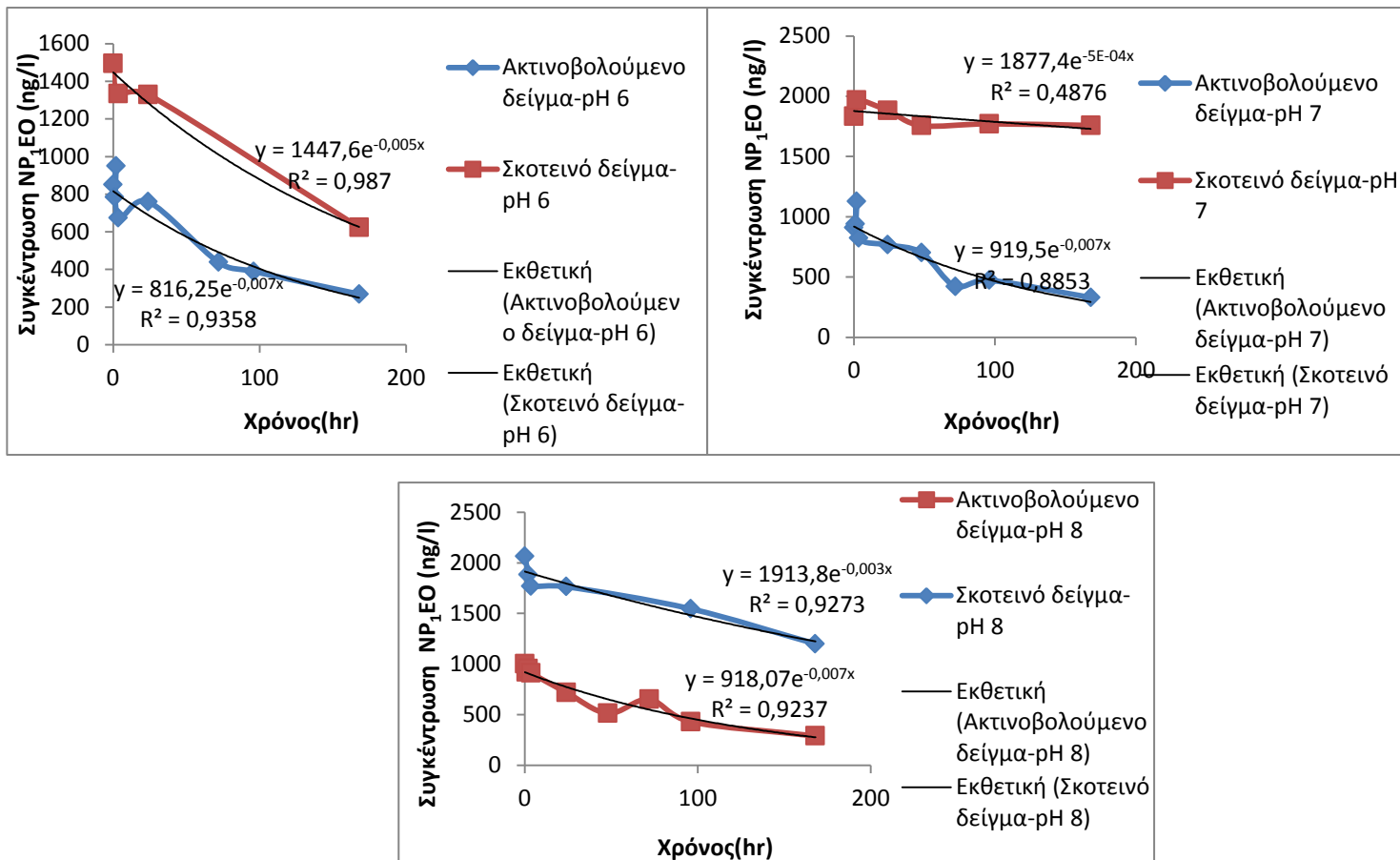
4.3.2.4 Nonylphenol Monoethoxylate (NP₁EO)

Κατά την αύξηση του pH του διαλύματος παρατηρήθηκε αύξηση της συνολικής απομάκρυνσης της NP₁EO η οποία οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό της στην φωτοδιάσπαση τα ουσίας και όχι στην υδρόλυσή της. Τα τελικά ποσοστά απομάκρυνσης για τις τρεις τιμές του pH είναι 68.4%, 63.7% και 71.2%.

Με την αύξηση του pH αυξάνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης και μειώνεται ο χρόνος ημιζωής της ουσίας. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης και οι χρόνοι ημιζωής προκύπτουν από τις ψευδοκινητικές πρώτης τάξης των εκθετικών συναρτήσεων των παρακάτω διαγραμμάτων (Διάγραμμα 4-27) και τους τύπους (4),(5) και αναφέρονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4-17). Ωστόσο, διεθνώς, παρόμοιες έρευνες βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Πίνακας 4-17: Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NP₁EO (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

	pH 6	pH 7	pH 8
$k_t(h^{-1})$	0,007	0,007	0,007
$k_D(h^{-1})$	0,005	0,001	0,003
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	0,002	0,007	0,004
$t_{1/2}(h)$	346,57	106,64	173,29



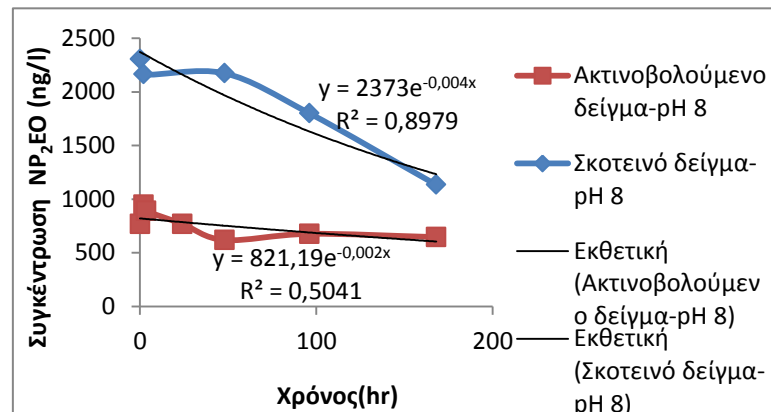
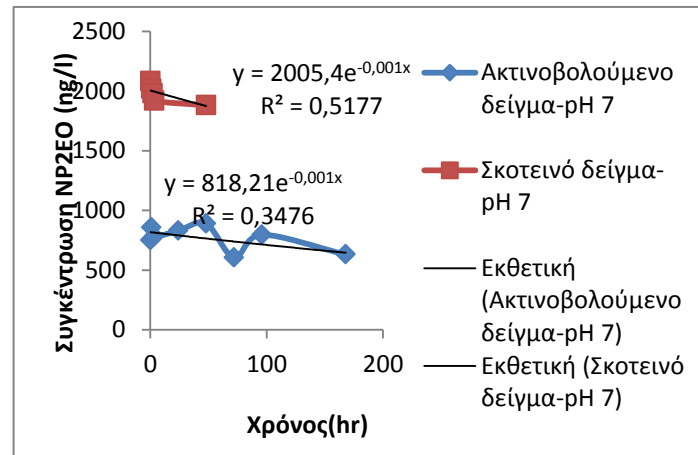
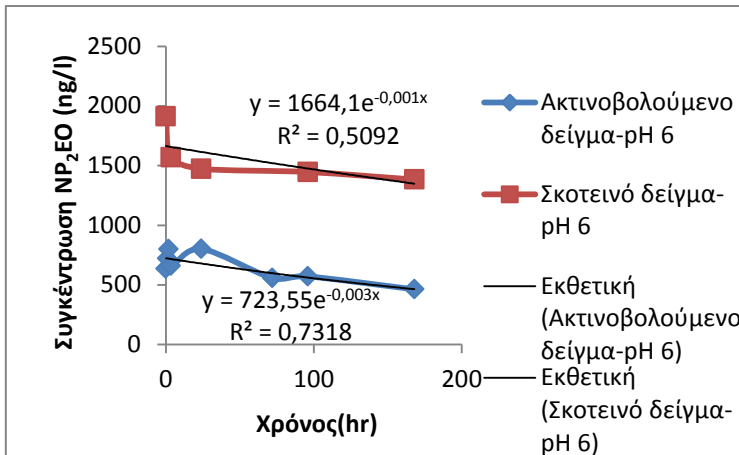
Διάγραμμα 4-27:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP₁EO στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

4.3.2.5 Nonylphenol Diethoxylate (NP₂EO)

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας δεν παρατηρείται απομάκρυνση της NP₂EO σε ποσοστό μεγαλύτερο του 30% για τα ακτινοβολούμενα δείγματα, ενώ στα δείγματα για τα οποία διατηρήθηκε συσκότιση το ποσοστό απομάκρυνσης λόγω υδρόλυσης της ουσίας άγγιξε μόνο το 50% στο διάλυμα με pH 8.

Ακολουθώντας ψευδοκινητική πρώτης τάξης για τις εκθετικές συναρτήσεις των παρακάτω διαγραμμάτων (Διάγραμμα 4-28) και από τους τύπους (4),(5) προκύπτουν οι ρυθμοί απομάκρυνσης, οι χρόνοι ημιζωής δεν είναι σε αξιόλογα μετρήσιμα επίπεδα. Τα αποτελέσματα των παραπάνω αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 4-18) που ακολουθεί. Ωστόσο, διεθνώς, παρόμοιες έρευνες βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Ανάλυση αποτελεσμάτων



Διάγραμμα 4-28:Εκθετική απεικόνιση της συγκέντρωσης της NP₂EO στο διάλυμα (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

Πίνακας 4-18:Ρυθμοί απομάκρυνσης και χρόνοι ημιζωής της NP₂EO (υπερκάθαρο νερό, pH 6, 7, 8, αρχική συγκέντρωση 2000ng/l, ηλιακή ακτινοβολία)

	pH 6	pH 7	pH 8
$k_t(h^{-1})$	0,003	0,0010	0,002
$k_D(h^{-1})$	0,001	0,0005	0,004
$k_{PHOTO}(h^{-1})$	0,003	0,0005	-0,002
$t_{1/2}(h)$	277,26	-	-

Στο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης και οι χρόνοι ημιζωής όπως προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία για το σύνολο των εννέα υπό εξέταση ουσιών.

Πίνακας 4-19: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών φωτοδιάσπασης (h^{-1}) και χρόνων ημιζωής(h) των ουσιών έπειτα από έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία για τιμές pH διαλύματος 6, 7 και 8

		Ρυθμός φωτοδιάσπασης $k (h^{-1})$			Χρόνος ημιζωής $t_{1/2}(h)$		
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8
Φαρμακευτικές ουσίες	DCF	1,00	$9,26 \times 10^{-1}$	$2,19 \times 10^{-1}$	0,69	0,75	3,17
	IBF	-	-	$1,00 \times 10^{-3}$	-	-	-
	NPX	$6,3 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-2}$	$9,00 \times 10^{-2}$	11,00	7,88	7,70
	KFN	1,06	$7,12 \times 10^{-1}$	$6,45 \times 10^{-1}$	0,65	0,97	1,07
Ενδοκρινικοί διαταράκτες	TCS	$7,2 \times 10^{-2}$	$6,85 \times 10^{-1}$	$9,6 \times 10^{-1}$	9,63	1,01	0,72
	BPA	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	-	-	462,10	-
	NP-4	$8,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$	86,64	21,00	24,76
	NP ₁ EO	$2,00 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	346,57	106,64	173,29
	NP ₂ EO	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	-	277,26	-	-

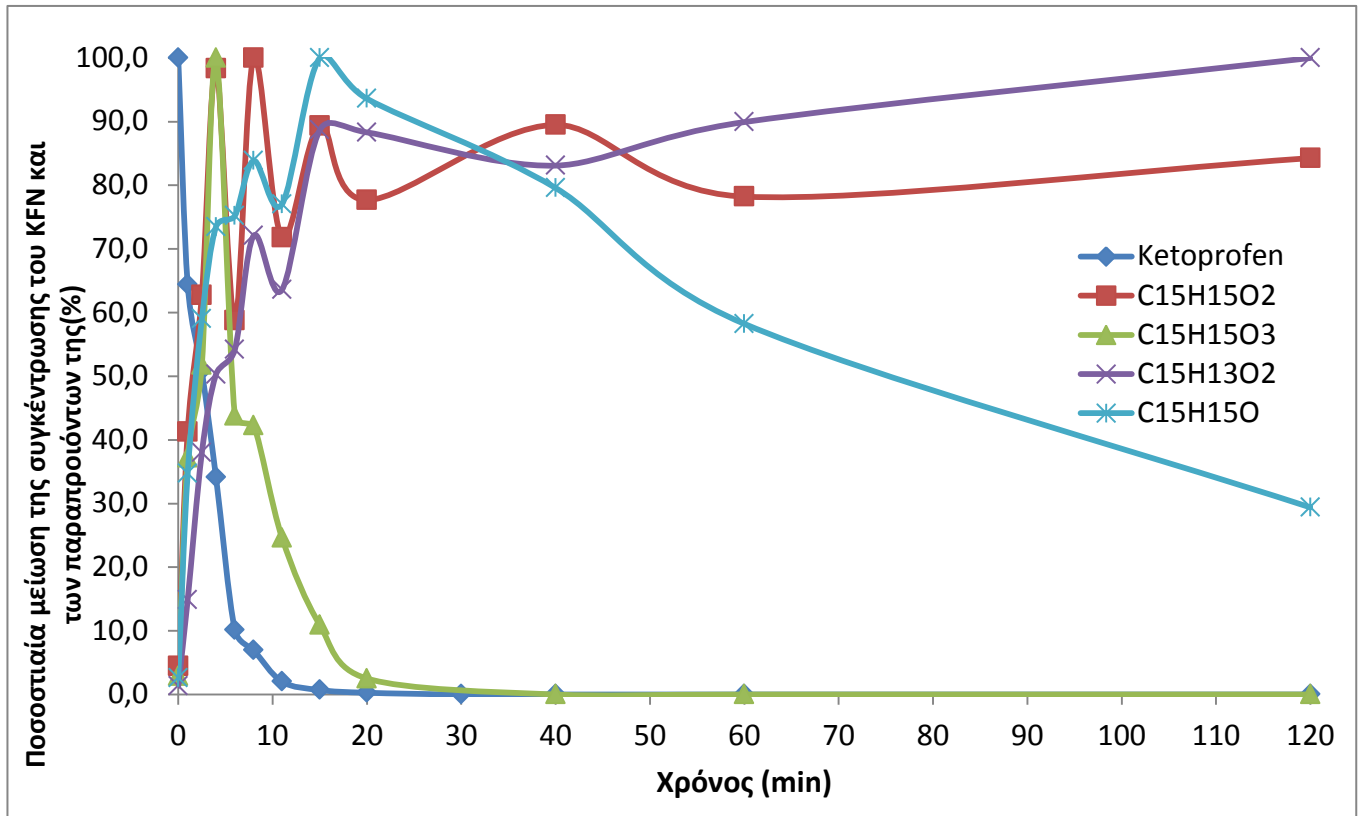
4.4 Ανάλυση αποτελεσμάτων 3^{ου} πειράματος, ενδιάμεσα στάδια φωτοαποδόμησης των φαρμακευτικών ουσιών Diclofenac-Δικλοφαινάκη (DCF) και Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN)

Κατά την πειραματική διαδικασία τα στάδια της οποία περιγράφηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.2 λήφθησαν δείγματα σε διαφορετικούς χρόνους με στόχο την εύρεση των ενδιάμεσων ουσιών που δημιουργούνται κατά την φωτοδιάσπαση των ουσιών DCF και KFN. Οι ουσίες αυτές ταυτοποιήθηκαν στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών στο τμήμα του Χημικού.

4.4.1 Κετοπροφαίνη-Ketoprofen (KFN) και παραπροϊόντα της

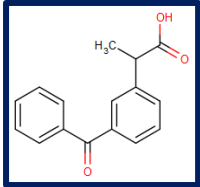
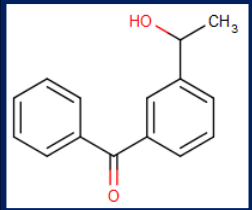
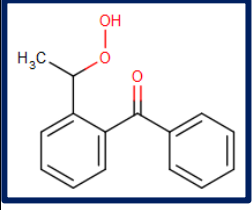
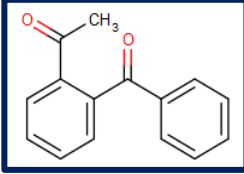
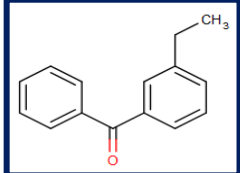
Μετά το πέρας της έκθεσης της KFN σε ηλιακή ακτινοβολία, κατά τον μήνα Ιουνίου του 2014 σε συνθήκες που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 3.2, ανιχνεύτηκαν τα παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης της KFN όπως αυτά αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 4-20) που ακολουθεί. Οι χρόνοι δειγματοληψίας και ο συνολικός χρόνος έκθεσης του δείγματος αναφέρονται αναλυτικά στον πίνακα 3.3 του προηγούμενου κεφαλαίου.

Στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-29) που ακολουθεί απεικονίζονται διαγραμματικά η εξέλιξη των συγκεντρώσεων της KFN και των παραπροϊόντων της, συναρτήσει του χρόνου. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης κατά το πρώτο στάδιο είναι η αποκαρβοξυλίωση του αποπρωτονιωμένου μορίου της κετοπροφαίνης (Borsarelli et al., 2000). Κατά την φωτοδιάσπαση της KFN δημιουργούνται και προπιονικά οξέα. Κατά την πρώτη δειγματοληψία τη χρονική στιγμή μηδέν παρατηρήθηκε ότι η κετοπροφαίνη παρουσιάζει σχεδόν άμεση φωτοδιάσπαση, ανιχνεύτηκαν δηλαδή σε πολύ μικρό ποσοστό και διαφορετικές ουσίες πέραν της KFN. Οι ουσίες αυτές αποτελούν παραπροϊόντα της KFN και αναλυτικά οι ονομασίες τους και οι χημικοί τους τύποι παρουσιάζονται στον πίνακα (Πίνακας 4-20) που ακολουθεί. Κατά την δεύτερη δειγματοληψία μετά το πέρας του ενός λεπτού το ποσοστό της KFN μειώθηκε στα 64,4% ενώ στα προϊόντα το ποσοστό αυξήθηκε για το $C_{15}H_{15}O_2$ στα 41,3%, για το $C_{15}H_{15}O_3$ στα 37,2%, για το $C_{15}H_{13}O_2$ στα 14,9% και για το $C_{15}H_{15}O$ στα 34,7%. Με την πάροδο, δηλαδή του χρόνου παρατηρήθηκε εξελικτικά μια μείωση της KFN μέχρι την οριστική απομάκρυνσής της έπειτα από είκοσι(20) λεπτά και ταυτόχρονα μια αύξηση των υπολοίπων προϊόντων που ανιχνεύτηκαν στο διάλυμα. Το προϊόν με χημικό τύπο $C_{15}H_{15}O_3$ μετά το πέρας των σαράντα (40) λεπτών δεν ανιχνεύτηκε στο διάλυμα, ενώ οι υπόλοιπες ουσίες βρέσκονταν σε μετρήσιμα επίπεδα και μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας. Η εξέλιξη της ποσοστιαίας απομάκρυνσης της KFN και των παραπροϊόντων της περιγράφονται διαγραμματικά στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 4-29). Τα παραπάνω ευρήματα επιβεβαιώνουν την μελέτη των Szabó et al. (2011) σχετικά με τα παραπροϊόντα της KFN σε υδατικό διάλυμα. Το παραπροϊόν με την χημική ονομασία 3-hydroxyethyl benzorphenone εμφανίζεται και στην μελέτη των Bayona et al. (2009).



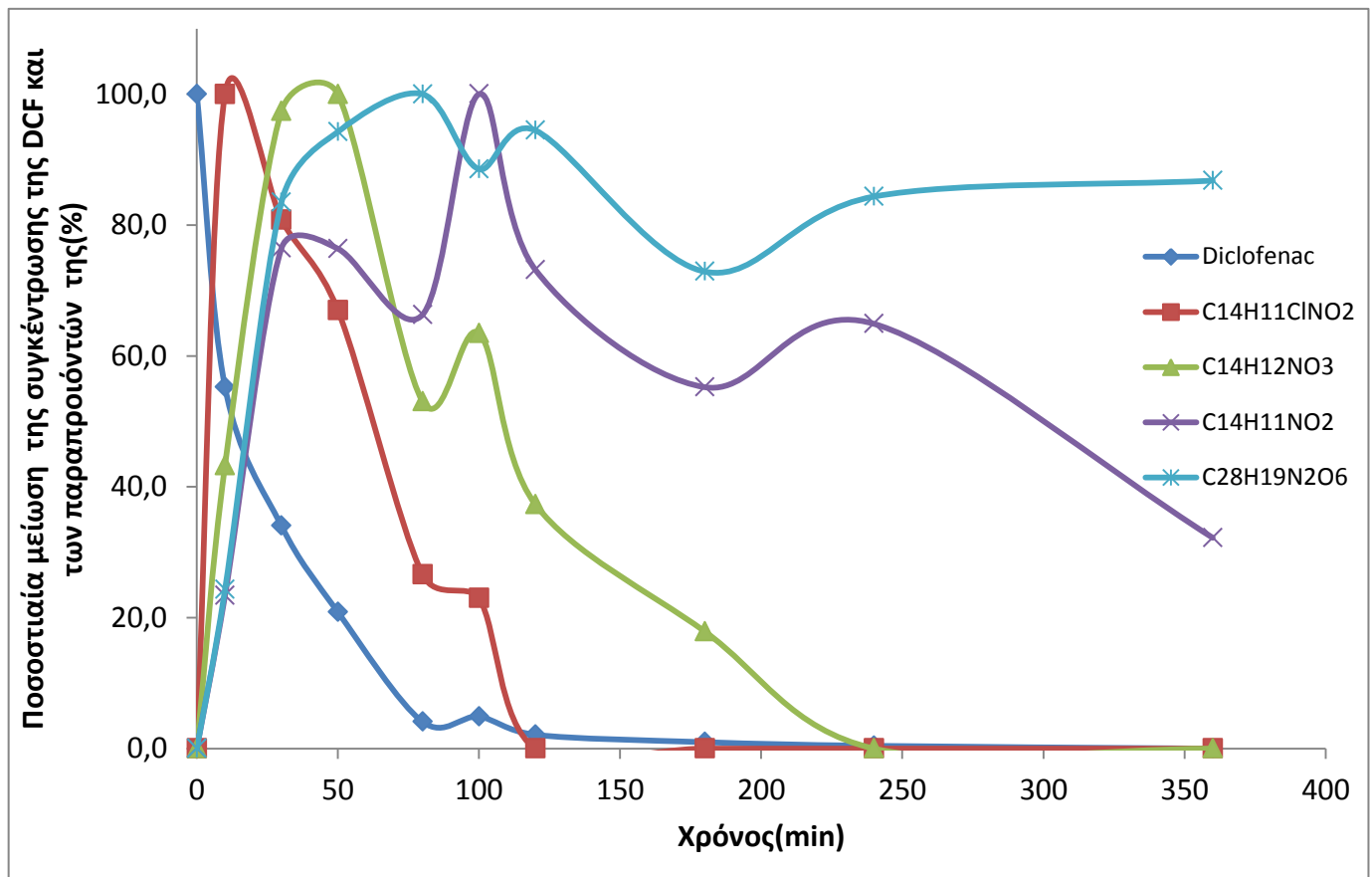
Διάγραμμα 4-29:Εξέλιξη της συγκέντρωσης της KFN και των παραπροϊόντων της (αρχική συγκέντρωση KFN 4mg/l, pH 7.03 διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH₃COONH₄), ηλιακή ακτινοβολία)

Πίνακας 4-20: Παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης KFN

Χημική ονομασία	Χημικός τύπος	m/z	Χρόνος εμφάνισης (min)	Δομή
KFN	C ₁₆ H ₁₅ O ₃	255,102	9,8	
1-(3-benzoylphenyl)ethan-1-ol ή 3-hydroxyethyl benzophenone	C ₁₅ H ₁₅ O ₂	227,107	9,5	
2-(3-phenoxyphenyl)propanoic acid ή 3-hydroperoxy ethyl benzophenone	C ₁₅ H ₁₅ O ₃	243,101	9,7	
1-(2-benzoylphenyl)ethan-1-one ή 3-acetylbenzophenone	C ₁₅ H ₁₃ O ₂	225,091	9,9	
(3-ethylphenyl)(phenyl)methanone ή 3-ethylbenzophenone	C ₁₅ H ₁₅ O	211,111	12,4	

4.4.2 Diclofenac-Δικλοφαινάκη (DCF) και παραπροϊόντα της

Μετά το πέρας της έκθεσης της DCF σε ηλιακή ακτινοβολία, κατά τον μήνα Ιουνίου του 2014 σε συνθήκες που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 3.2, ανιχνεύτηκαν τα παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης της DCF όπως αυτά αναφέρονται στον πίνακα (Πίνακας 4-21) που ακολουθεί. Οι χρόνοι δειγματοληψίας και ο συνολικός χρόνος έκθεσης του δείγματος αναφέρονται αναλυτικά στον πίνακα 3.4. Στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4-30) που ακολουθεί απεικονίζονται διαγραμματικά η εξέλιξη των συγκεντρώσεων της DCF και των παραπροϊόντων της, συναρτήσει του χρόνου.



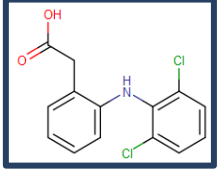
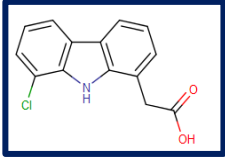
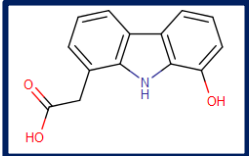
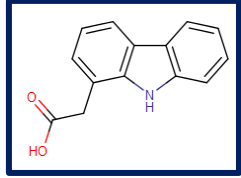
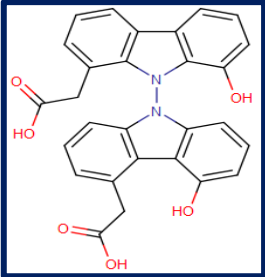
Διάγραμμα 4-30: Εξέλιξη της συγκέντρωσης της DCF και των παραπροϊόντων της (αρχική συγκέντρωση DCF 4mg/l, pH 7.03 διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH₃COONH₄), ηλιακή ακτινοβολία)

Κατά την πρώτη δειγματοληψία έπειτα από 10 λεπτά έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία η παρουσία της DCF μειώθηκε στα 55.3%, το προϊόν με την ονομασία 2-(8-chloro-9H-carbazol-1-yl)acetic acid και χημικό τύπο C₁₄H₁₁ClNO₂ εμφανίζεται σε ποσοστό 100%. Το προϊόν με ονομασία 2-(8-hydroxy-9H-carbazol-1-yl)acetic acid και χημικό τύπο C₁₄H₁₂NO₃ εμφανίζεται σε ποσοστό 43,26%, το 2-(9H-carbazol-1-yl)acetic acid και χημικό τύπο C₁₄H₁₁NO₂ σε ποσοστό 23,41% και το διμερές με ονομασία 2-{9-[4-(carboxymethyl)-5-hydroxy-9H-carbazol-9-yl]-8-hydroxy-9H-carbazol-1-yl}acetic acid και χημικό τύπο C₂₈H₁₉N₂O₆ σε ποσοστό τύπο 24,3%. Κατά την 4^η δειγματοληψία έπειτα από 50 λεπτά η συγκέντρωση της DCF μειώθηκε στο 20,9%. Μειούμενη συγκέντρωση παρουσίασε και το

παραπροϊόν με χημικό τύπο $C_{14}H_{11}ClNO_2$ ενώ παρατηρήθηκε αυξανόμενη συγκέντρωση στα υπόλοιπα παραπροϊόντα. Στο πέρας της διαδικασίας όπως προκύπτει και από το παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 4-30) η DCF και τα δύο πρώτα παραπροϊόντα της διασπώνται ολοκληρωτικά ενώ τα $C_{14}H_{11}NO_2$ και το διμερές $C_{28}H_{19}N_2O_6$ εμφανίζονται σε ποσοστό 32,21% και 86,8% αντίστοιχα.

Τρία από τα τέσσερα προϊόντα φωτοδιάσπασης της δικλοφαινάκης βρέθηκαν και από τους Aguera et al. (2005) και συγκεκριμένα αυτά με χημικό τύπο $C_{14}H_{11}ClNO_2$, $C_{14}H_{12}NO_3$, $C_{28}H_{19}N_2O_6$. Ο κυρίαρχος δρόμος φωτοαποδόμησης της DCF μπορεί να θεωρηθεί σύμφωνα και με τους Aguera et al. (2005) η φωτοκυκλοποίηση της DCF στην αντίστοιχη μονοαλαγονομένη καρβαζόλη, δηλαδή το κυρίαρχο παραπροϊόν της, 2-(8-chloro-9H-carbazol-1-yl)acetic acid με χημικό τύπο $C_{14}H_{11}ClNO_2$. Τα πρωτονιωμένα μόρια της δικλοφαινάκης υφίστανται την απώλεια ενός μορίου CO_2 , η απώλεια αυτή αποτελεί το κλειδί για την κατανόηση τη διαδικασία της δημιουργίας των παραπροϊόντων της. Έχει παρατηρηθεί ότι η αποαλαγονίωση των μορίων της χλωροκαρβαζόλης παίζει ελάχιστο ρόλο στην δημιουργία των παραπροϊόντων της, καθότι τα άτομα του χλωρίου είναι παρόντα σχεδόν σε όλα τα προϊόντα. Η δημιουργία των καρβαζολών έχει μεγάλο ενδιαφέρον κυρίως εξαιτίας της συσχέτισής τους με την φωτοτοξικότητα.

Πίνακας 4-21: Παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης DCF

Χημική ονομασία	Χημικός τύπος	m/z	Χρόνος εμφάνισης (min)	Δομή
Diclofenac	$C_{14}H_{12}Cl_2NO_2$	296,0249	11,6	
2-(8-chloro-9H-carbazol-1-yl)acetic acid	$C_{14}H_{11}ClNO_2$	260,0467	11,2	
2-(8-hydroxy-9H-carbazol-1-yl)acetic acid	$C_{14}H_{12}NO_3$	242,0812	9,2	
2-(9H-carbazol-1-yl)acetic acid	$C_{14}H_{11}NO_2$	226,0859	10,0	
2-{9-[4-(carboxymethyl)-5-hydroxy-9H-carbazol-9-yl]-8-hydroxy-9H-carbazol-1-yl}acetic acid	$C_{28}H_{19}N_2O_6$	479,1232	7,4	

Κεφάλαιο 5^ο

Συμπεράσματα

5. Συμπεράσματα

Βασικός σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της φωτοδιάσπασης στην διάσπαση τεσσάρων φαρμακευτικών ενώσεων, των δικλοφαινάκη(diclofenac(DCF)), ιβουπροφαίνη(ibuprofen(IBF)), ναπροξένη(naproxen(NPX)), κετοπροφαίνη(ketoprofen(KFN)) και πέντε ενδοκρινικών διαταρακτών, των τρικλοζάνη (triclosan(TCS)), δισφαινόλη-A(bisphenol-A(BPA)), εννεύλοφαινόλη-4(nonylphenol-4(NP)) και τις αιθοξυλικές εννεύλοφαινόλες (nonylphenol monoethoxylate(NP₁EO) και nonylphenol diethoxylate (NP₂EO)) κατά την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό.

Τα κυριότερα συμπεράσματα από την εφαρμογή ηλιακής ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό συνοψίζονται παρακάτω:

- Από την πειραματική διαδικασία, η οποία περιγράφηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο **3.2**, προέκυψαν οι ρυθμοί φωτόλυσης και οι χρόνοι ημιζωής για τις υπό εξέταση φαρμακευτικές ουσίες. Η ουσία που παρουσιάζει το μικρότερο χρόνο ημιζωής είναι η κετοπροφαίνη (KFN), με το χρόνο αυτό να βρίσκεται στις 0,25h, δηλαδή 15 λεπτά της ώρας και ο ρυθμός φωτοδιάσπασης αυτής προέκυψε $2,79\text{h}^{-1}$. Για την ουσία DCF ο ρυθμός φωτοδιάσπασης προσδιορίστηκε στις $9,87 \times 10^{-1}\text{h}^{-1}$ και ο χρόνος ημιζωής στις 0,70h. Η αμέσως επόμενη ουσία με το χαμηλότερο χρόνο ημιζωής είναι η ναπροξένη (NPX) με το χρόνο αυτό να έχει βρεθεί στις 15,07h και το ρυθμό φωτοδιάσπασης να κυμαίνεται στα $4,6 \times 10^{-2}\text{h}^{-1}$. Για τις τρεις παραπάνω ουσίες οι ρυθμοί υδρόλυσης των ουσιών βρέθηκαν κατά πολύ μικρότεροι καθιστώντας την φωτοδιάσπαση ως πρωτεύοντα μηχανισμό απομάκρυνσης. Η ιβουπροφαίνη όπως προέκυψε από την πειραματική διαδικασία δεν φωτοδιασπάται, αλλά το ποσοστό απομάκρυνσης της οφείλεται κυρίως στην υδρόλυση της ουσίας. Σε σύγκριση με τους αντίστοιχους χρόνους και ρυθμούς κατά την θερινή περίοδο οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης υπήρξαν μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους αντίστοιχους της χειμερινής περιόδου εκτός από τον ρυθμό φωτοδιάσπασης της DCF, ωστόσο η διαφορά υπήρξε αμελητέα. Υπάρχει άμεση δηλαδή σύνδεση του ρυθμού φωτοδιάσπασης που αναπτύσσεται στο εκάστοτε διάλυμα και στη συνολικά προσπίπτουσα ακτινοβολία.
- Από τους ενδοκρινικούς διαταράκτες οι ουσίες με κυρίαρχο μηχανισμό αποδόμησης την φωτοδιάσπαση βρέθηκαν να είναι η εννεύλοφαινόλη-4 (NP) και η τρικλοζάνη (TCS) με χρόνους ημιζωής 69,31 h, 77,02 h και ρυθμούς απομάκρυνσης $1 \times 10^{-2}\text{h}^{-1}$, $9 \times 10^{-3}\text{h}^{-1}$ αντίστοιχα. Οι ρυθμοί υδρόλυσης αυτών των ουσιών βρέθηκαν κατά πολύ μικρότεροι από τους αντίστοιχους φωτόλυσης, καθιστώντας την υδρόλυση ως δευτερεύοντα μηχανισμό απομάκρυνσης. Για τις ουσίες NP₁EO, NP₂EO δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί ο χρόνος ημιζωής τους αλλά ούτε και ο ρυθμός φωτοδιάσπασής τους, το ποσοστό απομάκρυνσης τους δηλαδή οφειλόταν μόνο στην υδρόλυση των ουσιών. Για την BPA ο ρυθμός φωτοδιάσπασης προέκυψε $1,70 \times 10^{-3}\text{h}^{-1}$ και ο ρυθμός υδρόλυσης σε πολύ χαμηλά επίπεδα, ωστόσο ο χρόνος ημιζωής δεν έδωσε τιμή σε αξιόλογα εφάρμοσιμα επίπεδα. Στους ενδοκρινικούς διαταράκτες οι ρυθμοί

απομάκρυνσης υπήρξαν σχεδόν διπλάσιοι κατά την εαρινή περίοδο, εκτός από την NP για την οποία ο χρόνος ημιζωής πρόεκυψε ταυτόσημος. Συγκεκριμένα η διάσπαση της TCS φαίνεται να επηρεάζεται από το σύνολο της ακτινοβολίας που δέχεται.

- Για τις εξεταζόμενες ουσίες ρυθμίστηκε το pH σε τρεις διαφορετικές τιμές 6, 7 και 8 και ελέγχθηκε το κατά πόσο μεταβλήθηκε ο χρόνος ημιζωής και ο ρυθμός απομάκρυνσης της κάθε ουσίας. Με την αύξηση του pH στις ουσίες KFN και DCF παρατηρήθηκε αύξηση του χρόνου ημιζωής και μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης, όσο δηλαδή η τιμή του pH του διαλύματος απομακρύνεται από την τιμή του pKa της ουσίας τόσο μειώνεται ο ρυθμός φωτοδιάσπασης αυτής και αυξάνεται ο ρυθμός υδρόλυσής της. Αντίθετα ο χρόνος ημιζωής της NPX μειώνεται με την αύξηση της τιμής του pH διαλύματος. Για την IBF δεν παρατηρήθηκε καμιά αλλαγή στο χρόνο ημιζωής της ουσίας με την μεταβολή του pH του διαλύματος.
- Όσον αφορά τους ενδοκρινικούς διαταράκτες η εξέταση της επίδρασης της μεταβολής του pH του διαλύματος φαίνεται να επηρεάζει το ρυθμό φωτοδιάσπασης για τις TCS, NP-4 και NP₁EO. Ο χρόνος ημιζωής μειώνεται με την αύξηση της τιμής του pH διαλύματος τόσο εξαιτίας της μείωσης του ρυθμού υδρόλυσης όσο και εξαιτίας της αύξησης του ρυθμού φωτοδιάσπασης. Για την NP₁EO ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης παρέμεινε σταθερός, ωστόσο ο ρυθμός υδρόλυσης μειώθηκε με την αύξηση του pH του διαλύματος. Για την NP₂EO προέκυψε μετρήσιμος χρόνος ημιζωής μόνο για την τιμή pH 6.
- Τα παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης των DCF και KFN, αναφέρονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.3. Τα παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης της DCF που παρέμειναν στο διάλυμα μέχρι το πέρας της πειραματικής διαδικασίας βρέθηκαν να είναι οι ουσίες με χημικό τύπο C₁₄H₁₁NO₂, C₂₈H₁₉N₂O₆ ενώ εμφανίζονται στο διάλυμα από το 10^ο και 7^ο λεπτό αντίστοιχα. Αντίστοιχα για την KFN στο διάλυμα παρέμειναν οι ουσίες με χημικό τύπο C₁₅H₁₅O₂, C₁₅H₁₃O₂, C₁₅H₁₅O και αντίστοιχους χρόνους εμφάνισης 9.5, 9.9, 12.4 λεπτά. Μάλιστα η C₁₅H₁₅O₂, ήταν από τα πρώτα προϊόντα διάσπασης. Περαιτέρω μελέτες πρέπει να πραγματοποιηθούν για την ανίχνευση της τοξικότητας και την τύχη αυτών στο περιβάλλον, καθώς και τυχόν διαφοροποιήσεις σε περίπτωσης αλλαγής των πειραματικών συνθηκών.

Εν κατακλείδι οι ουσίες DCF, KFN, NPX, TCS και NP φωτοδιασπώνται υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, ωστόσο για τις υπόλοιπες τρεις ουσίες θα ήταν χρήσιμο να γίνουν και επιπλέον μελέτες σχετικά με την μεταβολή του pH του διαλύματος καθώς φαίνονται να επηρεάζονται σε μικρό ποσοστό. Καθίσταται απαραίτητη η ανάγκη για μελλοντική έρευνα για τα παραπροϊόντα τόσο των φωτοδιασπασίμων όσο και των μη φωτοδιασπασίμων ουσιών.

Κεφάλαιο 6^ο

Βιβλιογραφικές αναφορές

6. Βιβλιογραφικές αναφορές

Μεταπτυχιακές εργασίες

Ευταξίας Α., (2013). Διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ενώσεων κατά την εφαρμογή υπεριώδους και ηλιακής ακτινοβολίας σε επεξεργασμένα λύματα και νερά

Ιστοσελίδες

<http://www.speclab.com/compound/c80057.htm>

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1688.html>

[http://gestisen.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/020610.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestisen.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/020610.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)

<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+5359>

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5407257.htm

<http://www.e-rheumatology.gr/scientific-articles/ketoprofaini>

<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+15687-27-1>

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=1302#x27>

<http://www.drugbank.ca/drugs/DB01009>

[http://www.chemnet.com/cas/en/22071-15-4;22161-81-5/\(S\)-\(+\)-ketoprofen.html](http://www.chemnet.com/cas/en/22071-15-4;22161-81-5/(S)-(+)-ketoprofen.html)

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Aguera, A., Perez Estrada, L. A., Ferrer, I., Thurman, E. M., Malato, S., & Fernandez-Alba, A. R. (2005). Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *J. Mass Spectrom.*(40), pp. 908-915.

- Ahel, M., Scully, F. E., Hoigne, J., & Giger, W. (1994). Photochemical Degradation of Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylates in Natural Waters. *Chemosphere*(28), pp. 1361-1368.
- Aranami, K., & Readman, J. W. (2007). Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*(66), pp. 1052–1056.
- Arany, E., Szabó, R. K., Apáti, L., Alapi, T., Ilisz, I., Mazellier, P., et al. (2013). Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination. *Journal of Hazardous Materials*(262), pp. 151– 157.
- Azzouz, A., & Ballesteros, E. (2013). Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant. *Chemosphere*(93), pp. 2046-2054.
- Balch, G., & Metcalfe, C. (2006). Developmental effects in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to nonylphenol ethoxylates and their degradation products. *Chemosphere*(62), pp. 1214-1223.
- Bayona, Matamoros, V., Duhec, A., Albaigés, J., & M., J. (2009). Photodegradation of Carbamazepine, Ibuprofen, Ketoprofen and 17 α -Ethinylestradiol in Fresh and Seawater. *Water Air Soil Pollut*(196), pp. 161–168.
- Birkett, J., & Lester, J. (2003). Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. *CRC Press, Boca Raton, FL*.
- Boreen, A. L., Arnold, W. A., & McNeill, K. (2003). Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquatic Sciences*, pp. 320-341.
- Borsarelli, C. D., Braslavsky, S. E., Sortino, S., Marconi, G., & Monti, S. (2000). Photodecarboxylation of Ketoprofen in Aqueous Solution. A time- resolved Laser-induced Optoacoustic Study. *Photochemistry and Photobiology*, 2(72), pp. 163-171.
- Boyd, G. R., Reemtsma, H., Grimm, D. A., & Mitra, S. (2003). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment*(311), pp. 135–149.
- Bozkurt, H., & Sanin, F. D. (2014). Toxicity of nonylphenol diethoxylate in lab-scale anaerobic digesters. *Chemosphere*(104), pp. 69-75.

- Buser, H.R.; Muller, M.D. (1998). Occurrence and Fate of the of pharmaceutical drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid photodegradation in a Lake. *Swiss Federal Research Station*,.
- Challis, J. K., Hanson, M. L., Friesen, K. J., & Wong, C. S. (2014). A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: defining our current understanding and identifying knowledge gaps. *Environmental*(16), pp. 672-696.
- Chang, C., Fu, Y., Hu, M., Wang, C., Shan, G., & Zhu, L. (2013). Photodegradation of bisphenol A by highly stable palladium-doped dopedmesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-C3N4) under simulated solar light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*(142-143), pp. 553-560.
- Choina, J., Kosslick, H., Fischer, C., Flechsig, G.-U., Frunza, L., & Schulz, A. (2013). Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*(129), pp. 589– 598.
- Croftona, K. M., Paulb, K. B., DeVitoc, M. J., & Hedge, J. M. (2007). Short-term in vivo exposure to the water contaminant triclosan: Evidence for disruption of thyroxine. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 24(2), pp. 194-197.
- Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., et al. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocr Reviews*, 4(30), pp. 293–342.
- Epold, I., Dulova, N., & Trapido, M. (2012). Degradation of diclofenac in aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photolysis. *Environmental Engineering & Ecological Science*.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts Jr, J. N. (1999). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. San Diego: Academic Press.
- Gatidou, G., Thomaidis, N. S., Stasinakis, A. S., & Lekkas, T. D. (2007). Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*(1138), pp. 32-41.
- Gowda, S. (2008). *Revised Environmental Fate Science Chapter for the Triclosan Reregistration Eligibility Decision (RED) Document*. United States Environmental protection agency, Office of prevention, pesticides and toxic substances, Washington,D.C. 20460.

- Haque, M. M., Bahnemann, D., & Muneer, M. (2012). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Mechanisms and Kinetics. In D. T. Puzyn, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention -Environmental and Analytical Update*.
- Hu, X., Sun, Z., Wang, J., An, M., & Duan, S. (2014). Sublethal toxic effects of nonylphenol ethoxylate and nonylphenol to *Moina macrocopa*. *Bull Environ Contam Toxicol*(93), pp. 204-208.
- Huang, B., Li, X., Sun, W., Ren, D., Li, X., Li, X., et al. (2014). Occurrence, removal, and fate of progestogens, androgens, estrogens, and phenols in six sewage treatment plants around Dianchi Lake in China. *Environ Sci Pollut Res*.
- Jacobs, L. E., Fimmen, R. L., Chin, Y.-P., Mash, H. E., & Weavers, L. K. (2011). Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. *water research*, pp. 4449-4458.
- Jiskra, M. (2008). *Fate of the pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment*. ETH university of Switzerland.
- Kar, S., & Roy, K. (2010). First report on interspecies quantitative correlation of ecotoxicity of pharmaceuticals. *Chemosphere*(81), pp. 738-747.
- Katsumata, H., Kawabe, S., Kaneco, S., Suzuki, T., & Ohta, K. (2004). Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*(162), pp. 297-305.
- Kawabata, K., Sugihara, K., Sanoh, S., Kitamura, S., & Ohta, S. (2013). Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment by sunlight and UV-A,-B and -C irradiation. *The journal of toxicological Sciences*(38), pp. 215-223.
- Kim, J., Korshin, G. V., & Velichenko, A. B. (2005). Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. *Water Research*(39), pp. 2527-2534.
- Kim, S., Lee, S., Kim, C., Liu, X., Seo, J., Jung, H., et al. (2014). In vitro and in vivo toxicities of sediment and surface water in an area near major steel industry of Korea: Endocrine disruption, reproduction, or survival effects combined with instrumental analysis. *Science of the Total Environment*(470-471), pp. 1509-1516.
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M. I., Aguera, A., & Fernandez-Alba, A. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g/L}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *water research*(44), pp. 545-554.

- Lester, Y., Mamane, H., & Avisar, D. (2012). Enhanced Removal of Micropollutants from Groundwater, Using pH Modification Coupled with Photolysis. *Water Air Soil Pollut*(223), pp. 1639–1647.
- Li, M.-H. (2013). Acute toxicity of 30 pharmaceutically active compounds to freshwater planarians, *Dugesia japonica*. *Toxicological & Environmental Chemistry*(DOI: 10.1080/02772248.2013.857671).
- Li, Y., Duan, X., Li, X., & Zhang, D. (2013). Photodegradation of nonylphenol by simulated sunlight. *Marine Pollution Bulletin*, 66, pp. 47-52.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.*, 95(3), pp. 735-758.
- Ma, H., Wang, L., Liu, H., Luana, F., & Gao, Y. (2014). Application of a non-aqueous capillary electrophoresis method to the analysis of triclosan in personal care products. *Analytical Methods*, pp. 4723-4728.
- Martín, J., Camacho-Munoz, D., Santos, J., Aparicio, I., & Alonso, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 40-47.
- Martínez, C., Vilarino, S., Fernández, M., Faria, J., Canle L., M., & Santaballa, J. (2013). Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*(142-143), pp. 633-646.
- Mboula, V. M., Hequet, V., Andres, Y., Pastrana-Martinez, L. M., Dona-Rodriguez, J. M., Silva, A. M., et al. (2013). Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light. *water research*(47), pp. 3997-4005.
- Molinari, R., Pirillo, F., Loddo, V., & Palmisano, L. (2006). Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today*(118), pp. 205–213.
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., & Takada, H. (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water research*(40), pp. 3297-3303.
- Nam, S.-W., Jo, B.-I., Yoon, Y., & Zoh, K.-D. (2014). Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. *Chemosphere*(94), pp. 156-165.

- Neamțu, M., & Frimmel, F. H. (2006). Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment*(369), pp. 295-306.
- Neely, W., & Blau, G. (1985). Environmental exposure from chemicals - 2. (CRC Press).
- Osorio, V., Marcé, R., Pérez, S., Ginebreda, A., Cortina, J. L., & Barceló, D. (2012). Occurrence and modeling of pharmaceuticals on a sewage-impacted Mediterranean river and their dynamics under different hydrological conditions. *Science of the Total Environment*(440), pp. 3–13.
- Packer, J. L., Werner, J. J., Latch, D. E., McNeill, K., & Arnold, W. A. (2003). Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen. *Aquatic Sciences*(65), pp. 342–351.
- Poiger, T., Buser, H.-R., & Muller, M. D. (2001). Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: pathway, field measurements, and mathematical modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry*(20), pp. 256–263.
- Pothitou, P., & Voutsas, D. (2008). Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere*(73), pp. 1716-1723.
- Rocha, M. J., Cruzeiro, C., Reis, M., Rocha, E., & Pardal, M. (2013). Determination of seventeen endocrine disruptor compounds and their spatial and seasonal distribution in Ria Formosa Lagoon (Portugal). *Environ Monit Assess*(185), pp. 8215-8226.
- Sabaliunas, D., Webb, S. F., Hauk, A., Jacob, M., & Eckhoff, W. S. (2003). Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK. *Water Research*(37), pp. 3145-3154.
- Salgado, R., Pereira, V., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., et al. (2013). Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*(244–245), pp. 516– 527.
- Sanchez-Prado, L., Llompart, M., Lores, M., Garcia-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*(65), pp. 1338-1347.

- Song, M., Liang, D., Liang, Y., Chen, M., Wang, F., Wang, H., et al. (2014). Assessing developmental toxicity and estrogenic activity of halogenated bisphenol A on zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*(112), pp. 275-281.
- Szabó, R., Megyeri, C., Illés, E., Gajda-Schranz, K., Mazellier, P., & Dombi, A. (2011). Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. *Chemosphere*(84), pp. 1658-1663.
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research and Water Technology*(32), pp. 3245-3260.
- Thermal, B. A. (2012). Bisphenol A Alternatives in Thermal Paper.
- Wijekoon, K. C., Hai, F. I., Kang, J., Price, W. E., Guo, W., Ngo, H. H., et al. (2013). The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. *Bioresource Technology*(144), pp. 247-254.
- Xu, Y., Nguyen, T. V., Reinhard, M., & Gin, K. Y.-H. (2011). Photodegradation kinetics of p-tert-octylphenol, 4-tert-octylphenoxy-acetic acid. *Chemosphere*(85), pp. 790-796.
- Yan, Q., Gao, X., Chen, Y.-P., Peng, X.-Y., Zhang, Y.-X., Gan, X.-M., et al. (2014). Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir Area. *Science of the Total Environment*(470-471), pp. 618-630.
- Yu, Y., Wu, L., & Chang, A. C. (2013). Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*(442), pp. 310-316.
- Zacharakis, A., Chatzisymeon, E., Binas, V., Frontistis, Z., Venieri, D., & Mantzavinos, D. (2013). Solar Photocatalytic Degradation of Bisphenol A on Immobilized ZnO or TiO₂. *International Journal of Photoenergy*.
- Zepp, R. G. (1978). Quantum Yields for Reaction of Pollutants in Dilute Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol*(12), pp. 327-329.
- Zhang, A., & Li, Y. (2014). Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*(493), pp. 307-323.

- Zhang, N., Liu, G., Liu, H., Wang, Y., He, Z., & Wang, G. (2011). Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*(192), pp. 411-418.
- Zhang, Z., Ren, N., Kannan, K., Nan, J., Liu, L., Ma, W., et al. (2014). Occurrence of Endocrine-Disrupting Phenols and Estrogens in Water and Sediment of the Songhua River, Northeastern China. *Arch Environ Contam Toxicol*(66), pp. 361-369.

Κεφάλαιο 7^ο

Παράρτημα

7. Παράρτημα

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται φωτογραφίες που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων.



Εικόνα 7-1: Δοχεία 1ου πειράματος (ταράτσα εργαστηρίου Υγειονομικής τεχνολογίας, 20/1/2014)



Εικόνα 7-2: Αέριος χρωματογράφος Agilent 7890A συζευγμένος με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C (εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, 21/1/2014)



Εικόνα 7-3:Ογκομετρικές φιάλες των 100ml περισυλλογής των δειγμάτων, στήλες ενεργοποίησης, συσκευή κενού, είσοδο αντλίας (εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, 21/1/2014)



Εικόνα 7-4:Αντλία αέρα (εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, 21/1/2014)